

Topographie und elektronische  
Eigenschaften von ultradünnen  
Perowskit-Schichten:  
SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(001) und  
BaTiO<sub>3</sub>/Pt(111)

Dissertation

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

am

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

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Martin Trautmann  
geboren am 08.03.1984 in Halle (Saale)

## **Gutachter:**

1. Herr Prof. Dr. Wolf Widdra  
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
2. Herr Prof. Dr. Dietrich Hesse  
Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle
3. Herr Prof. Dr. Niklas Nilius  
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

**Eröffnung des Promotionsverfahrens:** 18. Februar 2015

**Öffentliche Verteidigung:** 15. Juli 2015

Bring vor, was wahr ist; schreib so, dass es klar ist.  
Und verficht's, bis es mit dir gar ist!

Ludwig Boltzmann





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Vorbetrachtungen</b>	<b>13</b>
2.1	Rastertunnelmikroskopie . . . . .	13
2.2	Rastertunnelspektroskopie . . . . .	18
2.3	Beugung niederenergetischer Elektronen . . . . .	21
2.4	Materialeigenschaften . . . . .	22
2.4.1	Strontiumtitanat(001)-Substrat . . . . .	22
2.4.2	Platin(111)-Substrat . . . . .	24
2.4.3	Bariumtitanat-Schicht . . . . .	25
2.4.4	Strontiumruthenat-Schicht . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Apparativer Aufbau und Probenpräparation</b>	<b>31</b>
3.1	Vakuumapparatur . . . . .	31
3.2	Spitzenpräparation . . . . .	33
3.3	Probenpräparation . . . . .	34
<b>4</b>	<b>SrRuO<sub>3</sub> auf SrTiO<sub>3</sub>(001)</b>	<b>37</b>
4.1	Einleitung . . . . .	37
4.2	Untersuchung der Topographie in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck . . . . .	38
4.3	Präparation der c(2x2)-Rekonstruktion von SrRuO <sub>3</sub> nach Luftexposition . . . . .	47
4.3.1	STM-Untersuchungen nach Luftexposition . . . . .	47
4.3.2	STM-Untersuchungen nach Heizen auf 575 K . . . . .	49
4.3.3	STM-Untersuchungen nach Heizen auf 675 K . . . . .	51
4.4	Chemische Veränderungen von SrRuO <sub>3</sub> durch Heizen im Hochvakuum auf 500 K . . . . .	58
4.4.1	STM-Untersuchungen nach Luftexposition und Heizen auf 575 K . . . . .	58
4.4.2	STM-Untersuchungen nach Heizen auf 675 K . . . . .	59
4.4.3	STM-Untersuchungen nach Heizen auf 825 K . . . . .	61
4.5	Elektronische Struktur von SrRuO <sub>3</sub> . . . . .	64
4.6	Terminierung von SrRuO <sub>3</sub> . . . . .	70
<b>5</b>	<b>BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(111)</b>	<b>75</b>
5.1	BaTiO <sub>3</sub> (111)-Inseln . . . . .	76
5.2	Kepler-Approximant . . . . .	87
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>101</b>



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schema des Tunnelvorgangs im STM . . . . .	15
2.2	Schema des Signalverlaufs im STM und Geometrie des Tunnelkontaktes . . . . .	17
2.3	Schematischer Aufbau eines LEED-Systems . . . . .	21
2.4	SrTiO <sub>3</sub> (001)-Oberfläche . . . . .	23
2.5	Pt(001)-Oberfläche mit Schnitt entlang der (111)-Ebene . . . . .	24
2.6	BaTiO <sub>3</sub> (111)-Oberfläche . . . . .	26
2.7	SrRuO <sub>3</sub> (001)-Oberfläche . . . . .	27
2.8	SrRuO <sub>3</sub> -Einheitszelle mit geometrischer Verzerrung der RuO <sub>6</sub> -Oktaeder . . . . .	28
2.9	Ausrichtungen von SrRuO <sub>3</sub> auf SrTiO <sub>3</sub> (001) . . . . .	29
3.1	Schematischer Aufbau der UHV-Apparatur . . . . .	32
3.2	AFM-Aufnahmen der SrRuO <sub>3</sub> -Proben . . . . .	35
3.3	RHEED-Oszillationen des SrRuO <sub>3</sub> -Aufdampfprozesses . . . . .	36
4.1	LEED-Aufnahme von 40 nm SrRuO <sub>3</sub> auf SrTiO <sub>3</sub> (001) nach Transport im Vakuumkoffer	39
4.2	STM-Messungen der SrRuO <sub>3</sub> -Oberfläche in Abhängigkeit von Heiztemperatur und Sauerstoffpartialdruck (200x200 nm <sup>2</sup> ) . . . . .	41
4.3	Oberflächenanteil der Fehlstelleninseln in SrRuO <sub>3</sub> . . . . .	43
4.4	STM-Messungen der SrRuO <sub>3</sub> -Oberfläche in Abhängigkeit von Heiztemperatur und Sauerstoffpartialdruck (50x50 nm <sup>2</sup> ) . . . . .	45
4.5	STM-Messungen der SrRuO <sub>3</sub> -Oberfläche in Abhängigkeit von Heiztemperatur und Sauerstoffpartialdruck (20x20 nm <sup>2</sup> ) . . . . .	46
4.6	LEED-Aufnahme von 40 nm SrRuO <sub>3</sub> auf SrTiO <sub>3</sub> nach Lufttransfer . . . . .	47
4.7	STM-Messung der SrRuO <sub>3</sub> -Oberfläche nach Lufttransfer . . . . .	48
4.8	STM-Messung der SrRuO <sub>3</sub> -Oberfläche nach Heizen auf 575 K (500x500 nm <sup>2</sup> ) . . . . .	49
4.9	STM-Messung der SrRuO <sub>3</sub> -Oberfläche nach Heizen auf 575 K (Detailaufnahmen) . . . . .	50
4.10	STM-Messung der SrRuO <sub>3</sub> -Oberfläche nach Heizen auf 675 K (200x200 nm <sup>2</sup> ) . . . . .	51
4.11	STM-Messung der SrRuO <sub>3</sub> -Oberfläche nach Heizen auf 675 K (Detailaufnahmen) . . . . .	53
4.12	Detailaufnahme und Linienprofile der Oberflächenrekonstruktion von SrRuO <sub>3</sub> . . . . .	55
4.13	Detailaufnahmen der SrRuO <sub>3</sub> Dimer-Ketten . . . . .	56
4.14	c(2x2)- und (1x1)-Strukturen der SrRuO <sub>3</sub> -Oberfläche . . . . .	57
4.15	LEED- und STM-Messung der hochvakuumgeheizten SrRuO <sub>3</sub> -Oberfläche nach Heizen auf 675 K . . . . .	59
4.16	STM-Messung der hochvakuumgeheizten SrRuO <sub>3</sub> -Oberfläche nach Heizen auf 675 K (Detailaufnahmen) . . . . .	60
4.17	STM-Messung der hochvakuumgeheizten SrRuO <sub>3</sub> -Oberfläche nach Heizen auf 825 K (500x500 nm <sup>2</sup> ) . . . . .	62
4.18	STM-Messung der hochvakuumgeheizten SrRuO <sub>3</sub> -Oberfläche nach Heizen auf 825 K (Detailaufnahmen) . . . . .	63

4.19	dl/dU-Spektren der unbesetzten elektronischen Zustände von SrRuO <sub>3</sub> . . . . .	65
4.20	dl/dU-Spektren der besetzten elektronischen Zustände von SrRuO <sub>3</sub> . . . . .	67
4.21	Zustandsdichte von SrRuO <sub>3</sub> nahe des Fermi-Niveaus . . . . .	68
4.22	Schematische Darstellung des Desorptionsprozesses von SrRuO <sub>3</sub> . . . . .	73
5.1	LEED- und STM-Messung der ultradünnen BaTiO <sub>3</sub> -Schicht auf Pt(111) . . . . .	76
5.2	dl/dU-Karten der ultradünnen BaTiO <sub>3</sub> -Schicht auf Pt(111) . . . . .	78
5.3	Zustandsdichte von BaTiO <sub>3</sub> nahe des Fermi-Niveaus . . . . .	79
5.4	dl/dU-Spektren der unbesetzten und besetzten elektronischen Zustände von BaTiO <sub>3</sub> . . . . .	82
5.5	STM-Messungen verschiedener BaTiO <sub>3</sub> (111)-Inseln . . . . .	84
5.6	Topographie und dl/dU-Karten einer BaTiO <sub>3</sub> (111)-Insel . . . . .	85
5.7	STM-Messung und FFT-Bild der BaTiO <sub>3</sub> -(3 <sup>2</sup> .4.3.4)-Rekonstruktion auf Pt(111) . . . . .	87
5.8	Detailaufnahme BaTiO <sub>3</sub> -(3 <sup>2</sup> .4.3.4)-Rekonstruktion auf Pt(111) . . . . .	88
5.9	LEED-Analyse der BaTiO <sub>3</sub> -(3 <sup>2</sup> .4.3.4)-Rekonstruktion auf Pt(111) . . . . .	91
5.10	LEED-Messung und -Simulation der BaTiO <sub>3</sub> -(3 <sup>2</sup> .4.3.4)-Rekonstruktion auf Pt(111) . . . . .	92
5.11	Schema des Wachstums der BaTiO <sub>3</sub> -(3 <sup>2</sup> .4.3.4)-Rekonstruktion auf Pt(111) . . . . .	96
5.12	Zustandsdichte der BaTiO <sub>3</sub> -(3 <sup>2</sup> .4.3.4)-Rekonstruktion nahe des Fermi-Niveaus . . . . .	97
5.13	dl/dU-Spektren der unbesetzten und besetzten elektronischen Zustände der BaTiO <sub>3</sub> -(3 <sup>2</sup> .4.3.4)-Rekonstruktion . . . . .	99
5.14	Vergleich der elektronischen Zustandsdichte der BaTiO <sub>3</sub> -(3 <sup>2</sup> .4.3.4)-Rekonstruktion mit den BaTiO <sub>3</sub> (111)-Inseln und den ungeordneten Bereichen B und C aus Kapitel 5.1. . . . .	100

# 1 Einleitung

Im Laufe der letzten Jahrzehnte hat die Nanotechnologie auf vielen Ebenen des täglichen Lebens Einzug gehalten. Nanopartikel sind in der Medizin als Kontrastmittel im Einsatz, Nanobeschichtungen halten durch den Lotuseffekt die Oberflächen von Kleidungsstücken oder Autos sauber und moderne Prozessoren nutzen Nanotransistoren zur Erhöhung der Speicherkapazität. Vor gerade einmal 55 Jahren war es Richard Feynman, der in seinem Vortrag 'There's plenty of room at the bottom' diese zunehmende Miniaturisierung voraussagte, bevor Norio Taniguchi 1974 erstmals den Begriff 'Nanotechnologie' prägte [1, 2]. Die Vorsilbe 'nano' bezeichnet dabei als Längenangabe den milliardsten Teil eines Meters. So klein ein Nanometer auch sein mag, so groß ist seine Bedeutung in der heutigen Welt.

Während Mikrostrukturen gut mit optischen Mikroskopen untersucht werden können, sind bedingt durch den Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts Grenzen für die Auflösung gesetzt. So können kleine Strukturen von wenigen Nanometern nicht mehr auf diesem Wege abgebildet werden. Im Zuge der immer kleiner werdenden Abstände wurde deshalb der Bedarf nach einer neuen physikalischen Methode geschaffen, um Oberflächen auf dieser Längenskala zu untersuchen. Ermöglicht wurde dies 1982 durch Binnig und Rohrer mit der Erfindung des Rastertunnelmikroskops [3]. Seit der Etablierung der Rastertunnelmikroskopie hat sich der Wissenschaft ein völlig neues Feld erschlossen: Die Abbildung atomarer Oberflächen im Realraum. Durch die herausragende Oberflächensensitivität können selbst ultradünne Schichten im Submonolagenbereich gezielt untersucht werden. Zusammen mit Strukturinformationen aus dem reziproken Raum durch die Beugung niederenergetischer Elektronen wird ein weitreichendes Verständnis der Topographie und strukturellen Ordnung von Oberflächen ermöglicht. Mit den Informationen aus der Rastertunnelspektroskopie wird außerdem ein Zugang zur lokalen elektronischen Struktur der Oberflächen gefunden.

Diese drei Untersuchungsmethoden bilden eine starke Verbindung, um eine detaillierte Analyse von Oberflächen durchzuführen. Bei der Untersuchung von Proben ist bedingt durch die Fortschritte bei der Präparation ultradünner Schichtsysteme insbesondere die Charakterisierung der Oberflächen von entscheidender Bedeutung. Bei Schichten mit wenigen Nanometern Dicke ist es nicht mehr das Volumen, sondern maßgeblich die Oberfläche, welche die physikalischen und chemischen Eigenschaften bestimmt. Diese können sich stark von denen des Festkörpers unterscheiden. Ausschlaggebend dafür ist neben der Kopplung zwischen Schicht und Substrat der Symmetriebruch an der Oberfläche. So kann es dort beispielsweise zu drastischen Verschiebungen von Phasenübergangstemperaturen kommen, wodurch ferromagnetische und ferroelektrische oder auch antiferromagnetische Eigenschaf-

ten in einem neuen Temperaturbereich auftreten. Doch es können nicht nur bestehende Merkmale verändert werden, auch die Ausbildung gänzlich neuer Eigenschaften ist möglich. Insbesondere an Grenzflächen kann man dies durch die Kopplung verschiedener Systeme ausnutzen. Dies führt zum Auftreten von Multiferroika. Dabei handelt es sich um Materialien, bei denen zwei oder mehr ferroische Ordnungselemente (Ferromagnetismus, Ferroelektrizität, Ferroelastizität und Ferrotoroidizität) gleichzeitig vorliegen [4, 5]. Von besonderer Bedeutung ist dabei der magnetoelektrische Effekt, welcher die Wechselwirkung von ferroelektrischen und ferromagnetischen Werkstoffen bezeichnet [6, 7]. Durch multiferroische Kopplung sind Speichersysteme möglich, bei denen die Magnetisierung durch ein elektrisches Feld umgeschaltet werden kann [8].

Insbesondere oxidische Materialien sind dabei von großem Interesse, da sie ein weites Spektrum an Eigenschaften aufweisen und gut miteinander kombinierbar sind, wodurch sie in einer Vielzahl von elektronischen Bauelementen zum Einsatz kommen [9]. Die gezielte Beeinflussung dieser Eigenschaften ist essentiell für die Weiterentwicklung ferroelektrischer Speicherelemente. Aus diesem Grund stehen oxidische Werkstoffe im Zentrum des Sonderforschungsbereichs 762 zur Funktionalität oxidischer Grenzflächen [10]. Das Ziel der wissenschaftlichen Arbeiten ist es, die durch Grenzflächen induzierten Funktionalitäten der oxidischen Heterostrukturen zu verstehen und unter anwendungsorientierten Gesichtspunkten zu bewerten. Dabei kommen vor allem Materialien mit Perowskitstruktur zum Einsatz. Für ein einfaches ferroelektrisches Speicherelement kann beispielsweise ein Schichtsystem aus zwei dünnen  $\text{SrRuO}_3$ -Elektroden mit ferroelektrischem  $\text{BaTiO}_3$  auf dem Substrat  $\text{SrTiO}_3$  aufgewachsen werden [11]. Diese Nanokondensatoren erreichen dabei Abmessungen von nur wenigen Nanometern Dicke [12]. Dabei ist durch die ferromagnetischen Eigenschaften von  $\text{SrRuO}_3$  unterhalb von  $T_C$  auch eine multiferroische Kopplung möglich.

Mit der vorliegenden Arbeit soll deshalb ein Beitrag zum näheren Verständnis des Systems  $\text{SrRuO}_3$  auf  $\text{SrTiO}_3(001)$  sowie ultradünner  $\text{BaTiO}_3$ -Schichten auf  $\text{Pt}(111)$  geleistet werden. Bisher existiert keine umfassende Charakterisierung dieser Systeme im Hinblick auf strukturelle und elektronische Eigenschaften.

Im ersten Teil der Arbeit soll eine ausführliche Untersuchung von 40 nm dicken  $\text{SrRuO}_3$ -Schichten auf  $\text{SrTiO}_3(001)$  erfolgen. Beim Substrat  $\text{SrTiO}_3$  handelt es sich um ein kostengünstiges Material, welches eine geringe Gitterfehlpassung von nur 0,64% zu  $\text{SrRuO}_3$  ausweist.  $\text{SrRuO}_3$  besitzt unterhalb von 165 K ferromagnetische Eigenschaften und zeichnet sich vor allem durch seine hervorragende elektrische Leitfähigkeit aus. Deswegen wird es häufig als Elektrodenmaterial zur Kontaktierung anderer Materialien mit Perowskitstruktur eingesetzt [13–15]. Zudem ist dieses System hochinteressant, da theoretische Untersuchungen die Ausbildung eines spinpolarisierten zweidimensionalen Elektronengases an der Grenzfläche zwischen  $\text{SrTiO}_3$  und  $\text{SrRuO}_3$  gezeigt haben [16]. Auch eine magnetoelektrische Kopplung wird für diese Heterostrukturen vorhergesagt [17]. Die zusammenfassende Betrachtung eines Review-Artikels aus dem Jahr 2012 kommt deshalb zu dem Schluss, dass „trotz allem was bisher herausgefunden wurde, noch kein umfassendes Verständnis von  $\text{SrRuO}_3$  erlangt wurde und weitere Herausforderungen bestehen“ [18].

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit werden ultradünne  $\text{BaTiO}_3$ -Schichten auf  $\text{Pt}(111)$  untersucht.

Auch für diese Metall-Oxid-Grenzflächen werden hervorragende Eigenschaften, wie beispielsweise eine erhöhte Ferroelektrizität an der Grenzfläche, vorhergesagt [19]. Da  $\text{BaTiO}_3$  bei Raumtemperatur ferroelektrisch ist, eignet es sich für eine Vielzahl von Anwendungen von nicht flüchtigen Speicherelementen (FERAM) über multiferroische Tunnelübergänge bis hin zum mechanischen Schreiben von Polarisierungen auf Nanoebene [20, 21]. Darüber hinaus konnte unter bestimmten Präparationsbedingungen die Ausbildung eines oxidischen Quasikristalls nachgewiesen werden [22]. Anhand einer detaillierten Untersuchung von  $\text{BaTiO}_3(111)$ -Inseln und einer dem Quasikristall ähnlichen periodischen Approximantenstruktur kann ein tieferer Einblick erlangt werden, welcher zum Verständnis des Wachstums und der elektronischen Eigenschaften dieser Strukturen beiträgt.





## 2 Theoretische Vorbetrachtungen

Im Rahmen des folgenden Kapitels werden die zur Durchführung der Messungen angewandten experimentellen Methoden sowie die verwendeten Probenmaterialien näher erläutert. Dies soll zum Verständnis der physikalischen Techniken beitragen und die besonderen Eigenschaften der Schichtsysteme darlegen. Zunächst werden die Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie beschrieben. Sie stellen die wichtigsten in dieser Arbeit angewandten physikalischen Untersuchungsmethoden dar. Des Weiteren wird kurz auf die Elektronenbeugung mittels LEED eingegangen, bevor die verwendeten Substrate ( $\text{SrTiO}_3(001)$  und  $\text{Pt}(111)$ ) sowie die Materialien der dünnen Schichten ( $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{SrRuO}_3$ ) besprochen werden.

Zur besseren Vergleichbarkeit werden physikalische Einheiten aus den Literaturquellen in die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Einheiten umgerechnet. Der Übersichtlichkeit halber wird dabei auf ganze Zahlen gerundet. Dies ist insbesondere bei der Umrechnung von Grad Celsius in Kelvin und von Torr in mbar der Fall.

### 2.1 Rastertunnelmikroskopie

Obwohl die theoretischen Grundlagen des Rastertunnelmikroskops (STM) schon durch die Anfänge der Quantenphysik gelegt wurden, wurde die praktische Nutzung lange Zeit nicht für möglich gehalten. Erst durch Binnig und Rohrer konnte vor gut 30 Jahren der erste Nachweis für die Anwendung des STM zur Abbildung atomar aufgelöster Oberflächen im Realraum erbracht werden [3]. Die kurz darauf folgende Verleihung des Nobelpreises im Jahr 1986 hat dazu beitragen, das STM als eine grundlegende Technik der Oberflächenphysik weltweit zu etablieren. So ist es aus der heutigen Wissenschaftslandschaft nicht mehr wegzudenken und ein essentieller Bestandteil oberflächenphysikalischer Untersuchungen. Im folgenden Abschnitt sollen die Messmethodik und die physikalischen Grundlagen, insbesondere der Tunneleffekt, näher erläutert werden.

In der Betrachtungsweise der klassischen Physik kann ein Strom zwischen zwei Elektroden unterschiedlicher Spannung nur fließen, wenn der Stromkreis geschlossen ist. Diese Aussage ist gültig im Rahmen einer makroskopischen Betrachtung, bedarf allerdings einer Modifikation durch die Quantentheorie, wenn der Abstand zwischen den Elektroden nur wenige Zehntel Nanometer beträgt. Für

diese geringen Abstände muss der Tunneleffekt berücksichtigt werden. Dieser beschreibt die Wahrscheinlichkeit mit der ein Teilchen, wie zum Beispiel ein Elektron, eine Potentialbarriere endlicher Höhe überwinden kann, obwohl die Energie des Teilchens geringer ist als die Höhe der Barriere. Dieser quantenmechanische Vorgang wird als 'tunneln' bezeichnet und bildet die Grundlage des Bildgebungsprozesses im STM. Für das vereinfachte Beispiel einer rechteckigen Potentialbarriere erhält man die Tunnelwahrscheinlichkeiten aus der Lösung der stationären Schrödingergleichung

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(z) - E \right] \psi(z) = 0. \quad (2.1)$$

Die z-Achse verläuft dabei senkrecht zur Probenoberfläche in Richtung der Tunnelspitze. Für den in der klassischen Physik verbotenen Bereich mit  $U_0 > E$  ergibt sich die Lösung der Wellenfunktion des Elektrons aus

$$\psi(z) = \psi(0)e^{-kz} \quad \text{und} \quad k = \sqrt{2m(U_0 - E)/\hbar^2}, \quad (2.2)$$

mit  $U_0$  : Höhe der Potentialbarriere,  
 $m$  : Elektronenmasse,  
 $E$  : kinetische Energie der Elektronen,

wobei  $k$  die Abklingkonstante der exponentiellen Abschwächung der Wellenfunktion innerhalb der Potentialbarriere ist. Die Transmissionswahrscheinlichkeit durch die Tunnelbarriere kann mit

$$P = \left[ 1 + \frac{\sinh^2(kd)}{4\frac{E}{U_0}\left(1 - \frac{E}{U_0}\right)} \right]^{-1} \quad (2.3)$$

beschrieben werden. Dabei ist die Länge  $z$  durch die Dicke der Tunnelbarriere  $d$  gegeben.

In Abb. 2.1 wird der Tunnelprozess im STM anhand der Wellenfunktionen der Elektronen veranschaulicht. Dabei treffen Elektronen aus der Probe (I) auf die Barriere (II), in welcher ein exponentielles Abklingen der Wellenfunktion erfolgt. In Abhängigkeit von der Höhe und der Dicke der Potentialbarriere kann ein Teil der Elektronen diese durchdringen, was durch die Wellenfunktion im Bereich der Spitze (III) dargestellt ist. Der gleiche Prozess läuft auch in die entgegengesetzte Richtung ab. Um einen Stromfluss zwischen den Elektroden zu messen, muss zusätzlich eine Spannung zwischen diesen angelegt werden. In Abb. 2.1 liegt die Probe auf negativer Spannung, wodurch ein Stromfluss von der Probe zur Spitze erfolgt. Dabei können elektronische Zustände der Probe mit Energien  $E_F - eU < E < E_F$  in die Spitze tunneln.  $\phi_P$  bezeichnet die Austrittsarbeit der Probe. Diese gibt die Energie an, die benötigt wird, um ein Elektron über das Vakuumniveau zu heben. Analog verhält es sich mit der Austrittsarbeit der Spitze  $\phi_S$ . Die Tunnelbarriere entspricht in erster Näherung einem Trapez mit der Barrierenhöhe  $\phi_B = \frac{\phi_P + \phi_S}{2}$ . Diese Barriere wird durch die Bildpotentiale der Oberflächen an den Rändern abgerundet sowie durch das inhomogene Feld der Tunnelspitze energetisch abgesenkt. Aufgrund dieser Verzerrung ergibt sich eine verminderte effektive Barrierenhöhe  $\phi_B$  zwischen den Elektroden.

Dieser Prozess des Tunnelns von Elektronen zwischen zwei Elektroden durch eine Vakuumbarriere wurde schon 1963 durch Simmons theoretisch beschrieben [23]. Für den Fall einer sehr kleinen Tunnelspannung lässt sich die Tunnelstromdichte näherungsweise durch

$$J = \frac{e^2 \sqrt{2m\phi_B} U}{h^2 d} \cdot \exp\left(\frac{-2d\sqrt{2m\phi_B}}{\hbar}\right) \quad (2.4)$$

beschreiben. Dabei werden zwei wichtige Zusammenhänge deutlich, welche entscheidend für die Bildgebung im STM sind. Zum Einen zeigt sich ein ohmscher Zusammenhang zwischen Strom und Spannung, da eine lineare Abhängigkeit zwischen diesen beiden Größen vorliegt. Zum Anderen ist durch diese Gleichung die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand zwischen Spitze und Probe ersichtlich. Unter der Annahme einer typischen Barrierenhöhe für Metalle von  $\phi_B \approx 5\text{eV}$  ergibt sich im Exponenten ein Vorfaktor von rund  $2,3 \text{ \AA}^{-1}$ . Daraus folgt, dass eine Änderung des Abstands um  $1 \text{ \AA}$  eine Stromänderung um eine Größenordnung bewirkt [24]. Dies verdeutlicht die extreme Oberflächenempfindlichkeit der STM-Spitze, welche Höhenunterschiede im Picometerbereich auflösen kann. Um den Abstand zwischen Probe und Spitze auf  $0,01 \text{ \AA}$  konstant zu halten, muss gewährleistet sein, dass der Tunnelstrom mit einer Genauigkeit von  $2 \%$  stabilisiert wird.

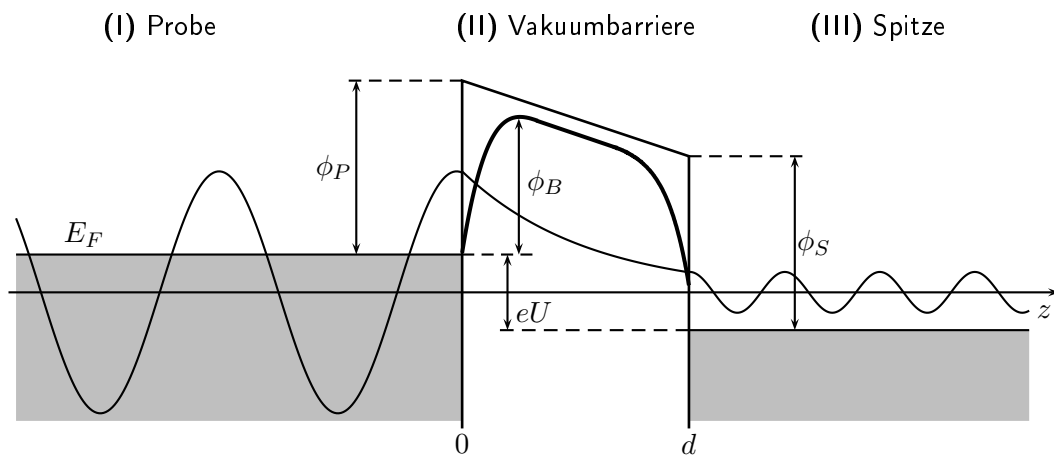


Abbildung 2.1: Schema des Tunnelvorgangs im STM nach Oura et al. [25] bei der Tunnelspannung  $U$  durch eine Barriere der Dicke  $d$ . Die besetzten Zustände bis zum Fermi-Niveau  $E_F$  sind grau dargestellt. Die Austrittsarbeiten von Probe  $\phi_P$  und Spitze  $\phi_S$  sowie der Verlauf der effektiven Barrierenhöhe  $\phi_B$  sind markiert.

Eine weiterführende Berechnung des Tunnelstroms kann ausgehend von Bardeens Überlegungen durchgeführt werden [26]. Statt die Schrödingergleichung des kombinierten Systems aus Probe und Spitze zu lösen, wird dabei der Ansatz zweier unabhängiger Wellenfunktionen verfolgt. Die aus der Schrödingergleichung erhaltenen Zustände der beiden separaten Systeme werden mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie kombiniert. Somit kann der Tunnelstrom aus den überlappenden Wellenfunktionen von Spitze und Probe berechnet werden.

Über ein Oberflächenintegral innerhalb der Vakuumbarriere erhält man das Tunnelmatrixelement

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\mathbf{S} (\psi_\mu^* \nabla \psi_\nu - \psi_\nu \nabla \psi_\mu^*), \quad (2.5)$$

welches die Eigenzustände von Probe ( $\psi_\nu$ ) und Spitze ( $\psi_\mu$ ) beschreibt. Der Tunnelstrom ergibt sich nach Tersoff und Hamann durch eine Summation über alle am Tunnelvorgang beteiligten Zustände

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eU)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (2.6)$$

mit  $f(E)$  : Fermi-Funktion,  
 $U$  : Spannung zwischen Probe und Spitze,  
 $E_{\mu,\nu}$  : Energien von Spitze ( $\mu$ ) und Probe ( $\nu$ ),

wobei entsprechend der enthaltenen Delta-Funktion nur ein Tunneln zwischen Zuständen der gleichen Energie möglich ist [27, 28]. Die Fermi-Funktion beschreibt die Verteilung der Elektronen bei einer endlichen Temperatur. Für eine sehr kleine Temperatur kann diese durch eine Stufenfunktion angenähert werden. Mit der zusätzlichen Bedingung sehr kleiner Tunnelspannungen erhält man für den Tunnelstrom

$$I = \frac{2\pi e^2}{\hbar} U \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_F) \delta(E_\mu - E_F). \quad (2.7)$$

Um diese Gleichung zu lösen, müssen die Eigenzustände von Probe ( $\psi_\nu$ ) und Spitze ( $\psi_\mu$ ), welche im Tunnelmatrixelement enthalten sind, ermittelt werden. Während die Eigenzustände der Probe über eine Fourier-Reihe entwickelt werden können, wird für die Beschreibung der Spitze nach Tersoff und Hamann eine Kugelwelle angenommen. Dies setzt einen einheitlichen Spitzenradius im Bereich des Tunnelkontakts voraus (Abb. 2.2 (b)). Auf diese Weise kann der Tunnelstrom näherungsweise durch

$$I \propto U \cdot \rho_S(E_F) \cdot R^2 k^{-4} \cdot e^{2kR} \cdot \sum_{\nu} |\psi_\nu(\mathbf{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F) \quad (2.8)$$

angegeben werden. Da die Oberflächenfunktion der Probe über einen exponentiellen Abfall senkrecht zur Probenoberfläche angenähert werden kann, erhält man für den Tunnelstrom ebenfalls eine exponentielle Abhängigkeit mit

$$I \propto U \rho_P(0, E_F) e^{-2kd}, \quad (2.9)$$

wobei die Zustandsdichte der Spitze am Fermi-Niveau als konstant angenommen wird. Obwohl diese Theorie die grundlegenden Zusammenhänge zwischen Tunnelstrom und -spannung sowie dem Abstand zwischen Probe und Spitze gut beschreiben kann, müssen an einigen Punkten Einschränkungen vorgenommen werden. Neben der Näherung für tiefe Temperaturen und kleine Tunnelspannungen

wird auch das Verhalten bei kleinen Abständen unter  $5 \text{ \AA}$  nur ungenau wiedergegeben. Nach Bardeen werden bei der Berechnung des Tunnelmatrixelements ungestörte Wellenfunktionen betrachtet. Für sehr geringe Abstände stellt die Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze aber einen wichtigen Einfluss dar, welcher zu einer Verzerrung der Barrierenhöhe führt (Siehe  $\phi_B$  aus Abb. 2.1). Zudem wird bei Tersoff und Hamann die Charakteristik der Spitze durch eine s-Wellenfunktion beschrieben, während p- und d-Zustände vernachlässigt werden. Allerdings konnte gezeigt werden, dass gerade die  $d_z$ -Zustände von Wolframspitzen maßgeblich am Tunnelprozess beteiligt sind [29].

Ein Ansatz zur besseren Beschreibung des Tunnelprozesses ist deshalb die modifizierte Bardeen Näherung (MBA), welche ausführlich von Chen erläutert wurde [30]. Dabei wird das Tunnelmatrixelement in ein Oberflächenintegral umgewandelt. Durch dieses Integral werden alle Zustände in Probe und Spitze entlang einer Oberfläche innerhalb der Vakuumbarriere gemeinsam betrachtet.

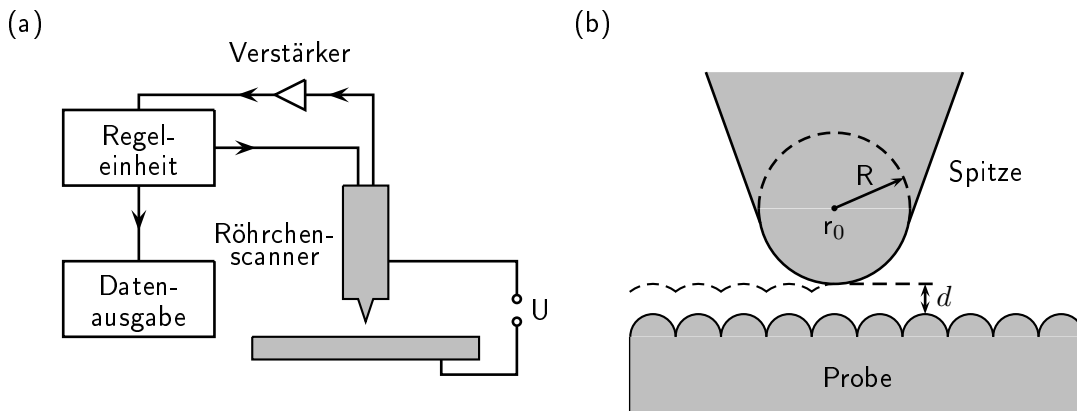


Abbildung 2.2: (a) Schema des Signalverlaufs im STM mit Regelschleife und Datenausgabe. Die Tunnelspannung  $U$  ist zwischen Tunnelspitze und Probe angelegt.

(b) Geometrie des Tunnelkontaktes und Höhenverlauf während der Messung. Der Abstand zwischen Probe und Spitze  $d$  sowie der Spitzenradius  $R$  sind gekennzeichnet.

Der schematische Aufbau eines STM ist in Abb. 2.2 (a) dargestellt. Die Spitze ist ein dünner Metalldraht aus Wolfram, welcher mechanisch in einer Halterung befestigt und mittels Magneten an den Röhrchenscanner angekoppelt ist. Dieser befindet sich auf einem mit Piezo-Antrieb versehenem Wagen, der sogenannten 'Laus'. Informationen zur Präparation der Spitze sind in Kapitel 3.2 zusammengefasst. Der Röhrchenscanner besteht aus Piezoelementen, mit deren Hilfe die Tunnelspitze in x-, y- und z-Richtung bewegt werden kann. Die Annäherung an die Probe erfolgt durch das Anlegen einer Sägezahnspannungsrampe an die z-Piezokeramik. Dies bewirkt entsprechend dem Piezoeffekt eine mechanische Dehnung. Mit dem abrupten Zusammenbruch der Spannung verkürzt sich das Piezoelement wieder, wobei es durch die Trägheit der Laus zu einer leichten Bewegung in z-Richtung kommt. Auf diese Art wird die Spitze an die Probe angenähert. Durch die Piezoelemente in x- und y-Richtung kann eine quadratische Fläche mit ca.  $1 \mu\text{m}$  Kantenlänge abgebildet werden. Dies geschieht durch zeilenweises Abrastern der Oberfläche. Der gemessene Tunnelstrom lag bei den durchgeführten Messungen im Bereich von  $50 \text{ pA}$  bis  $1 \text{ nA}$ . Über einen Verstärker wird das gemessene Signal

in eine Äquivalenzspannung umgewandelt, welche in der Regeleinheit verarbeitet wird. Dabei müssen grundsätzlich zwei Messmodi unterschieden werden. Ein sehr schnelles Abrastern einer atomar glatten Oberfläche wird erreicht, indem die Höhe der Spitze über der Probe konstant gehalten und das Stromsignal gemessen wird. Bei Korngationen der Oberfläche kann es dabei allerdings zu Kollisionen zwischen Probe und Spitze kommen. Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit ausschließlich der zweite Messmodus genutzt, bei dem der Tunnelstrom konstant gehalten und die Höhenänderung der Spitze in der z-Richtung gemessen wird. Diese Methode ist zeitaufwändiger, da für jeden Messpunkt zunächst der Tunnelstrom gemessen und bei Abweichungen vom voreingestellten Wert die z-Position der Spitze angepasst werden muss. Das ständige Nachregeln der Höhenposition der Spitze wird durch eine Regelschleife gewährleistet. Auf diesem Wege können Kollisionen zwischen Probe und Spitze vermieden werden.

Das laterale Auflösungsvermögen des STM wird maßgeblich durch die Schärfe, d.h. den Radius  $R$  der verwendeten Tunnelspitze beeinflusst. Die Geometrie der Bildgebung ist in Abb. 2.2 (b) dargestellt. Unter der Annahme, dass der Spitzenradius deutlich größer als der Abstand zwischen Probe und Spitze ist, verläuft das elektrische Feld nahezu senkrecht zur Probenoberfläche. Dies ermöglicht eine eindimensionale Betrachtung, wobei der Tunnelstrom durch

$$I(\Delta x) = I_0 e^{-2k \frac{\Delta x^2}{2R}} \quad (2.10)$$

beschrieben werden kann. Aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit vom Spitzenradius  $R$  ergibt sich beispielsweise bei  $R \approx 100 \text{ \AA}$  eine Auflösung mit dem Radius  $\Delta x \approx 14 \text{ \AA}$  [30]. Für diese Auflösung wäre eine Abbildung atomarer Strukturen auf der Oberfläche nicht möglich. Allerdings kann durch die Ausbildung einer Mikrospitze von nur wenigen Atomen am Ende der Tunnelspitze ein deutlich kleinerer Spitzenradius und dementsprechend ein Auflösungsvermögen von bis zu  $1\text{-}2 \text{ \AA}$  erreicht werden. Diese hohe laterale Auflösung ermöglicht es, atomare Rekonstruktionen von Oberflächen im Realraum abzubilden und selbst kleinste Abweichungen direkt topographisch zu vermessen.

## 2.2 Rastertunnelspektroskopie

Neben den topographischen Informationen aus der Rastertunnelmikroskopie sind die spektroskopischen Messungen ein essentieller Bestandteil, um einen Überblick über die lokale elektronische Zustandsdichte der Proben nahe des Fermi-Niveaus zu erlangen [31]. Dies ist möglich, da der zwischen Probe und Spitze fließende Tunnelstrom proportional zum Integral über die Zustandsdichten von Probe und Spitze ist. Nach Bardeen ergibt sich

$$I \propto \int_0^{eU} \rho_P(E_F - eU + E) \rho_S(E_F + E) dE. \quad (2.11)$$

Unter der Annahme einer metallischen Spitze mit einer nahezu konstanten Zustandsdichte am Fermi-Niveau vereinfacht sich der Zusammenhang durch das Auflösen des Integrals zu

$$\frac{dI}{dU} \propto \rho_P(E_F - eU), \quad (2.12)$$

wonach die differentielle Leitfähigkeit einen direkten Schluss auf die Zustandsdichte der Probe erlaubt. Bereits kurz nachdem Binnig und Rohrer die Nutzung des STM zur Abbildung atomarer Oberflächen gezeigt hatten [3], wurde durch Selloni et al. auch die Verwendung des STM für spektroskopische Untersuchungen an einer Graphitoberfläche vorgeschlagen [32]. Die erste Anwendung der Rastertunnelspektroskopien wurde dann von Stroscio, Feenstra und Fein auf Silizium gezeigt [33, 34].

Es lassen sich zwei verschiedene Spektroskopiemethoden unterscheiden, welche beide innerhalb der vorliegenden Arbeit zur Anwendung gebracht wurden. Eine Möglichkeit ist es, mit  $dI/dU$ -Karten die Zustandsdichte bei einer konstanten Spannung über einen festgelegten Bereich der Probenoberfläche zu vermessen. Diese Methode eignet sich hervorragend, um Bereiche mit deutlichen Unterschieden in der Zustandsdichte innerhalb der Oberfläche zu identifizieren und bei verschiedenen Spannungen ein generelles Bild des Verlaufs der Zustandsdichte zu gewinnen. Dazu erfolgt die Kombination der Topographiemessungen mit der Bestimmung der differentiellen Leitfähigkeit über einen Lock-In Verstärker. Da bei einer Messung des Tunnelstroms entsprechend Gleichung 2.12 über alle elektronischen Zustände zwischen  $E_F$  und  $E_F - eU$  integriert wird, muss zur Bestimmung der differentiellen Leitfähigkeit bei einer spezifischen Energie eine zusätzliche Modulation der Tunnelspannung erfolgen. Die Gleichspannung  $U$  zwischen Probe und Spitze wird folglich mit einer hochfrequenten Wechselspannung  $U_{mod}$  überlagert. In der vorliegenden Arbeit wurde dazu eine Modulationsspannung von 100 mV (Spitze-Spitze-Wert) gewählt. Somit ist es möglich innerhalb des vorgegebenen Intervalls  $E_F - e \cdot (U \pm \frac{U_{mod}}{2})$  aus dem Anstieg des Tunnelstroms die differentielle Leitfähigkeit zu bestimmen und über einen Lock-In Verstärker aufzuzeichnen.

Als zweite Methode wurden Punktspektroskopien eingesetzt, um die Spannungsabhängigkeit der lokalen Zustandsdichte an einer spezifischen Position der Oberfläche zu ermitteln. Dabei können mit der  $I(U)$ - und der  $Z(U)$ -Spektroskopie zwei Varianten unterschieden werden. In beiden Fällen wird während einer Spannungsrampe die Tunnelspannung  $U$  mit der Modulationsspannung  $U_{mod}$  überlagert und der zugehörige Tunnelstrom  $I(U)$  bzw. die Längenänderung des  $z$ -Piezos der Spitze  $Z(U)$  zusammen mit der differentiellen Leitfähigkeit ermittelt.

Bei  $I(U)$ -Messungen wird der Abstand zwischen Spitze und Probe konstant gehalten, indem die Regelschleife zur Bestimmung der  $z$ -Position kurzzeitig ausgeschaltet wird. In dieser Zeit wird die Spannungsrampe abgerastert und die Stromstärke gemessen. Bei der Wahl des Spannungsbereichs muss der exponentielle Anstieg des Tunnelstroms beachtet werden, damit nicht durch eine zu große elektrische Feldstärke eine starke Veränderung der Spitze induziert wird. Durch die Modulation der Tunnelspannung kann über den Lock-In Verstärker zusätzlich das  $dI/dU$ -Signal bestimmt werden, welches den Verlauf der lokalen elektronischen Zustandsdichte an der entsprechenden Position wiedergibt. Der

Vorteil dieser Messmethode ist, dass mit einer Spektroskopie besetzte und unbesetzte Zustände direkt über das Fermi-Niveau hinweg vermessen werden können. Da der Tunnelstrom allerdings eine exponentielle Abhängigkeit von der zwischen Probe und Spitze angelegten Spannung aufweist, muss eine zusätzliche Normierung der Spektren erfolgen. Dies wird durch die Division der differentiellen durch die totale Leitfähigkeit erreicht [35, 36]. Somit ergibt sich die Darstellung von  $(\frac{dI}{dU})/(\frac{I}{U})$  gegen  $U$ , welche einen Rückschluss auf die Zustandsdichte der Probe in diesem Spannungsbereich erlaubt. Gleichzeitig ist durch diese Art der Spektroskopie auch eine Bestimmung der Bandlücke eines Materials möglich. Falls eine Bandlücke vorliegt, sinkt das Stromsignal und dementsprechend auch die differentielle Leitfähigkeit zwischen Valenz- und Leitungsband auf null ab.

Das Prinzip der  $Z(U)$ -Messungen beruht darauf, dass der Tunnelstrom bei der Aufnahme des Spektrums konstant gehalten wird. Um dies zu erreichen, muss der Abstand zwischen Probe und Spitze durch die Regelschleife ständig angepasst werden, während eine fest vorgegebene Spannungsrampe abgerastert wird. Mit zunehmendem Betrag der Spannung entfernt sich dabei die Spitze von der Probe. Dabei ist zu beachten, dass innerhalb einer Messung nur besetzte oder unbesetzte Zustände spektroskopiert werden können. Eine Messung über das Fermi-Niveau ist nicht möglich, da für eine Spannung von 0 V der Strom auch null beträgt. Ein Nachregeln der  $z$ -Position mit dem Ziel den Tunnelstrom konstant zu halten, würde automatisch zu einer Kollision zwischen Probe und Spitze führen. Durch die Modulation der Tunnelspannung erhält man neben dem  $Z(U)$ -Signal auch bei dieser Methode die differentielle Leitfähigkeit, welche proportional zur lokalen elektronischen Zustandsdichte ist.

Bei Energien größer als die Austrittsarbeit der Probe treten Feldemissionsresonanzen (FER) auf [37, 38]. Durch das hohe elektrische Feld bildet sich ein Potentialtopf zwischen der trapezförmig verzerrten Potentialbarriere und der Probe. An den Wänden des Potentialtopfes werden Elektronen zurückreflektiert, was zu stehenden Elektronenwellen führt. Diese sind in den Spektren als Oszillationen mit abklingender Amplitude sichtbar. Nachdem FER schon 1966 in theoretischen Rechnungen von Gundlach vorausgesagt wurden [39], konnten diese diskreten gebundenen Zustände erstmals 1985 am Beispiel der Au(110)- und Ni(100)-Oberfläche gefunden werden [40, 41]. Ein Ansatz zur Berechnung des Tunnelstroms bei den vorhandenen hohen Feldstärken wird durch die Theorie von Fowler und Nordheim beschrieben [42].

Für die Interpretation der Spektren ist von Bedeutung, dass FER stark von der Tunnelspitze abhängig sind. Eine Änderung der chemischen Beschaffenheit der Spitze impliziert eine Änderung der Austrittsarbeit, was zu einer energetischen Verschiebung der FER führt. Dies ist insbesondere bei Messungen an Oxiden durch Aufnahme von Sauerstoffverbindungen möglich. Aber auch Adsorbate an der Tunnelspitze können diesen Effekt zur Folge haben. Die Schärfe der Tunnelspitze ist ein weiterer wichtiger Faktor, da der Spitzenradius direkten Einfluss auf die Feldstärke hat [38]. Desto schärfer die Spitze, um so größer die Anzahl an FER innerhalb eines festen Spannungsbereichs. Dies stellt eine Möglichkeit dar, den Spitzenradius, und damit die Nutzbarkeit der Tunnelspitze für Messungen mit atomarer Auflösung, abzuschätzen.



## 2.3 Beugung niederenergetischer Elektronen

Zur Charakterisierung der langreichweitigen Ordnung der Probenoberflächen wurde die Methode der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) angewandt. Dabei werden Elektronen mit einer festgelegten Energie im Bereich von 20 bis 200 eV entlang der Oberflächennormalen auf die Probe beschleunigt. Da die De-Broglie-Wellenlänge für diesen Energiebereich der Elektronen bei 1 bis 3 Å liegt, ist es möglich, die Abstände zwischen den Atomen der Probenoberfläche aufzulösen. Die elastisch rückgestreuten Elektronen erzeugen somit auf einem Leuchtschirm ein charakteristisches Beugungsbild der atomaren Struktur. Da inelastisch gestreute Elektronen nicht berücksichtigt werden, ist LEED zudem eine sehr oberflächenempfindliche Analysetechnik, weil entsprechend der mittleren freien Weglänge der Elektronen im Festkörper nur wenige Atomlagen zur Bildgebung beitragen.

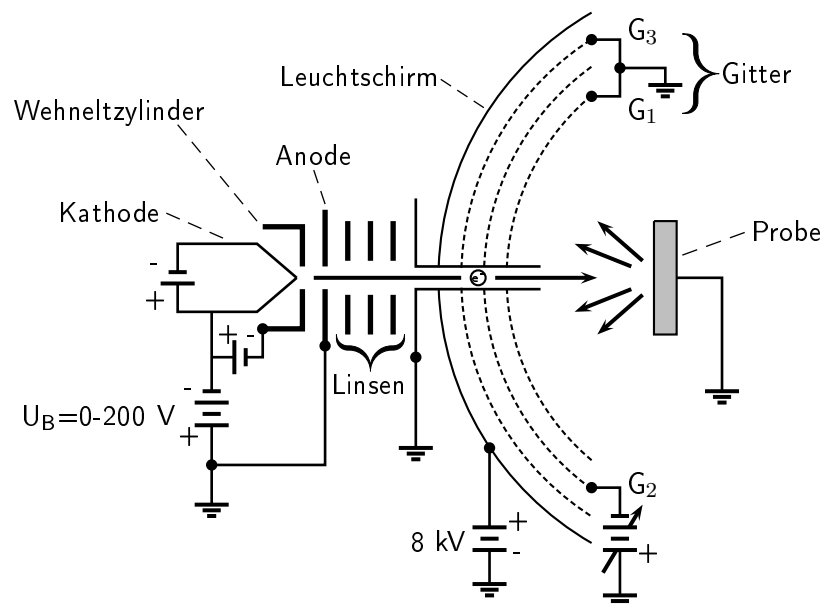


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau eines LEED-Systems nach [43].

Im Rahmen der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente stand ein LEED-System mit Vorderansicht zur Verfügung. Dabei wird das Beugungsbild auf dem Leuchtschirm durch ein Fenster auf der dem LEED-System gegenüberliegenden Seite aufgenommen. Der grundlegende Aufbau eines LEED-Systems ist in Abb. 2.3 nach [43] dargestellt. In der Kathode werden Elektronen durch Glühemission erzeugt und durch eine an die Anode angelegte Spannung beschleunigt. Die Fokussierung auf der Probe erfolgt durch ein System aus elektromagnetischen Linsen. Nach der Wechselwirkung mit der Probe werden die gebeugten Elektronen auf drei Gitter zurückreflektiert, die radial um die Elektronenkanone angeordnet sind. Während das erste und dritte Gitter geerdet sind, um elektrische Felder abzuschirmen, liegt das mittlere Gitter auf einem negativen Potential. Auf diesem Wege werden inelastisch gestreute Elektronen, die an der Probe einen Energieverlust erfahren haben, herausgefiltert.

Durch eine hohe positive Spannung im kV-Bereich werden die elastisch gestreuten Elektronen auf den Leuchtschirm beschleunigt, wo sie mit dem fluoreszierenden Material wechselwirken. Dies erzeugt die charakteristischen grünen Beugungsreflexe.

## 2.4 Materialeigenschaften

In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse der Experimente an zwei verschiedenen Systemen vorgestellt. Dabei handelt es sich um dünne SrRuO<sub>3</sub>-Schichten (ca.40 nm) auf SrTiO<sub>3</sub>(001) sowie ultradünne BaTiO<sub>3</sub>-Schichten auf Pt(111). Da der Einfluss des Substrates von entscheidender Bedeutung für das Wachstum der Schichten ist, sollen in diesem Kapitel kurz die Materialeigenschaften der verwendeten Substrate und der aufgetragenen Schichten näher erläutert werden.

### 2.4.1 Strontiumtitanat(001)-Substrat

Strontiumtitanat (SrTiO<sub>3</sub>) ist ein oxidischer Werkstoff, der zur Klasse der Perowskite gehört. Diese sind gekennzeichnet durch die gemeinsame Summenformel ABO<sub>3</sub>, wobei es sich bei A um ein Erdalkalimetall oder ein Metall der Seltenen Erden und bei B um ein Übergangsmetall mit teilweise gefülltem d-Orbital handelt [44]. Perowskite zeigen ein großes Spektrum an Eigenschaften. Sie können Isolatoren, Metalle, ferro- oder antiferroelektrisch, ferro- oder antiferromagnetisch, multiferroisch, als auch supraleitend oder thermoelektrisch sein [45]. Die ähnliche Struktur ermöglicht dabei ein gutes Wachstum von unterschiedlichen Perowskiten in Schicht- oder Multilagen-Systemen, wodurch verschiedene Eigenschaften kombiniert oder an Grenzflächen neue Eigenschaften ausgebildet werden können. Dies öffnet ein weites Feld für eine Vielzahl von Anwendungen.

In der Gruppe der Perowskite ist vor allem Strontiumtitanat ein häufig genutztes Material für Substrate. Die Herstellung einer einheitlichen Terminierung, wie auch die Rekonstruktionen der Oberfläche sind durch eine Vielzahl von wissenschaftlichen Untersuchungen gut belegt. Doch es sind nicht nur die physikalischen Eigenschaften von SrTiO<sub>3</sub>, auch die geringen Kosten des Materials zeichnen es als einen wirtschaftlich rentablen Werkstoff aus.

Bei Raumtemperatur besitzt SrTiO<sub>3</sub> eine kubische Perowskitstruktur mit der Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$ . Die Ti<sup>4+</sup>-Ionen befinden sich dabei auf der kubisch raumzentrierten Position, die Sr<sup>2+</sup>-Ionen in den Ecken des kubischen Gitters, während die kubisch flächenzentrierten Positionen mit den O<sup>2-</sup>-Ionen besetzt sind. Die kubische Einheitszelle ist in Abb. 2.4 durch schwarze Linien markiert. Der Sauerstoffoktaeder um das zentral gelegene Titan ist zusätzlich durch graue Linien gekennzeichnet. Der Gitterparameter der Einheitszelle bei Raumtemperatur ist 3,905 Å. Der Abstand zwischen den Ti und den O Atomen beträgt folglich 1,95 Å.

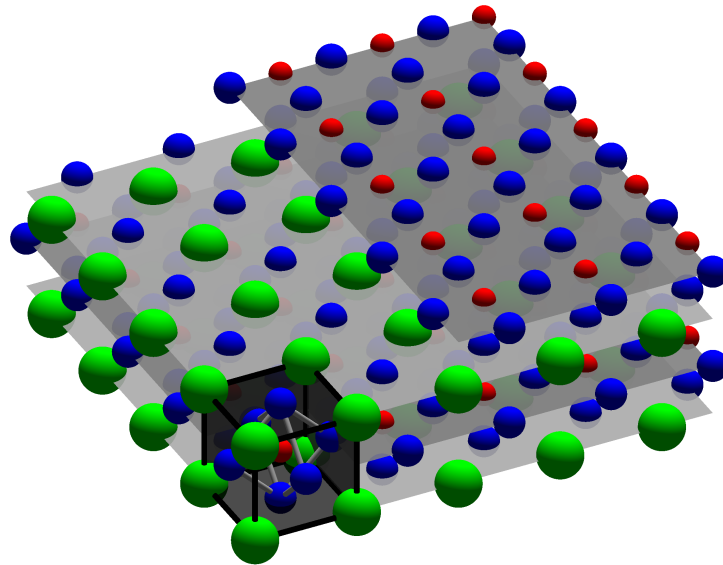


Abbildung 2.4: SrTiO<sub>3</sub>-Oberfläche mit Perowskitgitter und beiden möglichen Oberflächenterminierungen der (001)-Ebene. Die Kugeln symbolisieren die Strontium- (grün), Titan- (rot) und Sauerstoff-Atome (blau). Die kubische Einheitszelle mit dem Sauerstoffoktaeder ist schwarz gekennzeichnet.

Bei einem Schnitt des Kristalls entlang der (001)-Ebene ergeben sich zwei mögliche Oberflächenterminierungen. Es kann entweder BaO (Abb. 2.4 links) oder TiO<sub>2</sub> (Abb. 2.4 rechts) an der Oberfläche vorhanden sein. Für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente wurde die Probe vor dem Aufdampfen der dünnen Schichten mit einer TiO<sub>2</sub>-Terminierung präpariert. Dazu wurde das Substrat zunächst mit Wasser benetzt und anschließend in Fluorwasserstoffsäure geätzt [46, 47]. Durch ein Tempern bei 1220 K für eine Stunde unter Sauerstoffatmosphäre bildet sich dann eine einheitliche TiO<sub>2</sub>-Terminierung aus.

Beim Abkühlen von SrTiO<sub>3</sub> unter Raumtemperatur erfolgt bei 110 K der Phasenübergang von der kubischen zur tetragonalen Phase, wobei sich allerdings im Gegensatz zu BaTiO<sub>3</sub> kein ferroelektrisches Verhalten ausbildet [48, 49]. Vielmehr bleibt SrTiO<sub>3</sub> über den gesamten Temperaturbereich paraelektrisch [50]. Zudem konnte nachgewiesen werden, dass SrTiO<sub>3</sub> bei Temperaturen unterhalb von ca. 0,3 K supraleitende Eigenschaften aufweist [51].

Reines SrTiO<sub>3</sub> gehört mit einer Bandlücke von 3,25 [52, 53] bis 3,5 eV [54] zu den Halbleitern mit großer Bandlücke. Diese beginnt knapp unterhalb des Fermi-Niveaus und reicht bis fast 3 eV, weshalb bei der Abbildung der Probenoberfläche im STM beachtet werden muss, dass eine Tunnelspannung außerhalb des Bandlückenbereiches gewählt wird. Aus diesem Grund werden STM-Untersuchungen an SrTiO<sub>3</sub> meist an reduzierten Proben durchgeführt. Dabei werden durch Heizen unter UHV-Bedingungen Sauerstoff-Leerstellen erzeugt. Dies führt zu einer Farbänderung der Kristalle von transparent zu schwarz sowie zu einer deutlichen Erhöhung der Leitfähigkeit der Proben, da elektronische Zustände in die Nähe des Fermi-Niveaus verschoben werden. Eine Vielzahl an Ober-

flächenrekonstruktionen konnte auf diesem Wege in Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen beobachtet werden [55, 56].

Neben dem reinen  $\text{SrTiO}_3$ -Substrat wurde auch Nb-dotiertes  $\text{SrTiO}_3$  verwendet. Je nach Grad der Dotierung tritt dabei auch eine Änderung der optischen Eigenschaften auf. Während Proben mit 0,05 Gew% silbern erscheinen, sind Proben mit 0,5 Gew% Nb fast schwarz. Eine sehr geringe Nb-Dotierung führt dabei schon zu einer deutlichen Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der Proben [57, 58]. Dies hat zur Folge, dass Nb-dotiertes  $\text{SrTiO}_3$  keine Bandlücke aufweist und auch bei geringen Tunnelspannungen auf beiden Seiten von  $E_F$  im STM abgebildet werden kann [59].

## 2.4.2 Platin(111)-Substrat

Platin (Pt) ist ein Edelmetall, das zur Gruppe der Übergangsmetalle gehört. Aufgrund seiner ausgezeichneten physikalischen und chemischen Eigenschaften wird Platin für eine Vielzahl von Anwendungen in verschiedenen Bereichen des täglichen Lebens genutzt. In der Physik ist es neben der Verwendung in Thermoelementen vor allem als Substratmaterial im Gebrauch. Dabei ist insbesondere die chemische Stabilität des Edelmetalls von Nutzen.

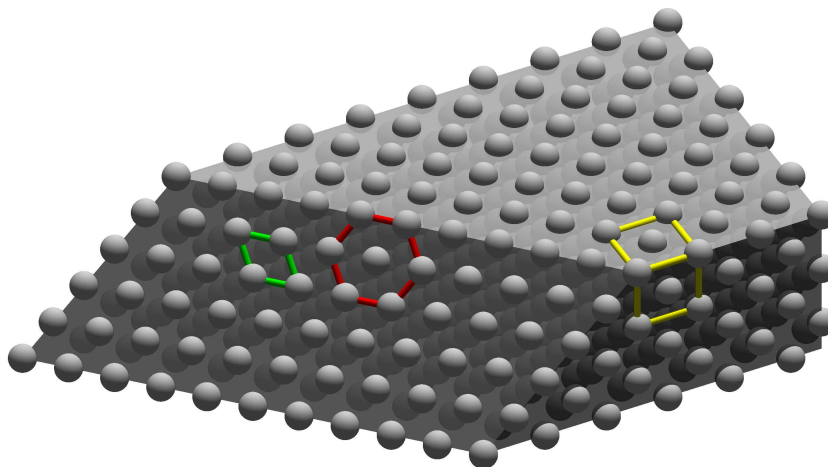


Abbildung 2.5: Pt-Oberfläche mit Schnitten entlang der (001)- und (111)-Ebene (rechte bzw. linke Seite). Die kubisch flächenzentrierte Einheitszelle ist gelb gekennzeichnet. Die hexagonale Struktur der (111)-Ebene ist rot und die zweidimensionale Einheitszelle der Oberfläche grün markiert.

Die Kristallstruktur von Platin ist kubisch flächenzentriert mit einer Gitterkonstante  $a_{\text{Pt}}=3,923 \text{ \AA}$ . Die zugehörige Einheitszelle ist in Abb. 2.5 gelb markiert. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurde ein  $\text{Pt}(111)$ -Einkristall verwendet. Die (111)-Oberfläche des Kristalls besitzt eine hexagonale Struktur, welche in Abb. 2.5 rot gekennzeichnet ist. Der Nächstnachbarabstand der Atome beträgt dabei  $a_{\text{Pt}}/\sqrt{2}=2,77 \text{ \AA}$ . Die entsprechende Einheitszelle der Oberfläche ist grün markiert. Die Höhe

der Stufenkanten der Pt(111)-Terrassen ergibt sich aus  $a_{Pt}/\sqrt{3}=2,26 \text{ \AA}$ . Dies entspricht einem Drittel der Raumdiagonalen der in Abb. 2.5 gelb dargestellten Einheitszelle.

Die Präparation der Probe für das Wachstum der BaTiO<sub>3</sub>-Schichten erfolgte durch mehrere Zyklen, bestehend aus Sputtern, Heizen im UHV sowie einen abschließenden Heizschritt mit  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar Sauerstoffpartialdruck. Das Resultat war eine glatte saubere Pt(111)-Oberfläche, die durch STM und LEED charakterisiert werden konnte [60].

### 2.4.3 Bariumtitanat-Schicht

Bariumtitanat (BaTiO<sub>3</sub>) gehört wie auch Strontiumtitanat zur Klasse der Perowskite und zeichnet sich demnach durch die gleiche Zusammensetzung der Summenformel (ABO<sub>3</sub>) aus. Zur Beschreibung der (001)-Oberfläche kann folglich ebenso Abb. 2.4 herangezogen werden, wobei die Positionen der Strontium-Atome mit Barium besetzt sind. BaTiO<sub>3</sub> zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit. Zwischen 400 K und 1730 K liegt es in der kubischen Phase vor, die paraelektrisch ist. Die Gitterkonstante von BaTiO<sub>3</sub> beträgt in diesem Fall in allen drei Raumrichtungen  $a=4,00 \text{ \AA}$ . Ebenfalls paraelektrisch ist die hexagonale Phase, die über 1730 K auftritt. Unterhalb von 400 K wird die Einheitszelle tetragonal verzerrt. Dies hat eine Vergrößerung der Gitterkonstante entlang dieser Richtung um ca. 1% zur Folge und eine entsprechende Stauchung in den anderen beiden Raumrichtungen [61]. Dabei kommt es durch eine Verschiebung der Ladungsschwerpunkte zur Ausbildung ferroelektrischer Eigenschaften [62]. Weitere Phasenübergänge folgen bei 275 K (orthorhombische Phase) und 180 K (rhomboedrische Phase), die zu einer weiteren Verzerrung der Einheitszelle und Reduzierung der Symmetrie führen.

Die elektronische Zustandsdichte von BaTiO<sub>3</sub> nahe des Fermi-Niveaus ist auf der Seite des Valenzbandes gekennzeichnet durch die O 2p Zustände. Auf der unbesetzten Seite schließen sich die Ti 3d Zustände an, welche das Leitungsband bilden. Diese Zustände beeinflussen maßgeblich die elektronische Struktur im Bereich von  $\pm 5 \text{ eV}$  um  $E_F$ , die im Rahmen der STS-Messungen in dieser Arbeit untersucht wurde. Zwischen Valenz- und Leitungsband tritt bei BaTiO<sub>3</sub> eine Bandlücke von ca. 3,2 eV auf [63, 64].

Durch seine ferroelektrischen Eigenschaften ist BaTiO<sub>3</sub> ein Werkstoff, der sich für eine Vielzahl von Anwendungen eignet. Insbesondere durch die Fortschritte bei der Präparation ultradünner Schichten ergeben sich Möglichkeiten, dünne Filme ferroelektrischer Oxide im Nanobereich einzusetzen [65]. Bei der Beschreibung von Schichten im Bereich von wenigen Ångström Dicke ist zu beachten, dass die Stöchiometrie vom Einkristall abweichen kann. Insbesondere der Gehalt an Sauerstoff hängt dabei stark von den Präparationsbedingungen ab. So kann ein Sauerstoffdefizit zu einer Reduktion von BaTiO<sub>3</sub> führen, was erhebliche Auswirkungen auf die elektronische Struktur im Bereich von  $E_F$  hat. Eine starke Reduktion führt zu einer Verschiebung des Leitungsbandes, was eine Verkleinerung der Bandlücke und eine deutliche Erhöhung der Leitfähigkeit zur Folge hat [66].

Auf dem hexagonalen Substrat Pt(111) wächst BaTiO<sub>3</sub> mit der (111)-Oberfläche auf. Die Länge des Gittervektors entspricht der Seitendiagonalen der kubischen Einheitszelle und ist folglich

$\sqrt{2} \cdot a = 5,66 \text{ \AA}$ . Der Nächstnachbarabstand zwischen Barium und Sauerstoff ist demnach  $2,83 \text{ \AA}$ , was nur ca. 2% größer ist als der Abstand der Pt-Atome in der (111)-Ebene ( $2,77 \text{ \AA}$ ). Bei  $\text{BaTiO}_3(111)$  handelt es sich formal um eine polare Oberfläche, da die möglichen Terminierungen aus  $\text{BaO}_3$  (-4) und Ti (+4) jeweils eine Ladung aufweisen, was zu einem elektrischen Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche führt. Da diese Konfiguration energetisch instabil ist, muss eine zusätzliche Stabilisierung erfolgen. Dies kann durch eine veränderte Ladungsverteilung an der Oberfläche, durch eine Rekonstruktion mit Oberflächendefekten oder durch die Adsorption von Atomen oder Molekülen geschehen [67]. Bei  $\text{BaTiO}_3(111)$  können die vorhandenen  $\text{Ti}^{3+}\text{-O}$ -Leerstellenkomplexe einen Einfluss auf die Stabilisierung der Oberfläche haben [68]. Auch bei der vergleichbaren  $\text{SrTiO}_3(111)$ -Oberfläche führen diese Defekte zu einer stabilen Rekonstruktion [69, 70].

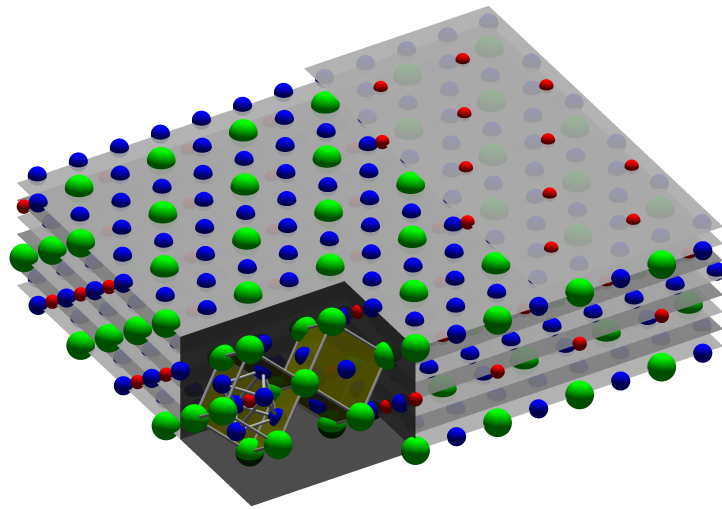


Abbildung 2.6:  $\text{BaTiO}_3$ -Oberfläche mit Perowskitgitter und beiden möglichen Oberflächenterminierungen der (111)-Ebene. Die Kugeln symbolisieren die Barium- (grün), Titan- (rot) und Sauerstoff-Atome (blau). Die kubische Einheitszelle mit dem enthaltenen Sauerstoffoktaeder ist gelb gekennzeichnet.

#### 2.4.4 Strontiumruthenat-Schicht

Strontiumruthenat ( $\text{SrRuO}_3$ ) ist ein oxidischer Werkstoff, der zur Gruppe der Perowskite gehört. Er setzt sich zusammen aus dem Erdalkalimetall Strontium, dem Übergangsmetall Ruthenium und Sauerstoff. Bei Raumtemperatur ist  $\text{SrRuO}_3$  paramagnetisch. Unterhalb der Curietemperatur von 165 K erfolgt die Ausbildung ferromagnetischer Eigenschaften [71, 72]. Strukturelle Phasenübergänge von  $\text{SrRuO}_3$  sind bei erhöhten Temperaturen zu finden. So erfolgt bei 820 K ein Übergang zur tetragonalen und bei 950 K zur kubischen Phase [73]. Bei Raumtemperatur liegt  $\text{SrRuO}_3$  in der orthorhombischen Phase vor [74]. Da die Einheitszelle aber nur leicht verzerrt ist, kann man unter Vernachlässigung der geometrischen Verzerrungen in guter Näherung eine pseudokubische Einheitszelle angeben. Für viele Anwendungen ist diese vereinfachte Betrachtung ausreichend, so beispielsweise für die Bestimmung

der Verspannung beim Wachstum auf Substraten mit kubischer Symmetrie. Die pseudokubische Gitterkonstante von  $\text{SrRuO}_3$  beträgt  $3,93 \text{ \AA}$ . Dies stellt eine sehr gute Übereinstimmung mit der kubischen Gitterkonstanten von  $\text{SrTiO}_3$  ( $3,905 \text{ \AA}$ ) dar. Die Gitterfehlpassung ist somit nur  $0,64\%$ , was zu einer sehr geringen Verspannung der Schicht führt. Die Ausrichtung der pseudokubischen Einheitszelle von  $\text{SrRuO}_3$  erfolgt entsprechend der kubischen Einheitszelle von  $\text{SrTiO}_3$  (Vgl. Abb. 2.7).

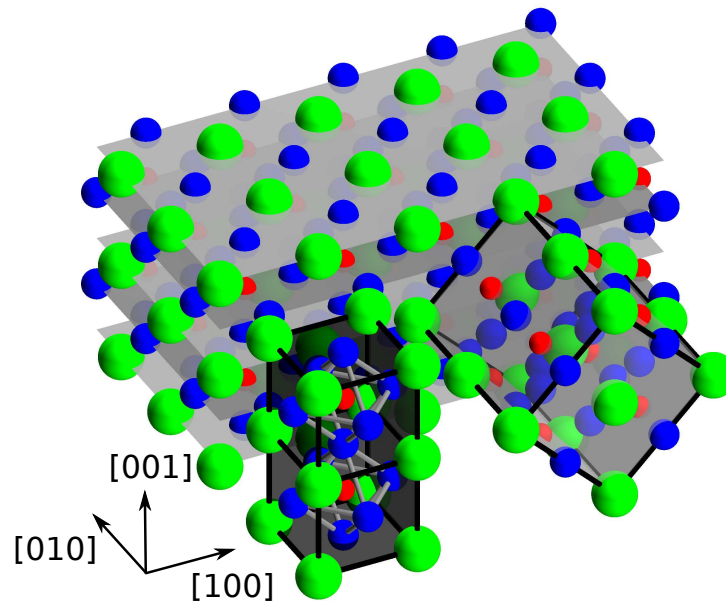


Abbildung 2.7:  $\text{SrRuO}_3$ -Oberfläche mit Perowskitgitter und  $\text{SrO}$ -Oberflächen termination der (001)-Ebene. Die Kugeln symbolisieren die Strontium- (grün), Ruthenium- (rot) und Sauerstoff-Atome (blau). Die kubische Einheitszelle mit dem enthaltenen Sauerstoffoktaeder ist links und die Lage der orthorhombischen Einheitszelle rechts dargestellt. Die angegebenen Richtungen beziehen sich auf das Substrat  $\text{SrTiO}_3$ .

Der schematische Aufbau der (001)-Oberfläche ist durch Abb. 2.7 dargestellt. Dabei ist ausschließlich die  $\text{SrO}$ -Terminierung (A-Lage) von  $\text{SrRuO}_3$  dargestellt. Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass diese Terminierung bevorzugt wird, da  $\text{RuO}_2$  (B-Lage) an der Oberfläche instabil ist [75–78]. Während beim Wachstum auf  $\text{SrO}$ -terminiertem  $\text{SrTiO}_3$  die A-Lage erhalten bleibt, erfolgt beim Aufwachsen auf  $\text{TiO}_2$ -terminiertem  $\text{SrTiO}_3$  ein Wechsel von der B-Lage hin zur A-Lage, welcher durch Verschiebungen der RHEED-Oszillationen auf der Zeitachse dokumentiert ist [79].

Im vorderen Teil von Abb. 2.7 sind auf der linken Seite zwei pseudokubische Einheitszellen hervorgehoben, wobei die  $\text{RuO}_6$ -Oktaeder zusätzlich gekennzeichnet sind. In Relation dazu ist die Größe und Lage der orthorhombischen Einheitszelle auf der rechten Seite der Abbildung dargestellt. Das Volumen der orthorhombischen Einheitszelle entspricht dem vierfachen der pseudokubischen. Die Grundfläche der orthorhombischen Einheitszelle ist gegenüber der pseudokubischen um  $45^\circ$  gedreht (Abb. 2.8 (a)). Somit entsprechen zwei Gitterparameter der orthorhombischen Einheitszelle annähernd der Länge der Seitendiagonalen der pseudokubischen Einheitszelle.

Durch eine präzise Strukturbestimmung [80] ergibt sich

$$a_{OR} = 5,5670 \approx \sqrt{2} \cdot a_{PK} \quad (2.13)$$

$$b_{OR} = 5,5304 \approx \sqrt{2} \cdot a_{PK} \quad (2.14)$$

$$c_{OR} = 7,8446 \approx 2 \cdot a_{PK} \quad (2.15)$$

mit OR : Gitterkonstanten der orthorhombischen Einheitszelle

PK : Gitterkonstante der pseudokubischen Einheitszelle.

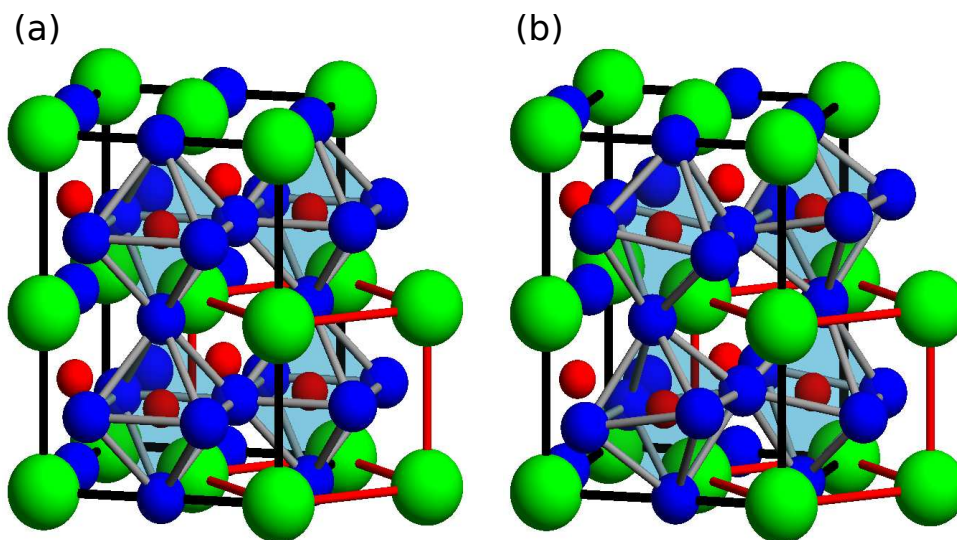


Abbildung 2.8: Orthorhombische  $\text{SrRuO}_3$ -Einheitszelle, (a) unverzerrt und (b) mit geometrischer Verzerrung der  $\text{RuO}_6$ -Oktaeder.

Dies verdeutlicht die leichten Verzerrungen der Struktur, welche für eine detaillierte Analyse mit in die Betrachtung einbezogen werden müssen. Die Vergrößerung der Einheitszelle ist bedingt durch die  $\text{RuO}_6$ -Oktaeder, da jeweils benachbarte Oktaeder in entgegengesetzter Richtung verzerrt sind. Diese Verdrehung und Verkippung der  $\text{RuO}_6$ -Oktaeder wird induziert durch geometrische Verzerrungen [81–84]. Die Oktaeder sind entlang der c-Achse alternierend verkippt bei einer gleichzeitigen Rotation um die b-Achse der orthorhombischen Einheitszelle. Die Art der Verzerrungen kann entsprechend der Glazer-Notation durch  $a^-a^-c^+$  beschrieben werden. Dies hat eine Verschiebung der Sauerstoffatome zur Folge, wie sie in Abb. 2.8 (b) dargestellt ist. Man erhält eine Verringerung des Ru-O-Ru-Bindungswinkels von  $180^\circ$  für kubisches  $\text{SrRuO}_3$  auf einen Wert im Bereich zwischen  $163^\circ$  [83],  $162^\circ$  [85] und  $159^\circ$  [86].

Während bei einer kubischen Einheitszelle durch die Rotationssymmetrie nur eine Ausrichtung möglich ist, liegen für die orthorhombische Einheitszelle sechs Varianten vor (Abb. 2.9). Da jeweils zwei davon experimentell nicht unterscheidbar sind, kann diese Zahl auf drei Domänen reduziert werden, welche



sich maßgeblich durch die Ausrichtung der  $[001]_{OR}$ -Achse unterscheiden. Dabei verläuft die  $[001]_{OR}$ -Richtung entweder parallel zur Oberfläche des Substrates (X- und Y-Konfiguration) oder entlang der Oberflächennormalen (Z-Konfiguration). Untersuchungen durch Elektronenbeugung ausgewählter Bereiche (SAED) haben gezeigt, dass die Verteilung der Domänen von  $\text{SrRuO}_3$  auf  $\text{SrTiO}_3(001)$  vom Fehlschnitt des Substrates abhängig ist [87–89]. So wurde bei einem relativ hohen Fehlschnitt von 1,9% ein Oberflächenanteil von mehr als 95% X-Domänen, weniger als 5% Y-Domänen und deutlich weniger als 1% Z-Domänen festgestellt. Im Vergleich dazu lag bei einer  $\text{SrRuO}_3$ -Schicht auf  $\text{SrTiO}_3(001)$  ohne Fehlschnitt ein nahezu gleicher Anteil an X- und Y-Domänen vor, während keine Z-Domänen gefunden wurden [88]. Dies zeigt, dass mit steigendem Fehlschnitt eine der In-Plane-Domänen bevorzugt wird, während die Z-Domäne weiterhin fast vollständig unterdrückt wird.

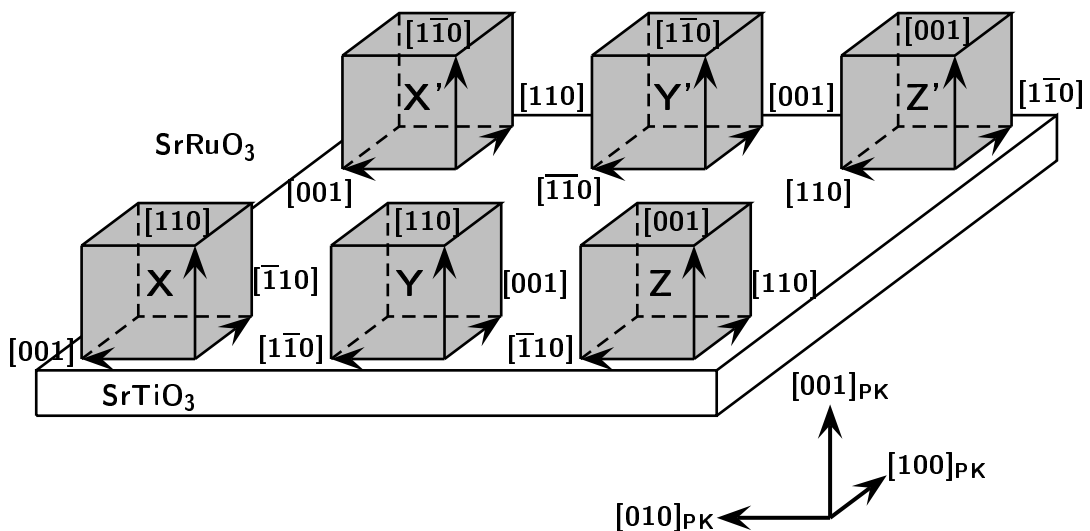


Abbildung 2.9: Ausrichtungen der orthorhombischen Einheitszelle von  $\text{SrRuO}_3$  auf  $\text{SrTiO}_3(001)$  nach [88].

Die elektronische Struktur von  $\text{SrRuO}_3$  im Bereich des Fermi-Niveaus setzt sich aus den besetzten O 2p, den halbbesetzten Ru 4d  $t_{2g}$  und den unbesetzten Ru 4d  $e_g$  und Sr 4d Zuständen zusammen [90–92]. Die Sauerstoff 2p Zustände erstrecken sich über einen Energiebereich von ca. -8 eV bis fast -2 eV [86, 93]. Zwischen den O 2p und den Ru 4d Zuständen ist eine kleine Bandlücke von ca. 1 eV [94, 95]. Allerdings liegt eine starke Hybridisierung der Ru 4d mit den O 2p Orbitalen vor [94, 96]. Von -2 eV bis +1 eV folgen die Ru 4d  $t_{2g}$  Zustände. Diese sind halbbesetzt mit vier Elektronen. Die unbesetzten Ru 4d  $e_g$  Zustände sind von diesen deutlich getrennt und befinden sich in einem Energiebereich von +2 eV bis +5 eV. Angrenzend an diese sind ab +5 eV die unbesetzten Sr 4d Zustände zu finden.

Aufgrund der halbbesetzten Ru 4d Zustände weist  $\text{SrRuO}_3$  im Gegensatz zu  $\text{SrTiO}_3$  keine Bandlücke auf. Dies führt dazu, dass  $\text{SrRuO}_3$  häufig Anwendung als Elektrodenmaterial in oxidbasierten elek-

tronischen Bauelementen findet. Über den gesamten Temperaturbereich liegt eine gute elektrische Leitfähigkeit vor. Oberhalb von  $T_C$  verhält sich der elektrische Widerstand direkt proportional zur Temperatur. Mit dem Einsetzen der ferromagnetischen Ordnung erhöht sich der Anstieg der Widerstandskurve, wodurch die elektrische Leitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen weiter verbessert wird [14, 94, 97]. Dabei konnte gezeigt werden, dass die strukturelle Ordnung der  $\text{SrRuO}_3$ -Schichten einen entscheidenden Einfluss auf die Größe des Widerstands hat. Ein hoher Grad an Unordnung kann dabei sogar isolierende Eigenschaften bewirken [98–100].

Neben der Rotation und Verkippung der  $\text{RuO}_6$ -Oktaeder tritt bei  $\text{SrRuO}_3$  auch eine leichte Jahn-Teller-Verzerrung auf [101, 102]. Durch eine Kompression der Oktaeder entlang der  $[001]_{OR}$ -Richtung (z-Achse der orthorhombischen Einheitszelle) um ca.  $0,01 \text{ \AA}$ , wird eine Aufspaltung der Ru 4d  $t_{2g}$  Zustände bewirkt [103]. Die Ru 4d  $d_{xy}$  und  $d_{yz}$  Orbitale werden leicht in der Energie angehoben. Dies führt dazu, dass bei  $\text{SrRuO}_3$  eine  $d_{xz}^2 d_{xy}^1 d_{yz}^1$  Konfiguration der Ru 4d Zustände vorliegt. Das entspricht einem d4 Zustand mit einem Gesamtspin von  $S=1$ . Dieser Zustand mit niedrigem Spin durch die ungleiche Spinverteilung im Ru 4d  $t_{2g}$  Orbital bei gleichzeitig unbesetztem Ru 4d  $e_g$  Orbital, zeigt nur eine geringe Jahn-Teller-Verzerrung. Eine deutliche Vergrößerung des Effekts würde sich durch einen d4 Zustand mit  $S=2$  ergeben, bei dem der hohe Spin durch eine Besetzung eines 4d  $e_g$  Orbital erreicht wird. Dies wird für ultradünne Schichten von  $\text{SrRuO}_3$  in Verbindung mit einem Metall-Isolator-Übergang vorausgesagt [104].

## 3 Apparativer Aufbau und Probenpräparation

### 3.1 Vakuumapparatur

Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden in einer Ultrahochvakuum(UHV)-Apparatur vom Typ Leybold-Heraeus PU 450 durchgeführt. Im Folgenden soll auf den Aufbau der Apparatur, der schematisch in Abb. 3.1 dargestellt ist, sowie die zur Verfügung stehenden Analysemethoden eingegangen werden. Da der prinzipielle Aufbau schon in den Arbeiten von Dirk Badt [105] und Stefan Großer [106] beschrieben wurde, soll hier vor allem auf die seitdem geänderten Bauelemente eingegangen werden. Durch eine grundlegende Reinigung und Instandsetzung der Apparatur konnte nach dem Abpumpen und Ausheizen ein Basisdruck von  $p < 1 \cdot 10^{-10}$  mbar erreicht werden. Die Kontrolle des Drucks in der Hauptkammer erfolgt über eine Messröhre mit einer Heißkathode. Mit Hilfe des Transfersystems lassen sich ohne Bruch des Vakuums in der Hauptkammer neue STM-Spitzen und Proben einschleusen. Die Erzeugung des Vakuums im Transferbereich wird durch eine Turbomolekularpumpe (TMP) bewerkstelligt. Innerhalb der UHV-Apparatur steht ein Manipulator zur Verfügung, der es ermöglicht, die eingebrachten Proben zu greifen und zwischen den einzelnen Stationen zu transferieren. Am Präparationsplatz ist als Widerstandsheizung ein thoriertes Wolframfilament installiert, das die zusätzliche Möglichkeit der Elektronenstoßheizung bietet. Durch das Anlegen einer Spannung von bis zu +1000 V an der Probe können im UHV Temperaturen von bis zu 1600 K erreicht werden. Weiterhin stehen zur Probenpräparation ein Gasdosiersystem mit Feindosierventilen für Sauerstoff und Argon sowie eine Sputteranlage zur Reinigung der Proben mit Ionenbeschuss zur Verfügung. Zur Probenanalyse werden ein System zur Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) mit Vorderansicht und ein Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop (TT-STM) in einem Durchfluß-Kryostaten genutzt. Der Kryostat mit dem darin befindlichen STM wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt, so dass für die Messungen eine Arbeitstemperatur von 90 K eingestellt werden kann. Die Kontrolle der Temperatur erfolgt dabei über eine 4-Punkt-Widerstandsmessung. Mittels einer Regelschleife zur Einstellung des LN<sub>2</sub>-Flusses und einer Gegenheizung im Kryostaten können die Temperaturschwankungen auf einen Wert kleiner als 0,1 K reduziert werden. Eine Temperaturstabilisierung ist essentiell, um die thermische Drift während der STM-Messungen zu minimieren. Zusätzlich dient der Kryostat als Kühlfalle, was eine Verringerung des Drucks in der Nähe des STMs bewirkt. Die Kontamination der Probe über den

Verlauf einer mehrtägigen Messung kann so deutlich verringert werden. Mittels eines Wobble-Sticks lässt sich die Probe im Kryostaten verschieben und durch Klemmelemente mechanisch befestigen.

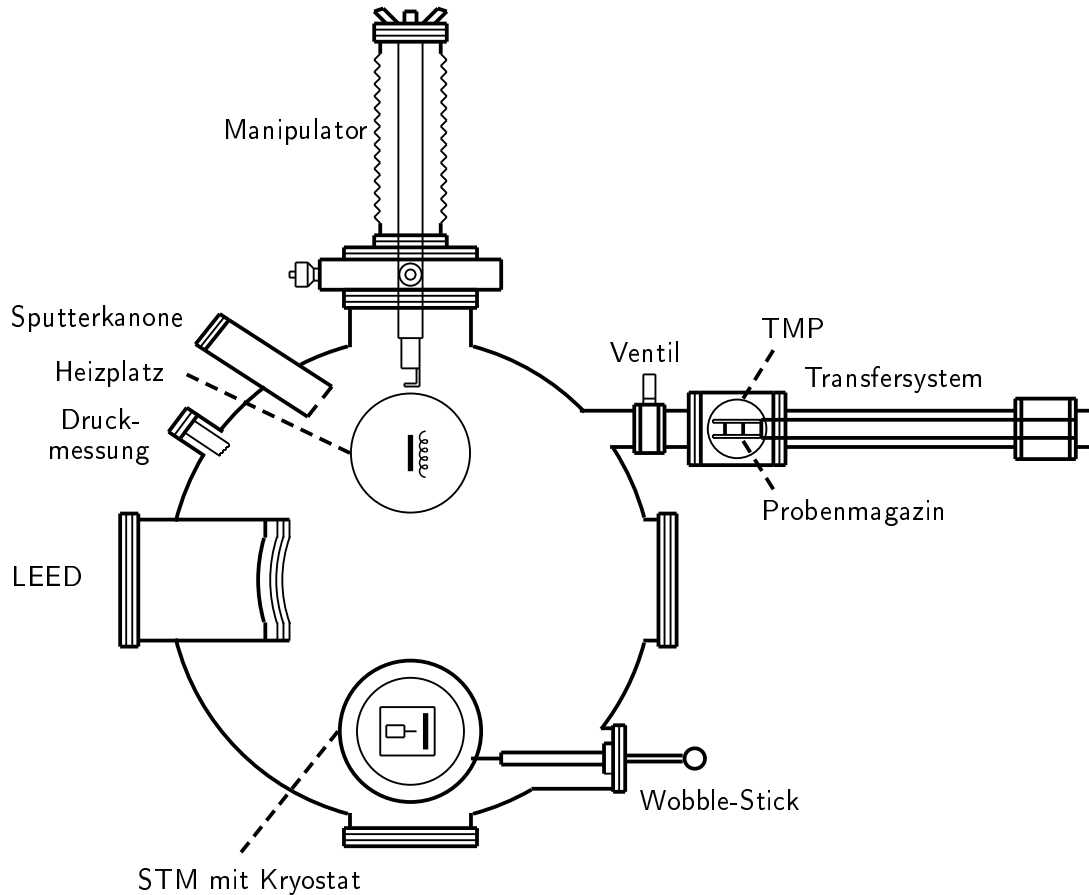


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der UHV-Apparatur, horizontaler Schnitt, Blick von oben.

Neben der mechanischen Befestigung der Probe ist vor allem die Schwingungsdämpfung des Systems von großer Wichtigkeit, um stabile STM-Messungen durchführen zu können. Dabei kommen drei verschiedene Dämpfungsstufen zum Einsatz. Die erste ist eine pneumatische Lagerung der gesamten Apparatur auf vier Schwingungsisolatoren, welche unter einem Luftdruck von ca. 8 bar stehen. Dies bewirkt vor allem die Dämpfung von niederfrequentem Trittschall und Gebäudeschwingungen. Eine zusätzliche Entkopplung von Gebäudeschwingungen wird mittels einer Durchtrennung des Estrichs um die Stellfläche der Apparatur erreicht. Die zweite Stufe ist die Aufhängung des STM im Kryostaten an drei Metallfedern, um es von der restlichen Vakuumparatur zu entkoppeln. Dadurch soll gewährleistet werden, dass keine mechanischen Schwingungen von anderen Bauteilen auf das STM übertragen werden können. Durch die Geometrie des Aufbaus werden dabei insbesondere Schwingungen in z-Richtung gedämpft.

Als dritte Methode gibt es im STM eine aktive Dämpfungsstufe in Form einer Wirbelstrombremse. Dazu wurden auf der Unterseite der schwingend gelagerten STM-Platte Magnete angebracht, die mit der

darunterliegenden Kupferplatte vom Kryostaten wechselwirken. So werden im Falle einer Bewegung entsprechend der Lenzschen Regel im Kupfer Wirbelströme induziert, welche den Permanentmagneten entgegengesetzte Magnetfelder erzeugen. Dies führt zu einer Abbremsung der Bewegungen des STM und somit zu einer Reduzierung der Abklingzeit von eingekoppelten Schwingungen. Diese Dämpfung ist vor allem bei Bewegungen in x- bzw. y-Richtung sehr effektiv.

Neben den mechanischen Schwingungen muss für eine störungsfreie Messung auch der Einfluss von elektrischen Feldern und 50 Hz-Schwingungen minimiert werden. Um dies zu erreichen, wurde die STM-Messelektronik von den restlichen elektrischen Geräten entkoppelt und über eine extra gesicherte Steckdosenleiste betrieben. Außerdem wurde eine Kupferlitze zwischen der Masse der elektrischen Geräte, der UHV-Apparatur und dem Gehäuse der STM-Messelektronik installiert, um Unterschiede im elektrischen Nullpotential und damit Masseschleifen zu verhindern. Eine zusätzliche Verbesserung brachte die Ummantelung des STM-Vorverstärkers und der Kabel mit Aluminiumfolie. Dadurch wurde nach dem Prinzip eines Faradayschen Käfigs die Einkopplung von elektrischen Störfeldern reduziert.

## 3.2 Spitzenpräparation

Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden mit selbst hergestellten STM-Spitzen aus Wolframdraht mit einer Stärke von 0,4 mm durchgeführt. Um Quetschungen und ein Aufspalten des Drahtes zu verhindern, wurde zum Schneiden statt eines Seitenschneiders ein elektrischer Trennschneider verwendet. Die Formung der Spitze wurde durch elektrochemisches Ätzen mit Natriumhydroxid erreicht [106]. Dabei wurde zunächst eine Seite des Drahtes angeätzt, um Grate zu entfernen. Danach wurde der Draht in der Einspannung gedreht und durch minimalen Kontakt mit der Natronlauge geätzt. Aufgrund von Adhäsionskräften zwischen Lauge und Draht kommt es dabei zur Ausbildung der Spitzenform. Anschließend wurde die Spitze mit destilliertem Wasser gereinigt, um Salzurückstände zu entfernen. Das Ergebnis wurde unter einem Lichtmikroskop bei maximal 50-facher Vergrößerung untersucht, um die makroskopische Form der Spitze zu beurteilen. Die so erhaltene Spitze wurde darauf mittels zweier Schrauben in einem Spitzenhalter mechanisch durch Klemmung befestigt und über die Schleuse in die STM-Apparatur eingesetzt.

Da eine *in situ* Reinigung der Spitze durch Heizen oder Sputtern aufgrund der konstruktiven Gegebenheiten der Kammer nicht möglich war, konnte die Spitze nur im STM selbst gereinigt werden. Hierzu wurden Messungen mit hohen Tunnelspannungen über einer reinen Silber-Oberfläche durchgeführt [106]. Dies ergab eine Neuformung der Spitze im Bereich des Tunnelkontaktes, wobei Adsorbate von der Spitze entfernt wurden. Die Charakterisierung der Spitzenqualität erfolgte dabei durch die Anzahl und Schärfe der Feldemissionsresonanzen bei Spektroskopien der Silberoberfläche. Da die Ag-Probe nicht über die komplette Experimentierphase zur Verfügung stand, mussten auch andere Methoden angewendet werden. Die Reinigung der Spitze erfolgte in diesen Fällen direkt über den zu untersuchenden Oxiden durch Spannungsstöße von bis zu  $\pm 10$  V. Auch  $I(Z)$ -Spektroskopien, also ein gezieltes

Annähern und Entfernen von der Probe bei konstanter Spannung, erwiesen sich hierbei als hilfreich. Diese Präparation der Spitze im STM wurde solange durchgeführt, bis es möglich war, ein stabiles Bild der Oberfläche ohne Doppelspitzen zu erlangen. Mit Hilfe von  $I(U)$ -Spektren bei konstanter Höhe wurde zudem geprüft, ob Spitze und Probe metallische Eigenschaften aufweisen. Obwohl die Reinigung und Charakterisierung der STM-Spitze über einem Oxid schwieriger ist als über einem reinen Metall-Substrat, konnten durch diese Art der Spitzenpräparation gute reproduzierbare Ergebnisse für Topographie und Spektroskopie gewonnen werden.

### 3.3 Probenpräparation

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden drei  $\text{SrRuO}_3$ -Proben untersucht, welche in zwei verschiedenen UHV-Apparaturen präpariert wurden. Um eine gute Vergleichbarkeit der Proben zu gewährleisten, wurden entsprechend ähnliche Präparationsbedingungen gewählt. In beiden Fällen wurden die Schichten durch 'Pulsed Laser Deposition' (PLD) gewachsen. Bei dieser Methode erfolgt die Abscheidung durch Laserablation [107, 108]. Dabei wird ein gepulster Laser auf einem Target, in diesem Fall  $\text{SrRuO}_3$ , fokussiert. Durch die hohe Energie wird ein starker lokaler Temperaturanstieg erzeugt, der dazu führt, dass Material vom Target verdampft und auf dem Substrat, hier  $\text{SrTiO}_3$ , kondensiert. Da bei Raumtemperatur nur eine amorphe Schicht entsteht, wurde das Substrat während des Aufdampfprozesses zusätzlich geheizt, so dass durch erhöhte Oberflächendiffusion eine Ordnung des aufgebracht Materials erfolgt. Um eine Reduktion des Films zu vermeiden, erfolgt das Aufdampfen unter Sauerstoffatmosphäre. Im konkreten Fall betrug die Depositionstemperatur 920 K mit einem Sauerstoffpartialdruck von 0,13 mbar.

Die ersten beiden untersuchten Proben wurden am Max-Planck-Institut in Halle/S. präpariert [109]. Als Substrat wurde  $\text{SrTiO}_3(001)$  mit einem Fehlschnitt von  $0,1^\circ$  verwendet. Für den Aufdampfprozess kamen 2000 Laserpulse mit einer Frequenz von 5 Hz bei einem Substrat-Target Abstand von 6,5 cm zur Anwendung. Da die Schichtdicke der Proben laut Kalibrierung 40 nm ist, entspricht dies einer Aufwachsrate von  $6 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ . Anschließend wurden die Proben zur Kontrolle ex situ per Rasterkraftmikroskop (AFM) charakterisiert (Abb. 3.2). Bei der ersten Probe (Abb. (a)) erscheint das Bild durch eine geringere Auflösung der AFM-Spitze leicht verschwommen. Trotzdem erkennt man deutlich die einzelnen Terrassen. Die Stufenkanten verlaufen entsprechend des Substrat-Fehlschnitts in  $[100]$ -Richtung. Außerdem sind direkt an den Stufenkanten stellenweise starke Vertiefungen zu erkennen, welche im Kapitel 4.4.2 näher beschrieben werden. Für die zweite Probe (Abb. (b)) sind diese Vertiefungen nicht vorhanden. Durch eine verbesserte Auflösung sind die Stufenkanten und auch einzelne Inseln auf den Terrassen deutlich sichtbar. Die Größe der Terrassen ergibt sich dabei aus dem Fehlschnitt des Substrates. Da entlang der  $[010]$ -Richtung über eine Strecke von 4  $\mu\text{m}$  siebzehn Terrassen sichtbar sind, ergibt sich eine durchschnittliche Breite von 235 nm. Mit der Höhe einer pseudokubischen Stufenkante von  $\text{SrRuO}_3$  von 0,393 nm erhält man folglich einen Fehlschnitt von knapp  $0,1^\circ$ , was in guter

Übereinstimmung mit den Herstellerangaben ist. Die Proben wurden nach den AFM-Untersuchungen an Luft zum STM-Labor transportiert und dort in die UHV-Apparatur eingesetzt.

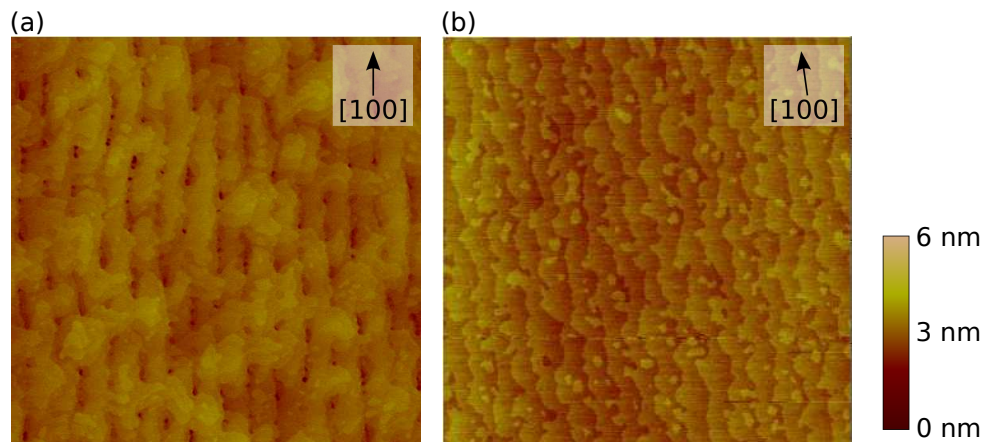


Abbildung 3.2: AFM-Aufnahmen der ersten (a) und zweiten (b) mittels PLD am Max-Planck-Institut präparierten  $\text{SrRuO}_3$ -Probe ( $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ ).

Die dritte Probe wurde über eine Kooperation innerhalb der Martin-Luther-Universität am Interdisziplinären Zentrum für Materialwissenschaften (IZM) in Halle/S. per PLD gefertigt. Die Präparationsbedingungen wurden analog zu den ersten beiden Proben gewählt, lediglich der Substrat-Target Abstand war mit 4,5 cm etwas geringer. Der Aufdampfvorgang wurde mittels Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion (RHEED) kontrolliert (Abb. 3.3). In Abb. (a) ist der Beginn des Schichtwachstums zu sehen. Nachdem bei  $t=12$  s das Abscheiden des Materials vom Target auf das Substrat beginnt, erfolgt ein rapider Abfall der RHEED-Intensität durch eine Aufrauung der Oberfläche. Wenn die Hälfte der Oberfläche bedeckt ist, wird ein Minimum erreicht ( $t=20$  s) und nachdem sich eine geschlossene Schicht gebildet hat, liegt das erste Maximum vor ( $t=28$  s). Das zweite Maximum und damit die zweite geschlossene Lage wird bei  $t=42$  s erreicht. Die klar definierten Minima und Maxima entsprechen einem zweidimensionalen Lagenwachstum. Nach zwei Oszillationen erfolgt ein langsames Einpegeln der RHEED-Intensität (Abb. (b)). Dies deutet auf eine Änderung des Wachstumsmechanismus vom Lagenwachstum zum 'step-flow'-Wachstum hin. Dabei wachsen neue Lagen beginnend von den Stufenkanten aus. Dies wird bis zum Ende des Aufdampfprozesses nach 1600 s beibehalten, der in Abb. (b) durch ein Absinken der Intensität gekennzeichnet ist. Als Begründung für den Wechsel der Wachstumsart wird eine Änderung der Mobilität der Adatome vorgeschlagen [75]. Diese ist anfangs sehr gering und nimmt im Verlauf des Aufdampfprozesses zu, was eine Verschiebung der Nukleationszentren von den freien Terrassen hin zu den Stufenkanten bewirkt. Für den Verlauf der RHEED-Oszillationen ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit der Literatur [75, 79]. Außerdem konnte aus den Daten die Abscheidungsrate mit  $1,7 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$  bestimmt werden. Verglichen mit den ersten beiden Proben wurde also um einen Faktor 3,5 langsamer aufgedampft. Ein langsames Wachstum sollte allerdings keinen negativen Einfluss auf die Qualität der Schicht haben.

Nach dem Aufdampfprozess wurde die Probe über einen Vakuumtransportkoffer im UHV zum STM-

Labor transportiert. Dort wurde sie ohne Unterbrechung des Vakuums über die Schleuse in die UHV-Apparatur eingesetzt. Durch dieses Experiment wurde untersucht, inwiefern der Transport an Luft und das nachträgliche Heizen der ersten beiden Proben einen Einfluss auf die Qualität der  $\text{SrRuO}_3$ -Schicht und die erhaltenen Ergebnisse haben.

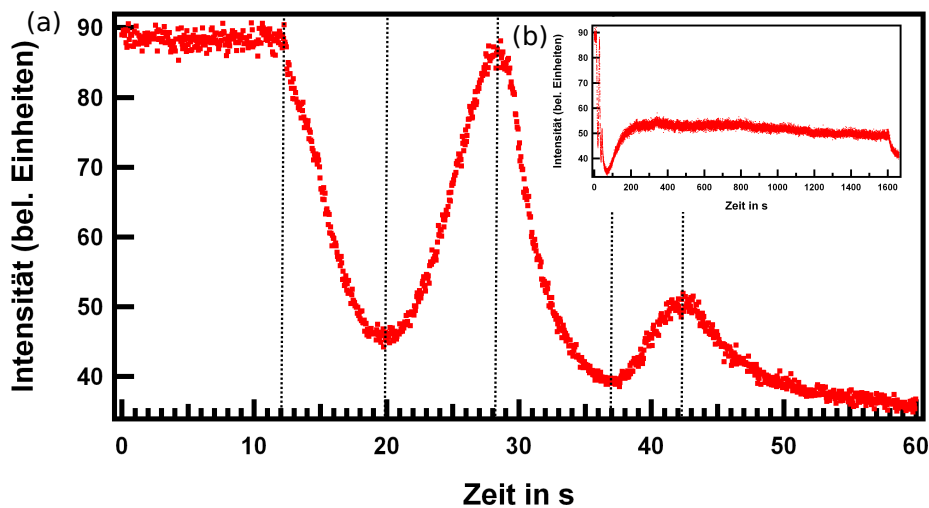


Abbildung 3.3: (a) RHEED-Oszillationen zu Beginn des  $\text{SrRuO}_3$ -Aufdampfprozesses.  
(b) Gesamter Aufdampfprozess mit dem Übergang zum 'step-flow'-Wachstum.

Die im zweiten Teil dieser Arbeit untersuchten  $\text{BaTiO}_3$ -Schichten auf  $\text{Pt}(111)$  wurden durch Magnetronspütern präpariert [110]. Dabei wird Argon mit beigemischem Sauerstoff als Sputtergas verwendet, welches durch das Anlegen einer hochfrequenten Spannung zwischen Substrat und Target ionisiert wird. Durch ein inhomogenes Magnetfeld im Bereich des Targets werden die Elektronen entsprechend der Lorentzkraft auf das Target gelenkt und laden dieses negativ auf. Die positiv geladenen Argonionen werden somit auf das Target beschleunigt und schlagen bei ihrem Aufprall Material aus der Oberfläche, das auf dem Substrat abgeschieden wird. Nähere Beschreibungen zum verwendeten planaren Magnetron sind in der Doktorarbeit von Stefan Förster enthalten [60]. Die Präparationsparameter sind zu Beginn von Kapitel 5.1 zusammengefasst.



## 4 SrRuO<sub>3</sub> auf SrTiO<sub>3</sub>(001)

### 4.1 Einleitung

Seit über 50 Jahren ist SrRuO<sub>3</sub> Gegenstand intensiver wissenschaftlicher Untersuchungen. Im Laufe dieser Zeit wurden die verschiedensten physikalischen Techniken angewandt, um einen Einblick in die Eigenschaften und Anwendungen von SrRuO<sub>3</sub> zu erlangen. Dabei war es anfangs das ferromagnetische Verhalten des kompakten SrRuO<sub>3</sub>-Materials, das das Interesse der Forschung geweckt hatte [71, 74, 111]. Durch die Herausforderungen der Nanotechnologie und die Fortschritte bei den Präparationsmethoden rückten aber bald dünne Filme von SrRuO<sub>3</sub> in den Mittelpunkt der wissenschaftlichen Studien an diesem Material. So ist es mittlerweile möglich, SrRuO<sub>3</sub> mittels Elektronenstrahlverdampfung (EBPVD) [112, 113], Magnetronspütern [114], metallorganischer chemischer Gasphasenabscheidung (MOCVD) [115–117] und insbesondere Laserstrahlverdampfen (PLD) [118–121] definiert bis hin in den Monolagenbereich zu präparieren. Auf diesem Wege konnten eine Vielzahl neuer Erkenntnisse gewonnen werden. Hervorzuheben sind dabei neben neuen Informationen zum Ferromagnetismus vor allem die hervorragenden elektronischen Transporteigenschaften dieses Materials. Von besonderem Interesse ist dabei, dass SrRuO<sub>3</sub> zu den wenigen komplexen Oxiden gehört, welche ohne zusätzliche Dotierung eine metallische Leitfähigkeit besitzen. Dazu kommt eine gute Gitteranpassung zu vielen anderen Oxiden aus der Reihe der Perowskite [114] und eine hohe chemische Stabilität. Dies führt dazu, dass sich SrRuO<sub>3</sub> ausgezeichnet als Elektrodenmaterial in oxidbasierten Heterostrukturen eignet [12, 15, 122]. Weiterhin findet es Einsatz in magnetischen Tunnelübergängen [14] und ist in Verbindung mit SrTiO<sub>3</sub> durch Magnetoelektrizität auch in multiferroischen Anwendungen denkbar [17]. Somit ergibt sich eine ganze Palette von Möglichkeiten für dieses vielseitig anwendbare Material. Insgesamt sind bis zum heutigen Tag über 1500 wissenschaftliche Veröffentlichungen zum Thema SrRuO<sub>3</sub> erschienen. Allerdings ist einer kürzlich erschienenen Übersichtsarbeit zu entnehmen, dass es "trotz allem was bisher erforscht wurde, immer noch an einem umfassenden Verständnis von SrRuO<sub>3</sub> mangelt und weitere Herausforderungen vorhanden sind"[18]. In der vorliegenden Arbeit soll ein weiterer Beitrag zum tieferen Verständnis von SrRuO<sub>3</sub> geleistet werden. Zu diesem Zweck wurden 40 nm dicke SrRuO<sub>3</sub>-Filme auf SrTiO<sub>3</sub>(001) mittels PLD präpariert und mit STM, STS und LEED bezüglich ihrer topographischen, elektronischen und strukturellen Eigenschaften in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck untersucht.

Das nachfolgende Kapitel behandelt die Topographie, strukturelle Ordnung und elektronische Zustandsdichte der SrRuO<sub>3</sub>-Filme. Zunächst wird eine detaillierte Analyse des LEED-Beugungsbildes durchgeführt, wobei die Zuordnung der einzelnen LEED-Reflexe zur Oberflächenrekonstruktion und zu den Domänen der orthorhombischen Einheitszelle vorgenommen werden soll. Des Weiteren wird das Wachstum von Fehlstelleninseln innerhalb der SrRuO<sub>3</sub>-Oberfläche bei steigenden Heiztemperaturen detailliert untersucht. Zudem interessiert die Stabilität der Oberfläche gegenüber einer Verminderung des Sauerstoffpartialdrucks während der Heizvorgänge. Den nächsten Schwerpunkt bildet die Untersuchung von Proben nach Luftexposition, wobei der Einfluss des Temperns im Hochvakuum auf die Morphologie der SrRuO<sub>3</sub>-Schichten betrachtet werden soll. Danach werden die Veränderungen der Oberfläche durch Heizschritte mit steigender Temperatur vorgestellt. Im Zuge dessen wird insbesondere auf die Rekonstruktion der Oberfläche eingegangen, die durch Bildung von Dimer-Ketten in c(2x2)-Struktur geprägt ist. Dabei stehen vor allem die Verschiebungen der Atome durch die Dimerisierung im Mittelpunkt der Betrachtung. Im darauffolgenden Teil dieses Kapitels soll mittels STS auf die elektronische Struktur nahe des Fermi-Niveaus eingegangen und eine energetische Zuordnung der gefundenen elektronischen Zustände unternommen werden. Abschließend folgt eine Betrachtung zur Terminierung der Oberfläche, wobei die Ausbildung einer Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>-Toplage durch die thermische Desorption von RuO<sub>4</sub> vorgeschlagen wird.

## **4.2 Untersuchung der Topographie in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck**

Das Ziel der Experimente war es, die Veränderungen der Probenoberfläche durch das Heizen und den Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks genauer zu untersuchen. Aufgrund der Oberflächensensitivität von LEED und STM ist es wichtig, dass die Probe frei von Adsorbaten ist, um eine detaillierte Analyse zu ermöglichen. Deshalb wurde durch die Nutzung eines Vakuumtransportkoffers ein Transfer der Probe ohne Bruch des Vakuums gewährleistet. Ein Vergleich mit an Luft transferierten Proben, insbesondere bezüglich des Einflusses der Adsorbate auf die Fehlstelleninselbildung, ist in den darauffolgenden Kapiteln angefügt.

Direkt nach dem Koffertransfer zeigte sich im LEED eine Überstruktur von hoher Brillanz (Abb. 4.1). Dies beweist, dass diese Reflexe nicht erst durch das spätere Heizen induziert werden, sondern schon von Beginn an ein typisches Merkmal von SrRuO<sub>3</sub> sind. Da es bezüglich der LEED-Charakterisierung von SrRuO<sub>3</sub> in der Literatur verschiedene Angaben gibt, soll im Folgenden auf den Ursprung der einzelnen Reflexe eingegangen werden. Wie in Abb. 4.1 (a) zu sehen ist, zeichnen sich die Reflexe auf den (1x1)-Positionen durch eine hohe Intensität aus. In weiteren Experimenten konnte gezeigt werden, dass diese Reflexe selbst nach einem Transport an Luft noch deutlich zu sehen sind (Vgl. Kapitel 4.3 und [123]). Die zusätzlichen Reflexe, die nach Luftexposition nur noch sehr schwach zu erkennen waren, können nach dem Transport im Vakuumkoffer deutlich besser aufgelöst werden (Abb. 4.1 (b)).

Entsprechend der Oberflächenempfindlichkeit von LEED zeigt sich durch das gute Beugungsbild eine deutlich geringere Bedeckung der Probe mit Adsorbaten, als es bei den an Luft transportierten Proben der Fall war.

In der Analyse der Detail-Aufnahme auf Abb. 4.1 (b) ergeben sich Bezug nehmend auf das rote Quadrat aus Abb. (a) Reflexe auf den Seitenhalbierenden (gelb) und der zentralen Position (grün). In [124] wird dies als  $p(2 \times 2)$ -Struktur interpretiert. Im STM konnten dort allerdings nur  $(2 \times 1)/(1 \times 2)$ -Reihen abgebildet werden, was zwar die gelb markierten Reflexe erklärt, nicht aber den Reflex auf der zentralen Position. Im Gegensatz dazu wurde bei [125] im LEED ausschließlich eine  $c(2 \times 2)$ -Struktur mit zentralen Reflexen beobachtet, welche auf die orthorhombische Einheitszelle von  $\text{SrRuO}_3$  zurückgehen soll.

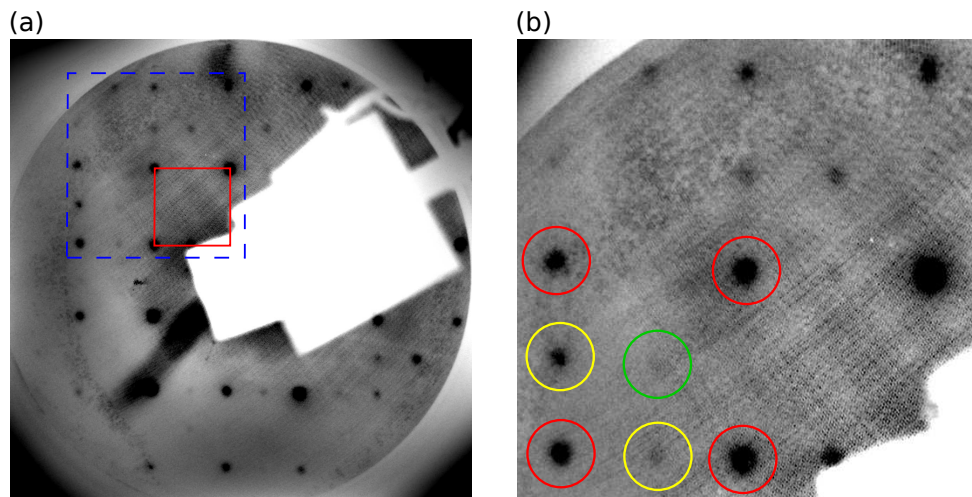


Abbildung 4.1: LEED-Aufnahme von 40 nm  $\text{SrRuO}_3$  auf  $\text{SrTiO}_3(001)$  nach Transport im Vakuumkoffer.

(a) Aufnahme bei 183 eV, die  $(1 \times 1)$  Struktur ist mit einem roten Quadrat gekennzeichnet, zusätzliche Reflexe sind an verschiedenen Stellen sichtbar.

(b) Detail-Aufnahme des blau umrandeten Bereichs aus (a),  $(1 \times 1)$ -Reflexe mit roten Kreisen,  $(2 \times 1)/(1 \times 2)$ -Reflexe mit gelben Kreisen,  $c(2 \times 2)$ -Reflex mit grünem Kreis markiert.

Bei der Erklärung der Reflexe der in Abb. 4.1 sichtbaren Überstruktur spielt diese orthorhombische Einheitszelle eine wichtige Rolle. Wie in Kapitel 2.4.4 gezeigt wurde, gibt es drei verschiedene Varianten in denen  $\text{SrRuO}_3$  auf einem pseudokubischen Substrat aufwachsen kann [81, 88]. Insbesondere muss unterschieden werden zwischen der z-Richtung mit der  $[001]$ -Achse der orthorhombischen Einheitszelle senkrecht zum Substrat und der x- bzw. y-Richtung, wobei die  $[001]$ -Richtung in der Oberflächenebene und die Einheitszelle auf der Kante liegt. Nach [88] ist bekannt, dass  $\text{SrRuO}_3$  auf  $\text{SrTiO}_3$  vornehmlich in x- bzw. y-Richtung aufwächst. Für ein Substrat ohne Fehlschnitt ergibt sich eine Gleichverteilung von x- und y-Domänen, während keine z-Domänen auftreten. Durch einen geringen Fehlschnitt des Substrates wird eine der Domänen in der Oberflächenebene bevorzugt, wobei sich für einen Fehl-

schnitt von  $1,9^\circ$  ein Anteil von 95% x-Domänen, knapp 5% y-Domänen und deutlich weniger als 1% z-Domänen ergaben [88]. Da der Fehlschnitt der in dieser Arbeit verwendeten Substrate mit  $0,1^\circ$  sehr gering war, kann man davon ausgehen, dass x- und y-Domänen fast gleichverteilt vorliegen, aber keine z-Domänen vorhanden sind.

Während nun beim LEED immer über einen größeren Bereich mit mehreren Domänen gemittelt wird, ist es durch SAED möglich, gezielte Beugungsbilder einzelner Domänen aufzunehmen. Durch [87–89] ist bekannt, dass die Beugungsaufnahmen der x- bzw. y-Domänen eine (2x1)- bzw. (1x2)-Struktur ergeben. Für eine Domäne in z-Richtung ergibt sich dabei eine c(2x2)-Struktur.

Ausgehend von diesem Wissen kann man die in Abb. 4.1 gezeigten (2x1)- bzw. (1x2)-Reflexe den verschiedenen Domänen der orthorhombischen Einheitszelle zuweisen (x- und y-Domänen). Da aufgrund des geringen Fehlschnitts des Substrates aber keine z-Domänen vorhanden sind, kommt für die zentralen Reflexe hingegen ein anderer Ursprung in Frage. Wie in den folgenden STM-Untersuchungen gezeigt werden soll, werden diese durch eine c(2x2)-Oberflächenrekonstruktion des  $\text{SrRuO}_3$  hervorgerufen (Vgl. Abb. 4.12). Ausgehend von dieser Interpretation entsteht nämlich das Beugungsbild von  $\text{SrRuO}_3$  durch eine Überlagerung zweier verschiedener Strukturen, welche außerdem unterschiedlichen Ursprungs sind.

Um den Einfluss des Heizens und des Sauerstoffpartialdrucks näher zu untersuchen, wurde in der Folge die Probe bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar zu moderaten Temperaturen geheizt. Nach jedem Heizschritt wurde gewartet, bis die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt war, bevor die Sauerstoffzufuhr beendet wurde. Danach erfolgte die Untersuchung im LEED und das Einsetzen der Probe in den Kryostaten zur Einkühlung auf 90 K. Bei den letzten drei Heizschritten wurde dann die Temperatur mit 925 K konstant gehalten und der Sauerstoffpartialdruck beim Heizen schrittweise bis auf  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar reduziert.

In Abb. 4.2 sind die Ergebnisse der STM-Messungen, die zur Bestimmung der Oberflächen-Morphologie durchgeführt wurden, zusammengestellt. Je nach Bildausschnitt sind ein bis drei separate Terrassen zu erkennen, deren Höhendifferenz durch die Farbskala dargestellt ist. Eine dunklere Farbe entspricht dabei einer tieferliegenden Terrasse. Die geringe Anzahl an Stufenkanten bei einem Ausschnitt von  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  ist durch den Fehlschnitt des Substrates von nur  $0,1^\circ$  begründet. Daraus ergibt sich eine theoretische Terrassenbreite von 230 nm. Der Verlauf der Stufenkanten ist entsprechend dem  $\text{SrTiO}_3$ -Substrat in [100]-Richtung. In der STM-Aufnahme nach dem Heizen auf 550 K ist allerdings gut zu sehen, dass die Stufenkanten sich in [110]- bzw.  $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung ordnen. Im Gegensatz zu den Präparationen in den beiden folgenden Kapiteln lagen dabei nicht nur Stufenkanten mit 0,4 nm Höhe vor, sondern auch ganzzahlige Vielfache davon wurden beobachtet. Der Grund dafür ist die beim Aufdampfprozess um den Faktor 3,5 geringere Wachstumsrate gegenüber den nachfolgenden Präparationen. Obwohl die Präparationsbedingungen und der Fehlschnitt des Substrates diesen Proben entsprachen, führte das langsamere Aufdampfen, wie bei [126] beschrieben, zu Stufenstapeln auf der Oberfläche.

Bei der Messung der Probe ohne zusätzlichen Heizschritt wurde zudem trotz des Transfers im UHV-Koffer eine leichte Verunreinigung der Oberfläche mit Adsorbaten festgestellt. Dies ist ersichtlich im

ersten Bild von Abb. 4.2 durch horizontale Streifen. Durch die Wechselwirkung zwischen Fremdatomen und Tunnelspitze kam es zu Verzerrungen der Abbildung. Der Grund hierfür ist vermutlich ein nicht ausreichend guter Druck während des Transfervorgangs.

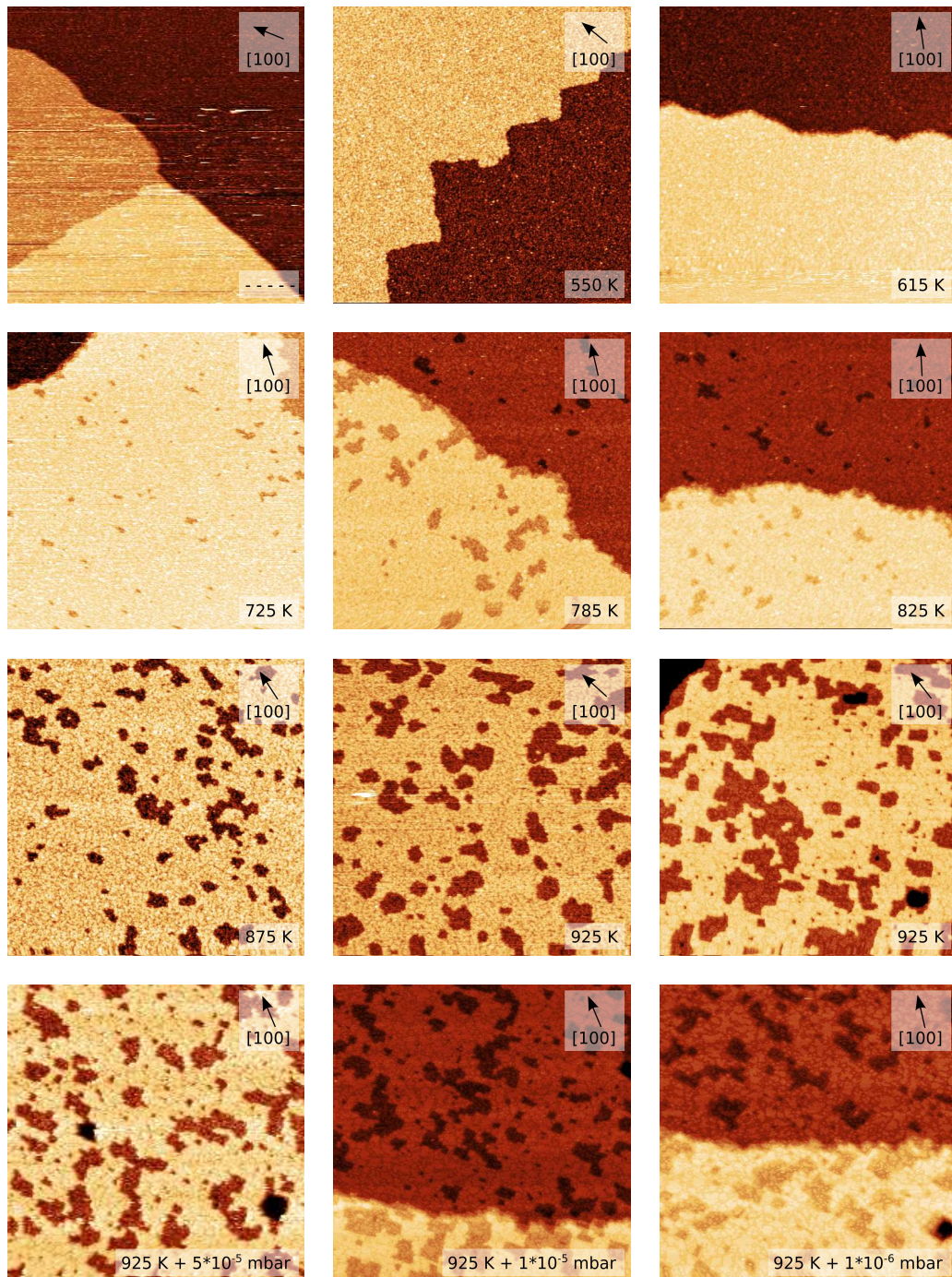


Abbildung 4.2: STM-Messungen zur Morphologie der SrRuO<sub>3</sub>-Oberfläche nach verschiedenen Heizschritten bei 1·10<sup>-4</sup> mbar O<sub>2</sub> (wenn nicht anders angegeben). Das erste Bild zeigt die ungeheizte Probe direkt nach dem Transfer im UHV-Koffer (2,0 V bis 3,0 V, 0,1 nA, 200x200 nm<sup>2</sup>).

Unter Annahme eines Haftkoeffizienten von 1 bei  $10^{-6}$  mbar ergibt sich eine Monolagenfremdbedeckung nach einer Sekunde. Da der Druck in der Schleuse  $10^{-7}$  mbar betrug und der Transfer ca. eine Minute gedauert hat, würde sich mit dieser Näherung eine Verunreinigung der Probenoberfläche mit 6 Monolagen Adsorbaten ergeben. Aufgrund der STM-Aufnahmen ist allerdings anzunehmen, dass die Verunreinigung mit Adsorbaten deutlich geringer als eine Monolage ist. Dafür sind zwei Gründe anzuführen. Zum Einen ist der reale Haftkoeffizient kleiner als 1, zum Anderen lag durch das während des Probentransfers geöffnete Ventil zur UHV-Apparatur im Bereich der Probe ein niedrigerer lokaler Druck vor.

Auffällig in der Betrachtung der STM-Bilder ist die desorptionsinduzierte Bildung von Fehlstelleninseln. Während anfangs noch keine Vorzugsrichtung der Fehlstellenränder erkennbar ist (Vgl. Abb. 4.2 725 K bis 825 K), zeigt sich im Verlauf der Experimente eine [110]-Ausrichtung (ab 875 K), welche zur Ausbildung von rechten Winkeln an den Fehlstellenrändern führt. Diese sind insbesondere nach dem zweiten Heizen auf 925 K in Abb. 4.2 deutlich zu sehen. Die [110]-Vorzugsrichtung konnte auch schon bei den Stufenkanten der Terrassen beobachtet werden. In Abb. 4.2 erkennt man deutlich, dass das Wachstum der Fehlstelleninseln zwischen 615 K und 725 K einsetzt. Dies ist in guter Übereinstimmung zu den weiteren Experimenten, bei denen die Vergrößerung der Fehlstelleninseln bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar zwischen 575 K und 675 K beobachtet wird (Vgl. Kapitel 4.3.3).

In Abb. 4.3 ist die Entwicklung der Fehlstelleninseln quantitativ anhand ihres Oberflächenanteils dargestellt. Zur Bestimmung des Flächenanteils der Fehlstelleninseln wurden für jeden Heizschritt mehrere STM-Aufnahmen unterschiedlicher Probenbereiche ausgewertet und die Mittelwerte der Oberflächenanteile gebildet. Auf diesem Wege sollte sichergestellt werden, dass das Ergebnis nicht durch lokale Abweichungen verfälscht wird, da man bei STM immer auf einen recht kleinen Oberflächenbereich beschränkt bleibt.

Man erkennt, dass der Anteil der Fehlstelleninseln an der Gesamtoberfläche etwa bei 750 K deutlich zunimmt (Abb. 4.3 (a)). Während bei 615 K nur kleine Fehlstelleninseln mit einem Durchmesser von maximal 1 nm vorliegen, folgt bei einem weiteren Anstieg der Proben temperatur eine stetige Vergrößerung der Fehlstellenbereiche. Abschließend wurden bei 925 K nacheinander zwei Heizschritte von jeweils 10 Minuten unter gleichen Bedingungen durchgeführt, welche als zwei separate Datenpunkte in der Grafik aufgeführt sind. Nach dem ersten Heizen ergab sich ein Oberflächenanteil von 18,7%, der nach dem zweiten Heizschritt auf 27,3% angestiegen ist.

Untersucht wurde zudem, wie sich die Fehlstelleninseln bei reduziertem  $O_2$ -Partialdruck während der fortgeführten Temperung auf 925 K entwickeln. Dabei lies sich innerhalb der Messunsicherheit feststellen, dass bei einer Verringerung des Sauerstoffgehalts um 2 Größenordnungen von  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar auf  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar keine Änderung des Oberflächenanteils der Fehlstelleninseln registriert werden konnte (Abb. 4.3 (b)). Der Oberflächenanteil blieb im Rahmen der Fehlertoleranz konstant bei 27-28%.



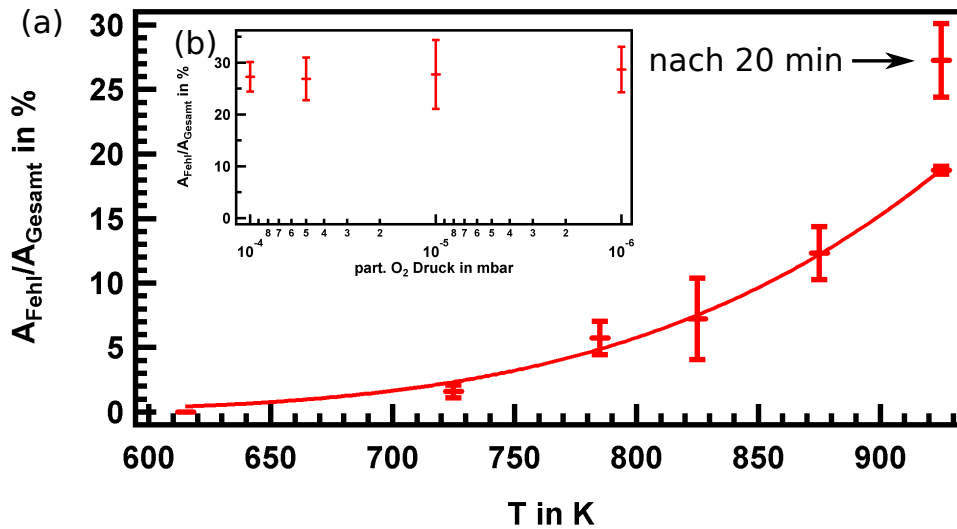


Abbildung 4.3: Änderung des Oberflächenanteils der Fehlstelleninseln in Abhängigkeit von (a) Temperatur bei  $p_{O_2}=1 \cdot 10^{-4}$  mbar mit exponentieller Näherung und (b) Sauerstoffpartialdruck bei  $T=925$  K. Die Heizdauer betrug jeweils 10 Minuten.

Eine weitere Auffälligkeit ist das Entstehen von Fehlstelleninseln innerhalb der Fehlstelleninseln, wodurch sich eine Gesamttiefe von 0,8 nm ergibt. Dies konnte erstmals nach dem zweiten Heizen auf 925 K festgestellt werden. In der entsprechenden STM-Aufnahme in Abb. 4.2 sind im rechten unteren als auch im rechten oberen Bereich deutliche dunkel erscheinende Vertiefungen innerhalb der rötlichen Fehlstelleninseln sichtbar. Die darauffolgenden Messungen bei vermindertem Sauerstoffpartialdruck bestätigen dieses Ergebnis. Da vorher nur Fehlstelleninseln mit der Tiefe einer Einheitszelle gemessen wurden, kann man davon ausgehen, dass erst ab einer ausreichenden Größe das Wachstum einer zweiten Fehlstelle einsetzen kann. Gleichzeitig mit dem Erscheinen der zweiten Fehlstelleninseln wurden auch vereinzelt größere Vertiefungen von bis zu 2 nm gefunden (Vgl. Abb. 4.2). Damit ähnelt der Vorgang einem inversen Multilagenwachstum [127], bei dem es durch wiederholte Bildung von 'Lochkeimen' [128] zu einem zweidimensionalen Materialabtrag kommt. Allerdings stimmt dieses Bild nur zum Teil, da, wie im späteren Verlauf gezeigt werden wird, beim Materialabtrag sich auch die Materialbeschaffenheit ändert.

Die Bildung von Fehlstelleninseln bei der Temperung von  $SrRuO_3$  in Sauerstoffatmosphäre wurde auch von Lee et al. bei 990 K in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck mit RHEED und ex-situ AFM untersucht [76]. Während die Oberfläche bei  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar noch geschlossen, d.h. stabil war, wurde bei  $7 \cdot 10^{-4}$  mbar das Auftreten von Fehlstellen mit der Tiefe einer Einheitszelle und bei  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar die Entstehung von Inseln beobachtet. Ausgehend von der Änderung des RHEED-Bildes in Abhängigkeit von Sauerstoffpartialdruck und Temperatur wurde über eine Arrhenius-Darstellung eine Aktivierungsenergie von  $88 \frac{kJ}{mol}$  bzw. 0,91 eV bestimmt. Trotz leicht veränderter Präparation und der Luftexposition der Proben durch ex-situ AFM-Aufnahmen sollen diese Ergebnisse mit denen in der vorliegenden Arbeit verglichen werden. Entscheidend zur Erklärung des starken Temperatur-

unterschieds bei der Ausbildung der Fehlstelleninseln ist der auflösungsbedingte Unterschied zwischen AFM und STM. Die AFM-Untersuchungen wurden auf einer Fläche von  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  durchgeführt, wobei Fehlstelleninseln mit einem Durchmesser von ca. 30 nm auftraten [76]. In der vorliegenden Arbeit konnten durch die bessere Auflösung des STM bereits nach einer Temperung auf 725 K Fehlstelleninseln mit einem Durchmesser von 1-5 nm beobachtet werden. Diese sehr kleinen Fehlstelleninseln mit wenigen Nanometern Größe sind im AFM auf der angegebenen Längenskala schlichtweg nicht auflösbar. Eine Vergrößerung der Fehlstelleninseln auf 30 nm in den STM-Messungen wurde erst bei der maximalen Temperatur von 925 K festgestellt, wobei auch die Dauer des Heizschritts eine Rolle spielt, wie in Abb. 4.3 (a) ersichtlich. Daraus resultierend liegt die Schlussfolgerung nahe, dass die in [76] gezeigte geschlossene SrRuO<sub>3</sub>-Oberfläche wie in den hier vorgestellten Daten bereits minimale Fehlstelleninseln unterhalb der Auflösungsgrenze des AFMs besitzt. Dies wird auch gestützt durch die aus dem exponentiellen Anstieg der Kurve in Abb. 4.3 (a) entsprechend  $\frac{A_{\text{Fehl}}}{A_{\text{Gesamt}}} \propto -\exp\left(\frac{E_A}{RT}\right)$  ermittelte Aktivierungsenergie von  $66,4 \pm 6,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  bzw.  $0,69 \pm 0,07 \text{ eV}$ . Aus diesem Zusammenhang ist ersichtlich, dass das Erscheinen der Fehlstelleninseln bei einer niedrigeren Temperatur auch eine verminderte Aktivierungsenergie zur Folge haben muss. Der Vergleich mit [76] zeigt, dass der dort bestimmte Wert mit  $88 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  gut 30 % größer ist.

Die Stabilität der Oberfläche gegenüber einer Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks wurde bereits in [77] erwähnt. Dort wurde gezeigt, dass gereinigte, saubere SrRuO<sub>3</sub>-Oberflächen auch beim Heizen im Hochvakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ ) bis zu 975 K stabil bleiben. Im Gegensatz dazu führt bei kontaminierten Oberflächen ein zu geringer Sauerstoffpartialdruck schon bei 575 K zu einer chemischen Veränderung der obersten Lagen. In [76] konnte diesbezüglich nachgewiesen werden, dass sich keine Veränderung der AFM-Bilder und der dazugehörigen RHEED-Reflexe bei einer Änderung des Drucks von  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$  auf  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$  bei 1070 K ergibt. Durch die vorliegenden Ergebnisse konnte nun gezeigt werden, dass für etwas geringere Temperaturen die Oberfläche auch bis zu einem Sauerstoffpartialdruck von  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$  beständig ist. Gleichzeitig wurde die Sauberkeit der SrRuO<sub>3</sub>-Oberfläche durch deren Stabilität während des Heizens bestätigt.

In Abb. 4.4 sind die bereits in Abb. 4.2 gezeigten Präparationen mit höherer Auflösung abgebildet. Sie zeigen, dass die Terrassen und die Leerstellenbereiche nicht homogen strukturiert sind. Man erkennt heller erscheinende Bereiche ('Patches'), deren Größe mit der Temperatur zunimmt.



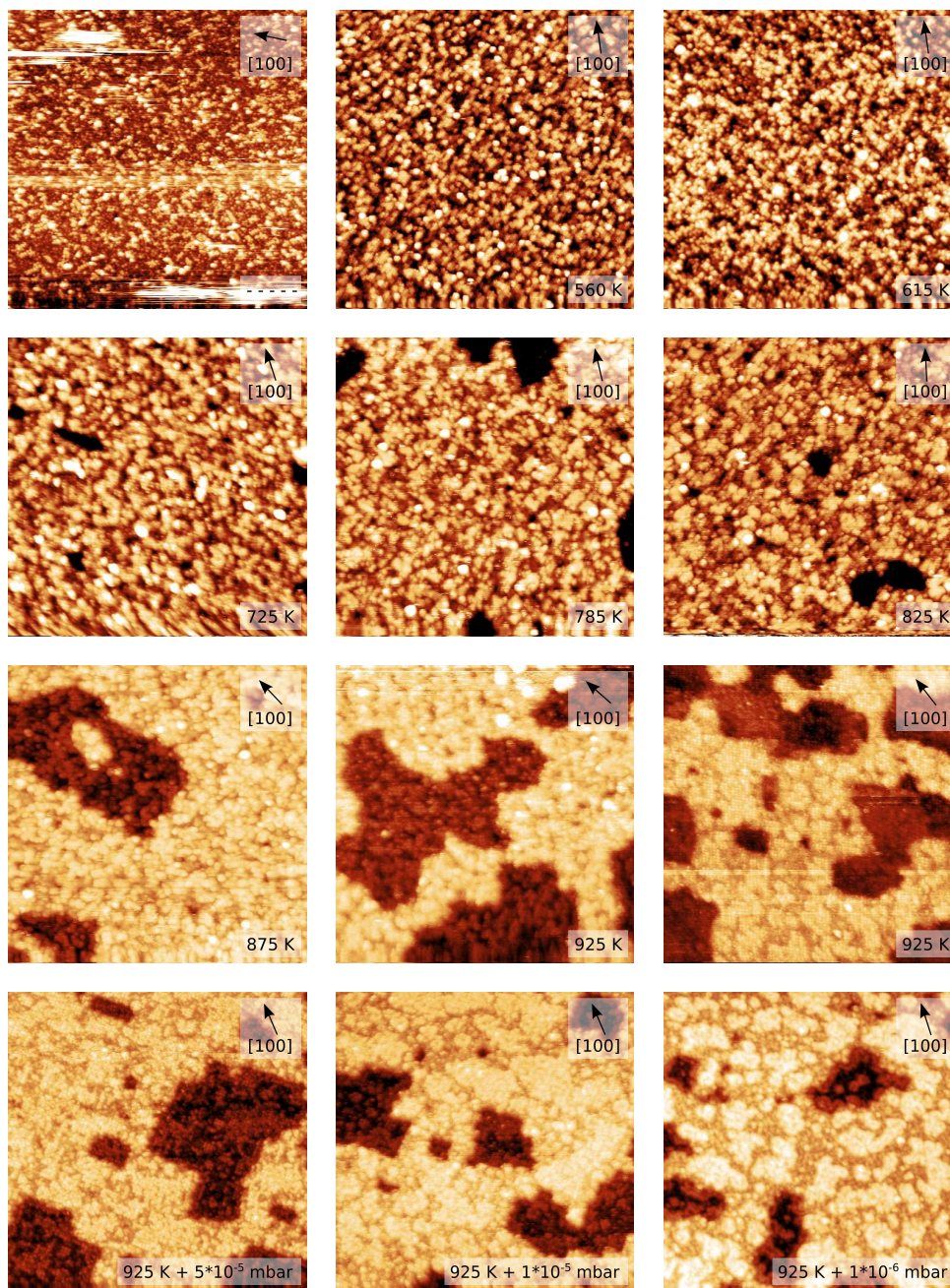


Abbildung 4.4: STM-Messungen zur Topographie der SrRuO<sub>3</sub>-Oberfläche nach verschiedenen Heizschritten bei 1·10<sup>-4</sup> mbar O<sub>2</sub> (wenn nicht anders angegeben).

Das erste Bild zeigt die ungeheizte Probe direkt nach dem Transfer im UHV-Koffer (1,2 V bis 2,0 V, 0,1 nA, 50x50 nm<sup>2</sup>).

Die Beschaffenheit dieser Patches erschließt sich aus atomar aufgelösten STM-Messungen (Abb. 4.5). Man erkennt zunächst, dass trotz der auf der Oberfläche vorhandenen Adsorbate direkt nach dem Transfer Dimer-Ketten zu beobachten sind, welche in [110]- und [1 $\bar{1}$ 0]-Richtung orientiert sind (Vgl. Abb. 4.5, blau markierter Bereich). Im Verlauf der Heizexperimente erfolgt eine Umstrukturierung

dieser Rekonstruktion. Nach dem Heizen auf 560 K sind zwar weiterhin Ketten vorhanden (Vgl. Abb. 4.5, 560 K), diese verbinden sich aber zu kleinen Patches, vergleichbar zu den Ergebnissen in Kapitel 4.3.2. Weitere Untersuchungen bezüglich der atomaren Abstände innerhalb der Patches haben ergeben, dass es sich dabei um eine  $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion handelt (Vgl. Kapitel 4.3.3). Nach einer 925 K -Temperung und dem damit verbundenen Wachstum der Fehlstelleninseln zeigt sich eine deutliche Strukturveränderung. Nicht mehr einzelne Ketten, sondern größere Bereiche einer  $c(2 \times 2)$ -Struktur bestimmen die Oberfläche. Dies ist zu sehen anhand der vergrößerten zusammenhängenden Bereiche mit atomarer Auflösung (helle Bereiche in Abb. 4.5, 925 K), die auch deutlich größer sind als bei 675 K (Vgl. Abb. 4.11). Das lässt den Schluss zu, dass die Fläche der Bereiche mit atomarer Rekonstruktion mit steigender Temperatur zunimmt. Weiterhin zeigt sich, dass diese Struktur offensichtlich auch bei einer Verringerung des Sauerstoffdrucks um zwei Größenordnungen auf  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar stabil bleibt, da dies zu keiner signifikanten Änderung des STM-Bildes führte und auch im LEED weiterhin die  $(2 \times 1)/(1 \times 2)$ - und  $c(2 \times 2)$ -Strukturen abgebildet werden konnten. Die fehlende atomare Auflösung bei 925 K und  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar in Abb. 4.5 ist dabei auf eine Verschlechterung der Tunnelspitze zurückzuführen. Der atomare Aufbau der Struktur wird anhand hochauflösender STM-Aufnahmen im Kapitel 4.3.3 diskutiert. Dort erfolgt eine genaue Vermessung der Atomabstände, welche in Abb. 4.5 durch die adsorbatbedingte verschlechterte Auflösung nicht möglich war.

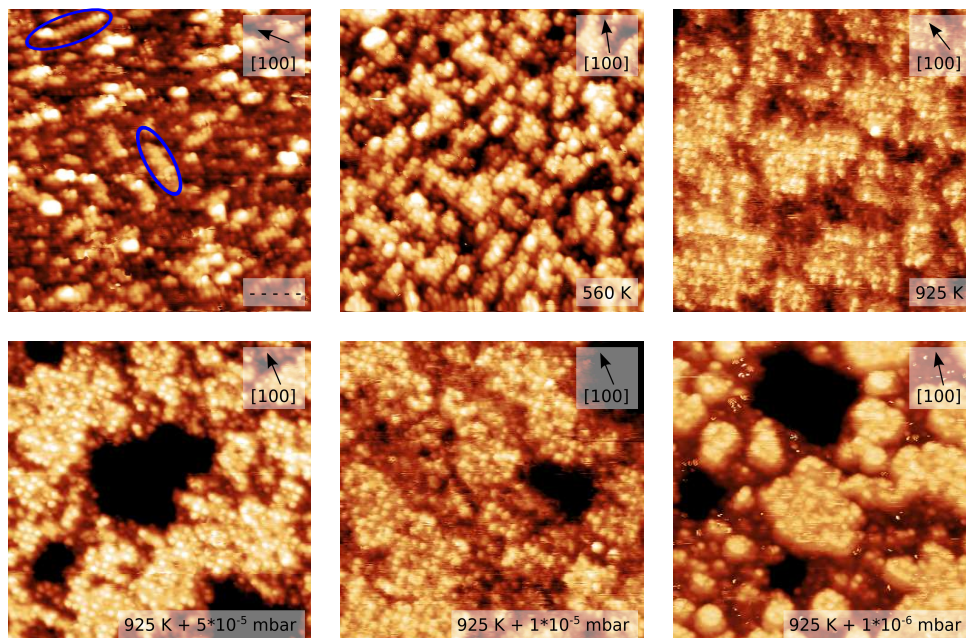


Abbildung 4.5: STM-Messungen zur Topographie der SrRuO<sub>3</sub>-Oberfläche nach verschiedenen Heizschritten bei  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar O<sub>2</sub> (wenn nicht anders angegeben).

Das erste Bild zeigt die ungeheizte Probe direkt nach dem Transfer im UHV-Koffer (1,0 V bis 2,0 V, 0,1 nA bis 0,2 nA, 20x20 nm<sup>2</sup>).

## 4.3 Präparation der $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion von $\text{SrRuO}_3$ nach Luftexposition

### 4.3.1 STM-Untersuchungen nach Luftexposition

In verschiedenen Veröffentlichungen wurde gezeigt, dass  $\text{SrRuO}_3$  zwar eine gute chemische Stabilität besitzt [123, 129] und hervorragend durch Heizen in Sauerstoffatmosphäre präpariert werden kann [76], es aber beim Heizen im Vakuum selbst bei moderaten Temperaturen zu einer starken chemischen Veränderung der Oberfläche kommt [77]. Die Auswirkungen dieser chemischen Veränderungen werden im Kapitel 4.4 näher untersucht. Dort wird gezeigt, dass sogar Temperaturen von 470 K beim üblichen Ausheizen eines UHV-Rezipienten ausreichen, um nach Luftexposition drastische Veränderungen der Probe zu bewirken. Um dies zu umgehen, wurde die Probe direkt nach dem Transport an Luft über die Schleuse in die UHV-Apparatur eingebracht. Das Ausheizen der Kammer und eine damit einhergehende Veränderung der Probenoberfläche wurde auf diesem Wege vermieden. Dadurch war es möglich, direkt nach dem Einbringen der Probe ins Vakuum ein LEED-Bild der chemisch unveränderten Oberfläche, wie bei [123] beschrieben, aufzunehmen, das durch ein  $(1 \times 1)$ -Beugungsmuster charakterisiert ist (Abb. 4.6).

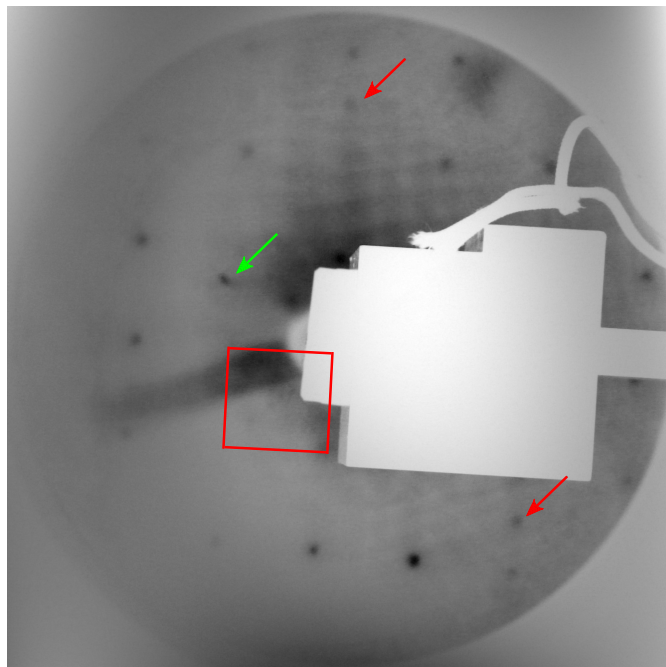


Abbildung 4.6: LEED-Aufnahme von 40 nm  $\text{SrRuO}_3$  auf  $\text{SrTiO}_3(001)$  bei 208 eV direkt nach dem Lufttransfer. Die  $(1 \times 1)$ -Struktur ist mit einem roten Quadrat gekennzeichnet. Zusätzliche halbzahlige Reflexe sind mit roten Pfeilen angezeigt. Eine Verunreinigung des Schirms ist mit einem grünen Pfeil markiert.



Da es sich um eine LEED-Apparatur mit Vorderansicht ('Frontview') handelt, ist ein Teil des Bildes von der Probe und dem Transferarm verdeckt. Durch starke Helligkeitsunterschiede des Schirms kam es zudem zu einer ungleichmäßigen Belichtung des Bildes. Es wurde versucht, diese durch Bildbearbeitung auszugleichen. Außerdem ist ein Schirmfehler sichtbar, bei dem es sich nicht um einen LEED-Reflex handelt. Dieser ist durch einen grünen Pfeil markiert. Trotz dieser Beeinträchtigung waren neben der  $(1 \times 1)$ -Struktur sehr schwach zusätzliche halbzahlige Reflexe sichtbar, die auf eine Überstruktur hindeuten und mit roten Pfeilen markiert sind. Die Positionen dieser Reflexe passen zu einer  $(2 \times 1)$ -Struktur (Vgl. Kapitel 4.2). Eine genaue Zuordnung des Beugungsbildes wurde in Kapitel 4.2 vorgenommen. Das prompte Erscheinen des LEED-Bildes nach dem Transfer zeigt, dass die Kontamination durch Adatome aus der Luft dabei gering blieb. Dies zeugt von der hohen chemischen Inertheit von  $\text{SrRuO}_3$  an Luft.

Nach der LEED-Messung wurde die Probe zum Einkühlen auf 90 K in den STM-Kryostaten gesetzt. Durch die vorhandene geringfügige Probenkontamination erwies es sich als kompliziert, die Oberfläche im STM abzubilden, da es häufig zu Wechselwirkungen zwischen STM-Spitze und Adsorbatatom kam. Trotzdem war es möglich, einen ersten Einblick in die Oberflächentopographie zu erhalten. Die STM-Aufnahmen in Abb. 4.7 zeigen Stufenkanten ohne klare Vorzugsrichtung mit einer Höhe von 0,4 nm. Dies entspricht einer kompletten pseudokubischen Einheitszelle von  $\text{SrRuO}_3$ , was ein erster Hinweis auf eine einheitliche Terminierung ist. Dabei wurde in Abb. 4.7 (a) ein recht großer Ausschnitt gewählt, wodurch 3 unterschiedliche Terrassen zu sehen sind. In dem deutlich kleineren Ausschnitt in Abb. 4.7 (b) ist nur am linken oberen Bildrand eine höherliegende Terrasse zu erkennen. In beiden Aufnahmen sieht man, dass die Terrassen rau erscheinen. Die horizontalen Linien in Abb. 4.7 (b) zeigen zudem, dass es zu einer Vielzahl an Wechselwirkungen zwischen Probe und Spitze kommt. Beides deutet auf das Vorhandensein von Adsorbaten auf der Oberfläche hin, was durch die Luftexposition der Probe beim Transfer bedingt ist.

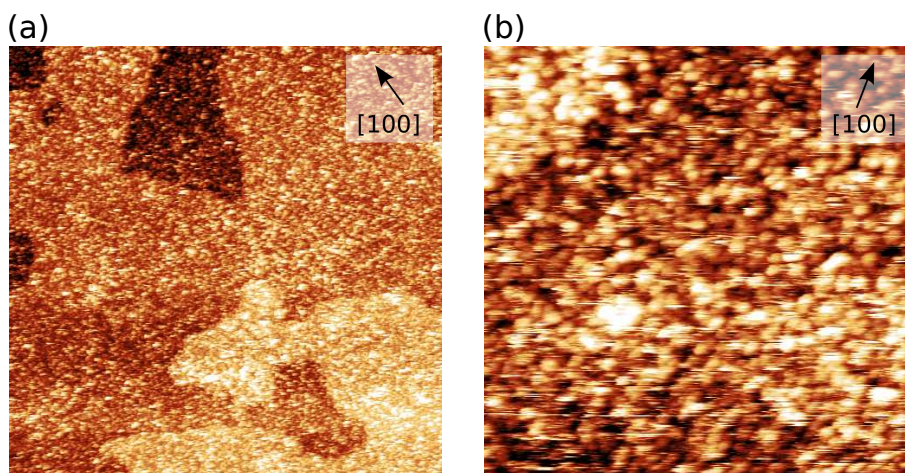


Abbildung 4.7: STM-Messung der Topographie der ungeheizten  $\text{SrRuO}_3$ -Oberfläche nach Luftexposition:

(a) 2,0 V, 0,1 nA,  $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta z = 1,3 \text{ nm}$ ,

(b) 2,0 V, 0,1 nA,  $80 \times 80 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta z = 1,2 \text{ nm}$ .

### 4.3.2 STM-Untersuchungen nach Heizen auf 575 K

Mit dem Ziel, die Adsorbate zu entfernen ohne eine Veränderung der Oberfläche zu induzieren, wurde die Probe bei relativ niedrigen Temperaturen im Sauerstoff geheizt. Für den ersten Heizschritt wurden 575 K und  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar  $\text{O}_2$  gewählt [77]. Abb. 4.8 zeigt die Probenbeschaffenheit nach dieser Behandlung. Man erkennt entsprechend den unterschiedlichen Farben vier Terrassen. Im mittleren Bereich ist eine größere Insel sichtbar, die mit der nächsthöheren Terrasse höhengleich ist. Im Vergleich zu Abb. 4.7 wird deutlich, dass die Anzahl der Adsorbate klar reduziert wurde, sodass die Terrassen glatter erscheinen. Die Terrassen steigen von links nach rechts an, wobei die Stufen im Mittel entlang der [100]-Richtung des  $\text{SrTiO}_3$ -Substrates verlaufen, was der Orientierung des Fehlschnitts des Substrates entspricht. Die Stufenhöhe wird einheitlich zu 0,4 nm bestimmt, was wieder darauf hindeutet, dass eine einheitliche Terminierung der  $\text{SrRuO}_3$ -Schicht vorliegt. Die Terrassenbreiten liegen bei Werten um  $(180 \pm 30)$  nm, was in etwa dem Fehlschnittwinkel des Substrates von  $0,1^\circ$  entspricht.

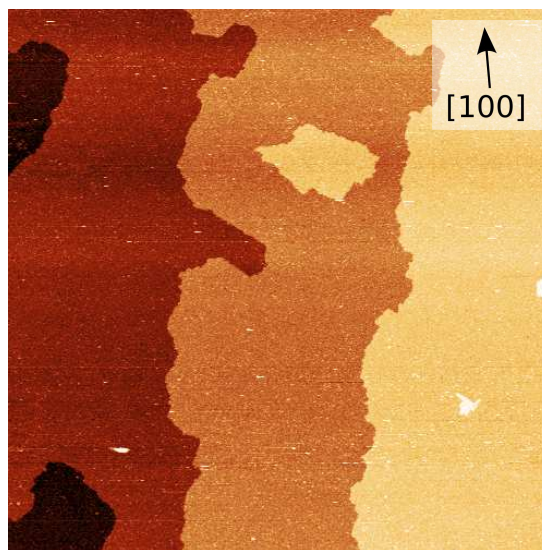


Abbildung 4.8: STM-Messung der Topographie der  $\text{SrRuO}_3$ -Oberfläche nach Heizen auf 575 K: (1,0 V, 0,2 nA,  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta z = 2,0 \text{ nm}$ ).

Dieses Ergebnis belegt, dass bei der untersuchten Probe der 'step-flow'-Mechanismus die vorherrschende Wachstumsart ist, wodurch sich glatte Terrassen mit Stufenkanten der Höhe einer Einheitszelle ergeben. Ein Aufreißen des Films im Zuge der Desorption, wie es in der Literatur unter anderem von [76, 77] beschrieben wurde, konnte durch die geringen Heiztemperaturen und die Sauerstoffatmosphäre vermieden werden.

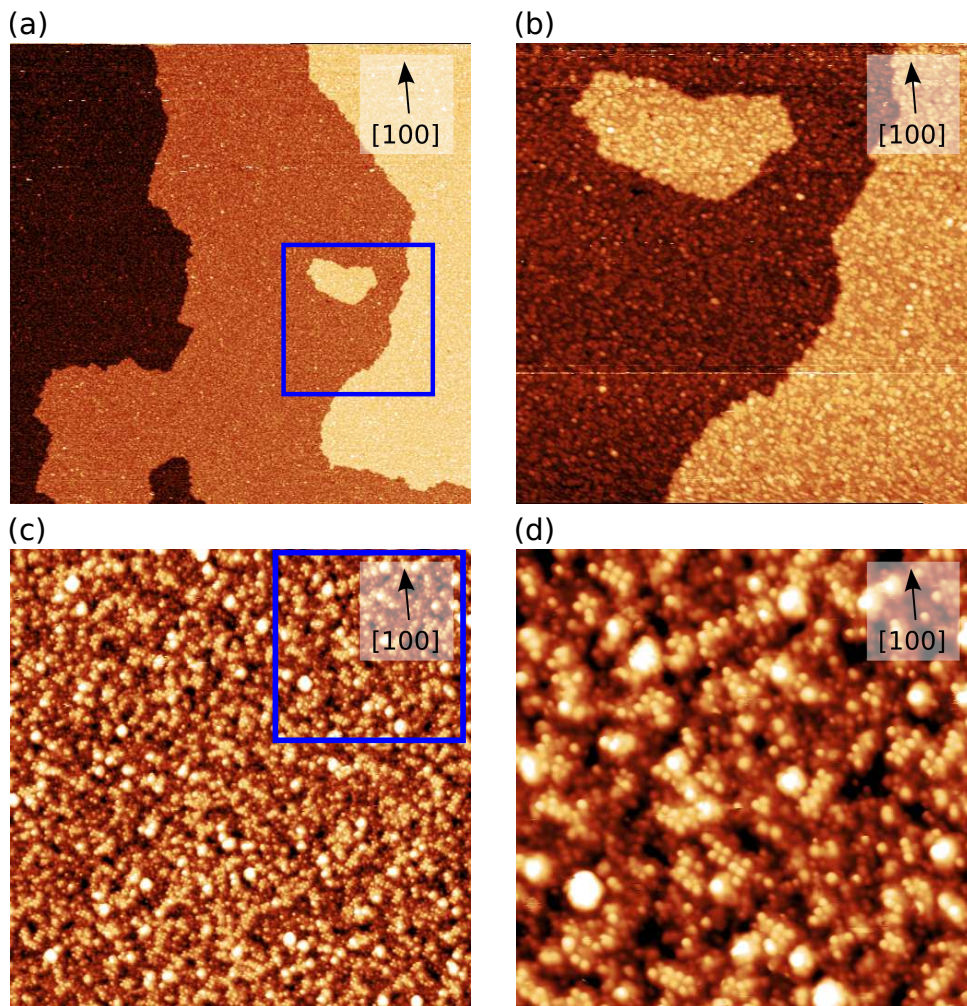


Abbildung 4.9: STM-Messung der Topographie der  $\text{SrRuO}_3$ -Oberfläche nach Heizen auf 575 K bei verschiedenen Vergrößerungen:

- (a) 1,5 V, 0,2 nA,  $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta z = 1,2 \text{ nm}$ ,
- (b) 1,5 V, 0,2 nA,  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta z = 1,2 \text{ nm}$ , blau markierter Ausschnitt aus (a),
- (c) 0,5 V, 0,1 nA,  $50 \times 50 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta z = 0,4 \text{ nm}$ ,
- (d) 0,55 V, 0,1 nA,  $20 \times 20 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta z = 0,3 \text{ nm}$ , blau markierter Ausschnitt aus (c).

Abb. 4.9 zeigt eine Serie von vier Aufnahmen auf verschiedenen Längenskalen. In (a) sind noch drei einzelne Terrassen erkennbar, wiederum mit einer kleinen Insel auf der mittleren Terrasse. Dieser Bereich ist in (b) vergrößert, wobei schon eine Struktur innerhalb der Terrassen sichtbar wird. Durch (c) wird deutlich, dass es sich dabei zwar teilweise um noch auf der Oberfläche verbliebene Adsorbate handelt, zudem aber auch eine Rekonstruktion der Probenoberfläche vorliegt. Diese ist in (d) mit atomarer Auflösung abgebildet. Bei der Betrachtung des hochauflösten Bildes kann man vier verschiedene Höhenbereiche unterscheiden. Zum einen gibt es noch Reste von Adsorbaten auf der Oberfläche, die im Bild als große weiße Punkte erscheinen. Zum anderen gibt es drei unterschiedliche Ebenen der  $\text{SrRuO}_3$ -Oberfläche mit Patches einer atomar aufgelösten Struktur (gelb), einer tiefer



gelegenen Lage ohne atomare Auflösung (rot) und eine Vielzahl von sehr kleinen Fehlstelleninseln mit einem Durchmesser von ca. 1 nm (schwarz). Bezüglich dieser Merkmale sind keine Unterschiede zwischen den einzelnen Terrassen ersichtlich. Die atomar aufgelösten Patches treten häufig als Dimerketten auf, sind aber noch sehr klein mit einer maximalen Größe von ca. 10 Atomen. Trotzdem lässt sich eine klare Ausrichtung der Ketten in  $[110]$ - und  $[1\bar{1}0]$ -Richtung gegenüber dem Substrat erkennen. Die Abstände zwischen den Atomen variieren über eine Länge von 4,6 bis 6,5 Å. Trotz dieser Schwankungen ist die Ausrichtung und die durchschnittliche Bindungslänge schon ein Hinweis auf eine  $c(2 \times 2)$  Oberflächenrekonstruktion.

#### 4.3.3 STM-Untersuchungen nach Heizen auf 675 K

Ausgehend von der gelungenen Abbildung der atomaren Patches, wurden die Auswirkungen einer erhöhten Heiztemperatur auf die Ordnung der Oberfläche und die Größe der Fehlstelleninseln bestimmt. Dazu wurde die Probe unter identischem Sauerstoffpartialdruck auf 675 K geheizt. Schon bei der Betrachtung eines recht großen Bildausschnitts von 200 nm Seitenlänge wird deutlich, dass die Oberfläche durch das erneute Heizen verändert wurde (Abb. 4.10).

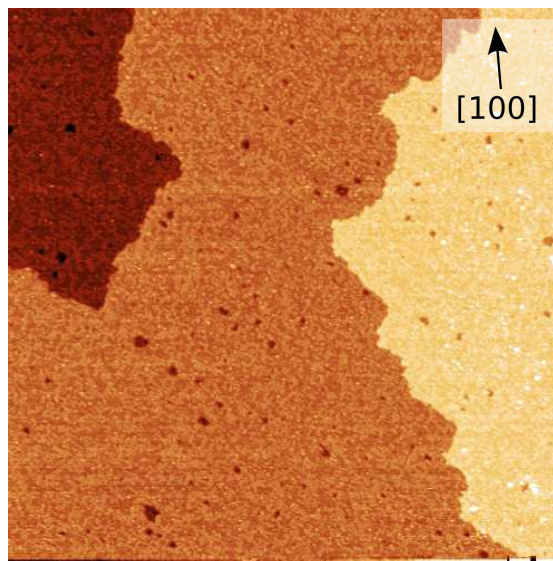


Abbildung 4.10: STM-Messung der Topographie der  $\text{SrRuO}_3$ -Oberfläche nach Heizen auf 675 K: (1,0 V, 0,2 nA,  $200 \times 200 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta z = 1,5 \text{ nm}$ ).

In der Abbildung sind drei Terrassen mit einer deutlichen Strukturierung zu sehen, die durch unterschiedliche Farbkontraste innerhalb der Bereiche gekennzeichnet ist. Bei den Stufenkanten sind nun häufig rechte Winkel auszumachen, welche einen Wechsel zwischen  $[110]$ - und  $[1\bar{1}0]$ -Richtung zeigen. Während also die Grundrichtung des Stufenverlaufs durch den Fehlschnitt des Substrates in  $[100]$ -Richtung vorgegeben ist, ergibt sich durch das Heizen der Probe eine Ordnung der Kanten ent-

sprechend der Wachstumsrichtungen der orthorhombischen Einheitszelle des SrRuO<sub>3</sub>. Diese sind, wie auch die beobachtete Oberflächenrekonstruktion, um jeweils 45° zur [100]-Richtung gedreht. Das ist insofern bemerkenswert, da es den starken Einfluss der orthorhombischen Einheitszelle auf die Stufenstruktur zeigt. Bei einer vereinfachten Betrachtung mit der pseudokubischen Einheitszelle würde sich eine [100]-Stufenorientierung ergeben (Vgl. Kapitel 2.4.1).

Eine weitere Auffälligkeit ist die Vergrößerung der Fehlstelleninseln auf einen Durchmesser von bis zu 3 nm. Diese sind dadurch auch in Übersichtsscans deutlich als dunkle Vertiefungen innerhalb der Terrassenbereiche zu erkennen. Ihre Positionen sind dabei zufällig verteilt. Man kann davon ausgehen, dass das Wachstum der Fehlstelleninseln thermisch getriggert ist und eine Vergrößerung schon im Bereich von 575 K bis 675 K beginnt, was in guter Übereinstimmung zu den in Kapitel 4.2 durchgeführten Untersuchungen ist.

In der Literatur wurde eingehend die Rolle von Adsorbaten bei der Bildung der Fehlstelleninseln durch Heizen im Hochvakuum untersucht [77, 123]. Die Wechselwirkung zwischen Adsorbaten und SrRuO<sub>3</sub> für Proben, welche im Vakuum geheizt werden, soll im Kapitel 4.4 näher betrachtet werden. Im Fall einer Temperung mit ausreichendem Sauerstoffpartialdruck (im vorliegenden Fall  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar O<sub>2</sub>) ist das Entstehen der Fehlstelleninseln unabhängig von auf der Oberfläche vorhandenen Adsorbaten. Nach dem Heizen auf 575 K sind noch keine größeren Fehlstellen sichtbar (Vgl. Abb. 4.8), obwohl ein Großteil der Adsorbate schon desorbiert ist. Da die Fehlstelleninseln erst beim nächsten Heizschritt auf 675 K auftreten, ist kein direkter Zusammenhang zur anfänglichen Kontamination mit Adsorbaten ersichtlich. Zudem konnten bei einer Probe, welche unter UHV-Bedingungen transportiert wurde und somit deutlich geringer mit Adsorbaten kontaminiert war, die Fehlstelleninseln mit ähnlicher Konzentration und Bedeckungsgrad nachgewiesen werden (Vgl. Kapitel Heizexperimente).

Neben der Vergrößerung der Fehlstelleninseln zeigen Detailaufnahmen der Probe (Abb. 4.11) eine deutliche Erhöhung der Ordnung der atomaren Strukturen. Diese sind schon in (a) durch den Höhenkontrast innerhalb der Terrasse zu erkennen und können mit Hilfe der verkleinerten Bildausschnitte in (b) bis (d) näher untersucht werden. Während die Art der Oberflächenrekonstruktion erhalten bleibt, sind im Gegensatz zu den kleinen Patches von ca. 10 Atomen in Abb. 4.9 (d) nun geordnete zusammenhängende Bereiche von bis zu 100 Atomen sichtbar. Dies lässt den Schluss zu, dass eine Vergrößerung der Fehlstelleninseln auch mit einer Erhöhung der Ordnung der Oberflächenrekonstruktion einhergeht. Dieser Sachverhalt soll unter zusätzlicher Verwendung der spektroskopischen Ergebnisse im Kapitel 4.6 zur Betrachtung der Oberflächenterminierung näher untersucht werden.

Bei der Betrachtung von Abb. 4.11 fällt auf, dass die Bildung von Dimer-Ketten weiterhin häufig auftritt. Zudem sind, wie auch schon nach dem vorherigen Heizschritt, innerhalb der Oberflächenrekonstruktion starke Unterschiede der Bindungslängen der Atome messbar. Mit der Gitterkonstanten  $a = 3,93 \text{ \AA}$  von SrRuO<sub>3</sub> ergibt sich ein theoretischer Wert von  $\sqrt{2} \cdot 3,93 \text{ \AA} = 5,56 \text{ \AA}$  für die Atomabstände einer c(2x2)-Rekonstruktion. Während der durchschnittliche Abstand zweier Atome der gemessenen Struktur mit  $(5,42 \pm 0,91) \text{ \AA}$  in guter Übereinstimmung zu diesem Wert ist, deutet die hohe Standardabweichung schon auf starke Unterschiede bei den einzelnen Atomabständen hin. Tatsächlich streuen die gemessenen Abstände von  $4,1 \text{ \AA}$  bis  $6,9 \text{ \AA}$  und damit über einen sehr großen Bereich.



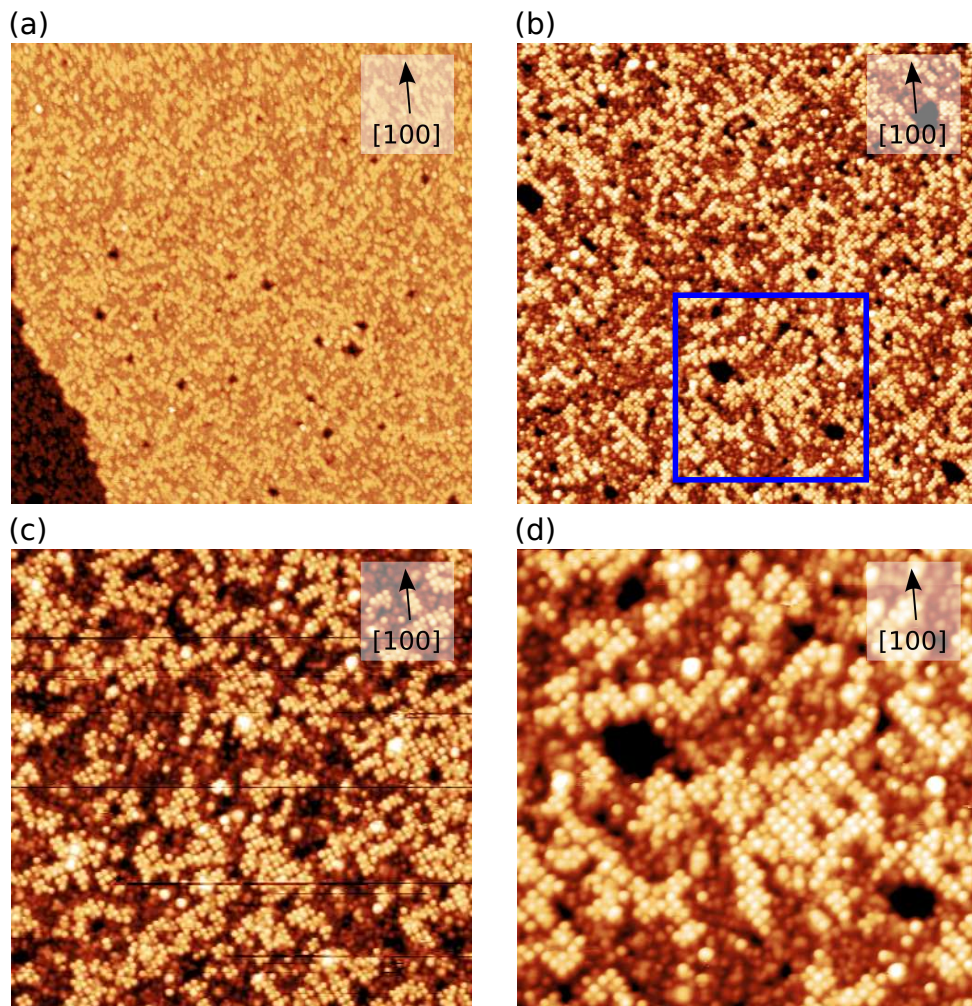


Abbildung 4.11: STM-Messung der Topographie der  $\text{SrRuO}_3$ -Oberfläche nach Heizen auf 675 K bei verschiedenen Vergrößerungen:

- (a) 1,2 V, 0,1 nA,  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta z = 1,0 \text{ nm}$ ,
- (b) 1,0 V, 0,1 nA,  $50 \times 50 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta z = 0,3 \text{ nm}$ ,
- (c) 1,0 V, 0,1 nA,  $35 \times 35 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta z = 0,3 \text{ nm}$ ,
- (d) 1,2 V, 0,1 nA,  $20 \times 20 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta z = 0,4 \text{ nm}$ , blau markierter Ausschnitt aus (b).

Eine Verschiebung durch die Rotation und Verkipfung der Ruthenium-Oktaeder entsprechend der geometrischen Verzerrung reicht nicht aus, um diesen Effekt zu erklären, da der Versatz der Atome deutlich größer ist. Für Verkipfungswinkel von  $6,6^\circ$  [85] bzw.  $7,6^\circ$  [83] würden sich für die Sauerstoffatome der SrO-Lage nur Verschiebungen im Bereich von  $0,2 - 0,3 \text{ \AA}$  ergeben. Bei den gemessenen Abweichungen von  $1 \text{ \AA}$  wäre ein Winkel von ca.  $25^\circ$  die Folge, was deutlich über den bekannten Literaturwerten liegt und eine übermäßige Verzerrung der Einheitszelle darstellen würde.

Zur Entschlüsselung dieser Struktur und einem genauen Vergleich mit den Ergebnissen aus [78] soll die Betrachtung von hochauflösenden Detailaufnahmen beitragen. Dazu wurde der Bereich zwischen den beiden Fehlstelleninseln in Abb. 4.11 (d) vergrößert, um einen detaillierten Einblick in die ato-

mare Rekonstruktion zu erlangen. In Abb. 4.12 kann man sehr gut die lateralen Verschiebungen der Atome erkennen. Während sich langreichweitig klare atomare Ketten in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung ergeben, sind einzelne benachbarte Atome stark von den Positionen einer idealen c(2x2)-Rekonstruktion verschoben. Somit ergeben sich vornehmlich Dimer-Ketten, die zur besseren Sichtbarkeit in Abb. 4.12 (b) durch blaue Rechtecke gekennzeichnet sind. Dabei sind auch Versetzungen der Ketten möglich. Eine solche Versetzung ist durch den roten Strich gekennzeichnet. Während die anderen Atome entlang der grün markierten Kette klar einem Dimer zugeordnet werden können, gehört das Atom unterhalb der roten Markierung zu zwei Ketten und ist aus diesem Grunde mittig zwischen beiden verschoben. Der laterale Versatz zwischen den beiden grünen Ketten beträgt knapp 1 Å. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass die starken Verschiebungen von den idealen Positionen der c(2x2)-Struktur durch die Dimerisierung der atomaren Ketten bewirkt wird. Der Versatz der einzelnen Atome ist dabei durch die Ausrichtung der Dimer-Ketten vorgegeben. Da die Ketten aber häufig nur eine Länge von wenigen Atomen haben und zudem sowohl in  $[1\bar{1}0]$ - als auch in  $[110]$ -Richtung auftreten können (Vgl. Abb. 4.12 (b)), erhält man in den Profilen senkrecht zu den Ketten keine Abfolgen von verkürzten und verlängerten Abständen, wie es für ideale Dimere der Fall wäre. Ebenso treten Variationen bei den Abständen entlang einer Kette auf. In den Profilen (Abb. 4.12 (c) entlang einer Kette, 4.12 (d) senkrecht dazu) kann man dies gut erkennen. Auffällig sind dabei vor allem die Randbereiche des Profils senkrecht zur Dimer-Kette. Bei der Betrachtung erkennt man, dass die äußeren Abstände mit 4,7 Å bzw. 4,6 Å stark verkürzt sind, während die darauf folgenden Abstände mit 6,5 Å bzw. 6,3 Å entsprechend verlängert sind. Im Gegensatz dazu sind die Abstände im inneren Bereich des Profils mit 5,3 Å bis 5,8 Å relativ gleichmäßig. Dort liegen mehrere Dimer-Ketten nebeneinander. Offensichtlich wird durch attraktive Kräfte zwischen den Dimer-Ketten die Dimerisierung teilweise aufgehoben, was einen Übergang zur c(2x2)-Struktur darstellt. An den Rändern der Patches hingegen überwiegt die Dimerisierung was die verkürzten und verlängerten Abstände zur Folge hat. Durch die Addition dieser beiden Abstände erhält man in guter Näherung den doppelten Abstand der c(2x2)-Rekonstruktion. Dies erklärt, warum im LEED-Bild nur die entsprechenden c(2x2)-Reflexe sichtbar sind, da sich trotz der lokalen Unterschiede auf großer Skala eine einheitlich Länge von 5,56 Å ergibt. Weitere Beispiele für Dimer-Ketten und den Versatz entlang einer Kette sind in Abb. 4.13 dargestellt. Dies wird insbesondere in (c) deutlich, wo eindeutig ein Versatz einer Dimer-Kette zu beobachten ist. Während im oberen Bildteil die äußeren Atome dimerisiert sind, erfolgt nach drei Dimeren ein Wechsel zu den mittleren Atomen, von denen im unteren Teil der Aufnahme noch zwei Dimere zu sehen sind. Ein Vergleich mit [78] zeigt, dass auch dort von einer Dimerisierung der Ketten berichtet wird. Für deutlich dünnere Filme im Bereich von 6-9 nm wurden dort abhängig von der Präparation drei verschiedene Oberflächenrekonstruktionen festgestellt. Dabei handelt es sich um eine Zickzack-Struktur, eine rechteckige Struktur und eine (1x1)-Struktur. Zu beachten ist, dass bei dieser Schichtdicke die Verspannung des Films eine bedeutend größere Rolle spielt, als es bei den in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Experimenten der Fall ist, was ein möglicher Grund für die unterschiedlichen Resultate sein kann.

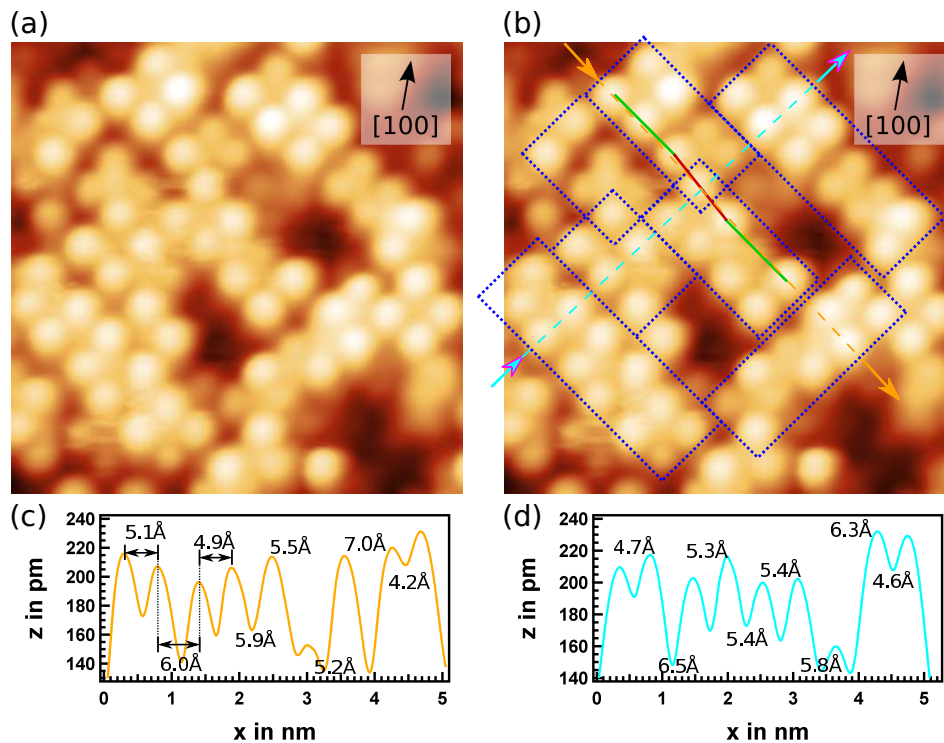


Abbildung 4.12: (a) Detailaufnahme der  $SrRuO_3$ -Oberfläche nach Heizen auf 675 K, (1,2 V, 0,1 nA,  $5.8 \times 5.8 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta z = 0,3 \text{ nm}$ ), (b) mit zusätzlicher Kennzeichnung der Dimer-Ketten. (c) Linienprofil entlang der Dimer-Kette mit Atomabständen, (Profil in Pfeilrichtung entlang der orangenen Markierung in (b)). (d) Linienprofil senkrecht zur Dimer-Kette mit Atomabständen, (Profil in Pfeilrichtung entlang der blauen Markierung in (b)).

Zunächst soll die rechteckige Struktur näher betrachtet werden, da sie große Ähnlichkeiten zu den in Abb. 4.12 vorgestellten Dimer-Ketten aufweist. Die rechteckige Struktur ist ebenfalls in  $[110]$ -Richtung orientiert und zeigt entlang der Ketten die typischen Abstände der  $c(2 \times 2)$ -Symmetrie von  $5,5 \text{ \AA}$ . Senkrecht dazu wurden regelmäßige Abfolgen mit  $4,7 \text{ \AA}$  und  $6,4 \text{ \AA}$  gefunden. Dies stellt eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit dem Profil in Abb. 4.12 (d) dar. Dort konnte gezeigt werden, dass an den Rändern der Patches ein stark verkürzter Abstand von  $4,7 \text{ \AA}$  bzw.  $4,6 \text{ \AA}$  und darauffolgend ein vergrößerter Abstand von  $6,5 \text{ \AA}$  bzw.  $6,3 \text{ \AA}$  auftreten. Diese Übereinstimmung zeigt, dass es sich bei den Dimeren um die Ausbildung der von Tselev et al. beobachteten rechteckigen Struktur handelt [78]. Während in der Literatur allerdings eine starke Dimerisierung mit einer regelmäßigen rechteckigen Struktur vorlag, sind bei der hier untersuchten Probe, wie in Abb. 4.11 ersichtlich, Patches von atomaren Dimer-Ketten mit  $c(2 \times 2)$ -Struktur vorherrschend. Die Mischung aus  $c(2 \times 2)$ -Struktur und der durch die Dimerisierung hervorgerufenen rechteckigen Struktur hat die beobachteten großen Variationen der Atomabstände zur Folge. Die Temperaturabhängigkeit dieser zwei Strukturanteile wurde in Kapitel 4.2 untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass bei einer frisch präparierten Probe

ausschließlich einzelne Dimere auf der Oberfläche zu finden waren. Mit steigenden Heiztemperaturen konnte die Ausbildung von größer werdenden atomaren Patches mit  $c(2 \times 2)$ -Struktur beobachtet werden. Die hier gezeigten STM-Aufnahmen nach einer 675 K -Temperatur stellt dabei einen Übergangsbereich dar, in welchem sich die Dimere verstärkt in einer  $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion ordnen. Ein weiterer Beleg dafür wird durch die statistische Auswertung der Abstände zwischen den Atomen aus Abb. 4.13 erbracht. Die STM-Aufnahmen wurden entsprechend der  $[110]$ -Orientierung ausgerichtet. Dabei ist auch deutlich einer Versetzung innerhalb einer Dimer-Kette in Abb. 4.13 (c) zu erkennen. Die Auswertung der Atomabstände ergibt einen Wert von  $(4,8 \pm 0,7)$  Å zwischen den Dimer-Atomen, während der Abstand entlang der Ketten  $(5,3 \pm 0,5)$  Å beträgt. Dies zeigt eine gute Übereinstimmung zu den kurzen Abständen innerhalb der Dimere bei Tselev et al. (4,7 Å, [78]) und den Abständen der  $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion (5,56 Å).

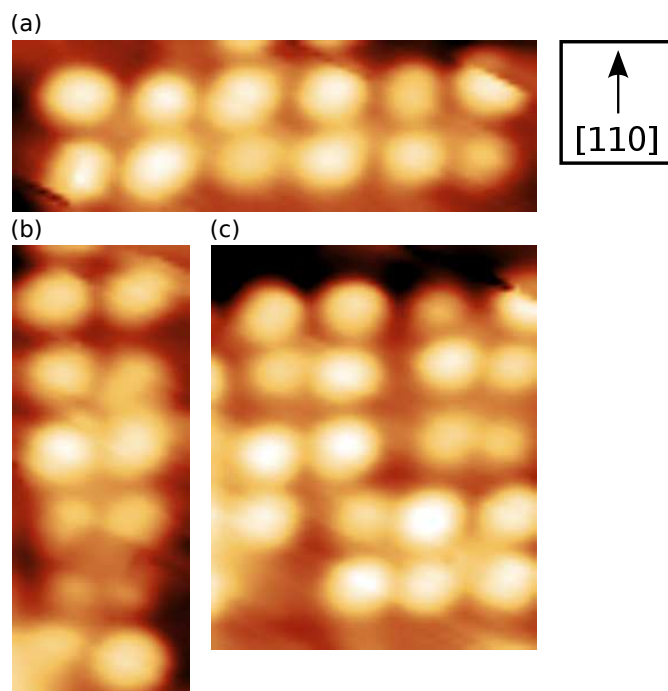


Abbildung 4.13: Detailaufnahmen der Dimer-Ketten:

- (a) -1,5 V, 0,1 nA,  $3,7 \times 1,2 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta z = 0,15 \text{ nm}$ ,
- (b) -1,5 V, 0,1 nA,  $1,2 \times 3,1 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta z = 0,15 \text{ nm}$ ,
- (c) -1,5 V, 0,1 nA,  $2,3 \times 2,8 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta z = 0,15 \text{ nm}$ .

Die zweite bei [78] nachgewiesene Rekonstruktion ist eine Zick-Zack-Struktur. Diese besteht aus vier Ketten, wobei die beiden inneren erhöht sind. Analog zur rechteckigen Struktur bilden die zwei erhöhten atomaren Ketten ein Dimer, wobei in diesem Fall ein leichter Versatz der Atome vorliegt, der zur Ausbildung dreieckiger Strukturen führt. Entlang der Ketten beträgt der Atomabstand entsprechend der  $c(2 \times 2)$ -Symmetrie 5,6 Å. Die beiden Ketten sind 4,0 Å separiert, wodurch sich in den Dreiecken Atomabstände von 4,5 Å und 5,3 Å ergeben. Die tiefer gelegenen Strukturen zu beiden Seiten der

Zick-Zack-Rekonstruktion weisen einen Höhenunterschied von ca. 60 pm zu den Dimer-Ketten auf. Interessanterweise findet sich dieser Höhenunterschied auch in der vorliegenden Arbeit wieder. Während ein Großteil der Atome der abgebildeten Struktur die gleiche Höhe besitzt, erscheinen vereinzelte Atome deutlich niedriger, was sich in einer dunkleren Färbung ausdrückt (Vgl. Abb. 4.12 und 4.13 (b)). In den Profilen (Abb. 4.12 (c,d)) ist ersichtlich, dass diese Atome ca. 60 pm tiefer liegen als die restlichen Atome der Rekonstruktion. Obwohl keine Zick-Zack-Muster nachgewiesen werden konnten ist nicht auszuschließen, dass bezüglich der Höhenvariation ein Zusammenhang zur Zick-Zack-Struktur besteht.

Zudem wurde bei [78] eine  $(1 \times 1)$ -Struktur beobachtet, welche allerdings nicht weiter beschrieben wurde. Auch in der vorliegenden Arbeit konnte neben der vorherrschenden  $c(2 \times 2)$ -Oberflächenrekonstruktion vereinzelt auch die  $(1 \times 1)$ -Struktur atomar abgebildet werden (Abb. 4.14). Man erkennt deutlich die Ausrichtung der Atome innerhalb der grünen Markierung in  $[100]$ -Richtung. Eine Vermessung der Bindungslängen ergab  $(3,7 \pm 0,2) \text{ \AA}$ , was in guter Übereinstimmung zur pseudokubischen Gitterkonstanten von  $\text{SrRuO}_3$  von  $3,93 \text{ \AA}$  ist. Zum Vergleich wurden Atome in  $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion mit einem blauen Kreis gekennzeichnet. Diese zeigen die typische Orientierung in  $[110]$ -Richtung und eine Bindungslänge von  $(5,4 \pm 0,2) \text{ \AA}$ . Da die  $(1 \times 1)$ -Struktur aber nur äußerst selten und nicht über größere Bereiche atomar aufgelöst wurde und auch keine spektroskopischen Daten dazu vorhanden sind, soll in der Diskussion nicht weiter darauf eingegangen werden.

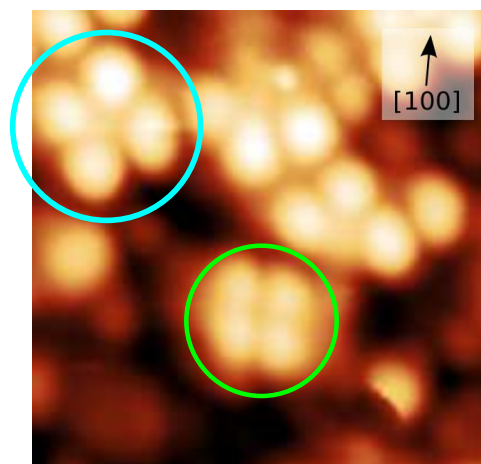


Abbildung 4.14:  $c(2 \times 2)$ -Struktur (blauer Kreis) und  $(1 \times 1)$ -Struktur (grüner Kreis) der  $\text{SrRuO}_3$ -Oberfläche: (1,2 V, 0,1 nA,  $4 \times 4 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta z = 0,2 \text{ nm}$ ).

## 4.4 Chemische Veränderungen von SrRuO<sub>3</sub> durch Heizen im Hochvakuum auf 500 K

### 4.4.1 STM-Untersuchungen nach Luftexposition und Heizen auf 575 K

Im Gegensatz zu der im vorherigen Kapitel vorgestellten Präparation soll im Folgenden die chemische Veränderung der Probe durch das Heizen im Vakuum untersucht werden. Die Untersuchungen von [77] legen nahe, dass bei Proben, die an Luft transportiert werden und somit mit Adsorbaten bedeckt sind, selbst sehr geringe Temperaturen bei einem Heizschritt ohne Sauerstoff ausreichen, um eine Veränderung der Oberfläche zu induzieren. Dabei soll schon bei Temperaturen von 370 K durch eine Umordnung der Oberfläche das Beugungsbild verschwinden. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Probe wurde nach einem Transfer an Luft in die UHV-Apparatur eingesetzt und durch das Ausheizen der Messapparatur für einen Zeitraum von ca. 2 Tagen im Hochvakuum auf maximal 500 K erwärmt. Eine darauffolgende Untersuchung mit LEED bestätigte das Ergebnis aus [77], da die Probe nach dem Ausheizen der UHV-Apparatur kein Beugungsbild zeigte. Dies lässt entweder auf eine starke Kontamination der Oberfläche mit Adsorbaten oder eine teilweise Zersetzung des Films schließen. Allerdings kann anhand der eigenen Untersuchung das Verschwinden des LEED-Bildes auf eine thermisch bedingte chemische Veränderung der Oberfläche zurückgeführt werden. Denn es konnte nachgewiesen werden, dass eine ungeheizte Probe auch nach Luftexposition noch ein Beugungsbild zeigt (Kapitel 4.3).

Die chemische Veränderung bei 500 K ist insofern interessant, da aus [77] hervorgeht, dass erst ab 575 K die thermische Desorption von SrO und Ru einsetzt. Allerdings ist zu bedenken, dass durch die lange Dauer des Heizens von ca. 48 h auch bei 500 K schon ein Verlust von Sauerstoff und eine chemische Umordnung an der Oberfläche beginnen kann. Dieser Prozess kann zudem von den Kohlenwasserstoff-Adsorbaten begünstigt sein, wie in [123] beschrieben wurde.

Im Fortgang der Experimente sollte versucht werden, durch ein Heizen in Sauerstoffatmosphäre die strukturelle Ordnung der Probe wiederherzustellen. Dabei interessierte, ob sich Abweichungen vom Verhalten der ohne Vakuumheizschritt präparierten Probe aus Kapitel 4.3 einstellen. Zunächst wurde wieder versucht, durch moderates Heizen in Sauerstoff die Adsorbate von der Oberfläche zu entfernen. Allerdings führte ein Heizen auf 575 K mit  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar O<sub>2</sub> nicht zu einem Wiedererscheinen des LEED-Bildes. In den STM-Messungen kam es bedingt durch die auf der Oberfläche vorhandenen Adsorbate zu einer hohen Zahl an Wechselwirkungen zwischen Probe und Spitze, wodurch es nicht möglich war, ein stabiles STM-Bild zu erlangen. Dies zeigt, dass nach einer einmal erfolgten strukturellen Umordnung, höhere Temperaturen benötigt werden, um die Probenoberfläche neu zu ordnen. Im letzten Kapitel konnte dagegen gezeigt werden, dass ein Heizen auf 575 K mit  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar O<sub>2</sub> ausreicht, um einen Großteil der Adsorbate zu entfernen, wenn die Proben nicht im Hochvakuum vorgeheizt waren.



#### 4.4.2 STM-Untersuchungen nach Heizen auf 675 K

Bereits eine moderate Erhöhung der Heiztemperatur auf 675 K bei  $10^{-5}$  mbar  $\text{O}_2$  Sauerstoffpartialdruck reichte aus, einen Großteil der Adsorbate zu entfernen. Dies führte zur Wiederherstellung des LEED-Bildes mit einer (1x1)-Struktur, die in Abb. 4.15 (a) durch rote Kreise gekennzeichnet ist. Eine Überstruktur war neben den (1x1)-Reflexen nicht zu erkennen. In der STM-Messung zeigte die Topographie noch restliche Adsorbate, was die Abbildung der Oberfläche erschwerte (Abb. 4.15 (b)). Während wieder 0,4 nm hohe Stufenkanten festgestellt wurden, ergaben sich deutliche Änderungen bei den Fehlstelleninseln. Diese traten in großer Zahl auf und haben im Gegensatz zur letzten Präparation ohne Vakuumheizschritt offensichtlich keine Vorzugsrichtung der Kanten. Somit ergeben sich mäanderartige Formen. Bedingt durch die starke Wechselwirkung mit den Adsorbaten war keine atomare Auflösung möglich. Um die störenden restlichen Adsorbate zu entfernen, wurde ein zweiter Heizschritt über 30 Minuten unter gleichen Bedingungen durchgeführt.

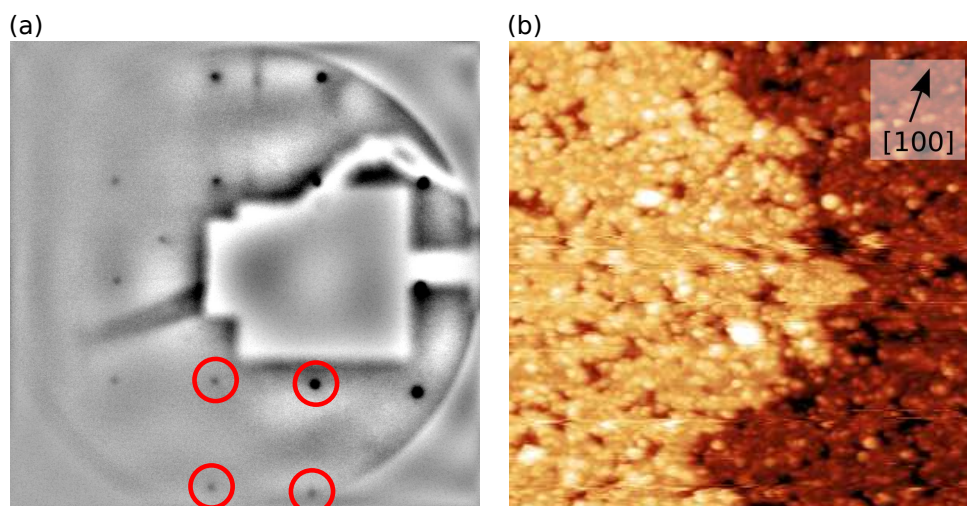


Abbildung 4.15: (a) LEED bei 96 eV, die (1x1) Struktur ist mit roten Kreisen gekennzeichnet. (b) Topographie der  $\text{SrRuO}_3$ -Oberfläche nach dem ersten Heizen auf 675 K: (1,5 V, 0,1 nA,  $60 \times 60 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta z = 1,4 \text{ nm}$ ).

Während im LEED unverändert eine (1x1)-Struktur sichtbar war, konnte erwartungsgemäß im STM eine deutliche Verbesserung der Bildqualität erreicht werden. Um einen Überblick über die Topographie zu bekommen, sind in Abb. 4.16 wieder 4 Aufnahmen in verschiedenen Vergrößerungen dargestellt. In (a) erkennt man 5 verschiedene Terrassenbereiche, die jeweils einen Höhenunterschied von 0,4 nm zueinander aufweisen. Zudem sind einige Inseln und auch bei dieser Vergrößerung schon die Fehlstelleninseln sichtbar, die in (b) höheraufgelöst abgebildet sind. Verbliebene Adsorbate kann man deutlich als helle Punkte auf der Oberfläche erkennen. Stellenweise konnten kraterartige Vertiefungen von mehreren Nanometern Tiefe festgestellt werden. In (c) ist eine solche Stelle im Detail dargestellt. Bedenkt man die Tiefe der Krater, so drängt sich der Gedanke auf, dass diese bereits im Substrat

vorhanden waren und dadurch auch im aufgedampften Film sichtbar sind. Das AFM-Bild der frisch präparierten Probe (Abb. 3.2 (a)) stützt diese Vermutung, da dort diese Krater ebenfalls sichtbar sind und somit nicht im Rahmen einer Fehlstellenbildung durch das Heizen induziert wurden. Durch die Defekte im Substrat werden inhomogene Aufwachsrate bedingt, wie sie schon in [114] beschrieben wurden. Gestützt wird diese Aussage durch eine weitere Präparation, bei der die Kraterbildung im Substrat ausblieb (Abb. 3.2 (b)). Hier waren auch im aufgebracht SrRuO<sub>3</sub>-Film keine Krater bei der STM-Messung nachzuweisen.

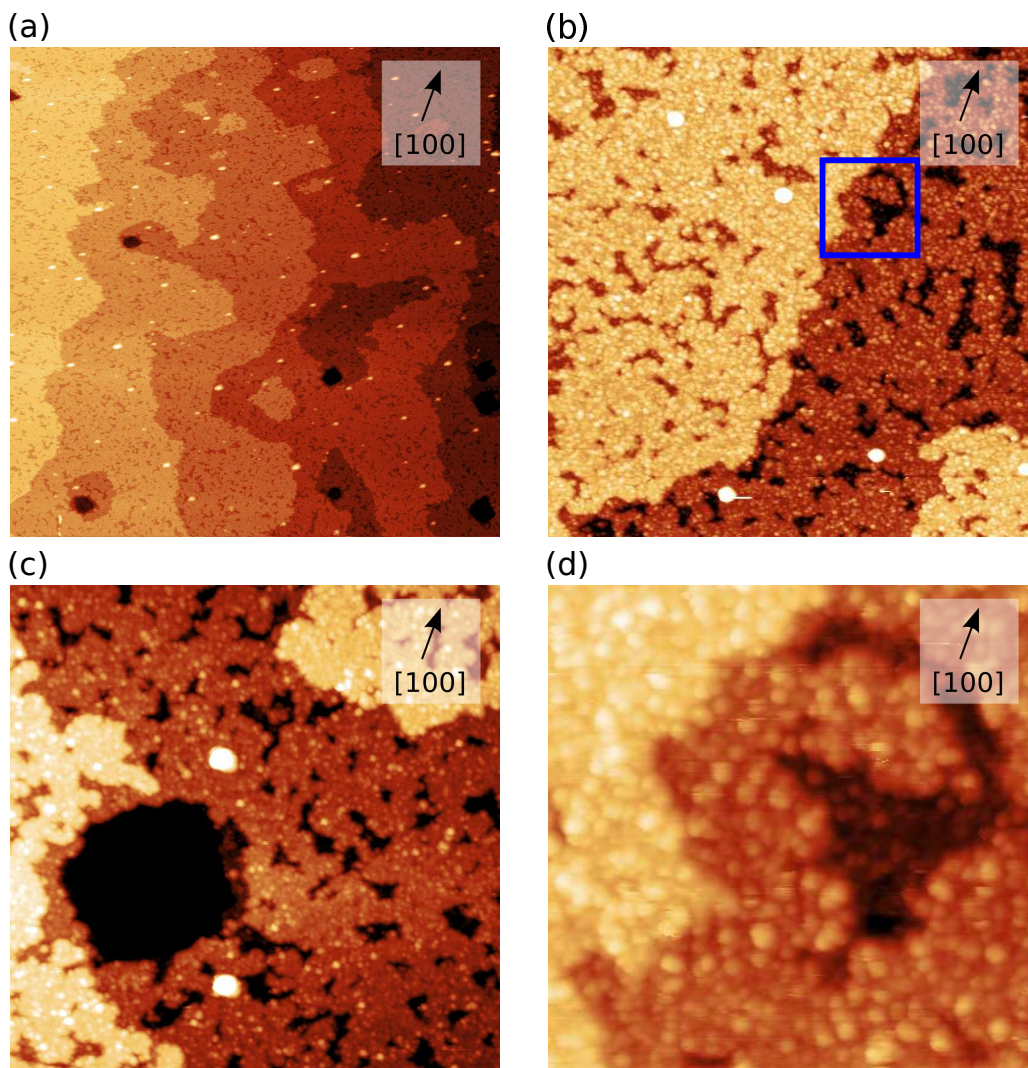


Abbildung 4.16: STM-Messung der Topographie der SrRuO<sub>3</sub>-Oberfläche nach Heizen auf 675 K bei verschiedenen Vergrößerungen:  
(a) 1,5 V, 70 pA, 500x500 nm<sup>2</sup>,  $\Delta z=3,5$  nm,  
(b) 2,0 V, 0,1 nA, 100x100 nm<sup>2</sup>,  $\Delta z=1,2$  nm,  
(c) 1,5 V, 70 pA, 80x80 nm<sup>2</sup>,  $\Delta z=1,0$  nm,  
(d) 2,0 V, 0,3 nA, 20x20 nm<sup>2</sup>,  $\Delta z=1,5$  nm, blau markierter Ausschnitt aus (a).



In Abb. 4.16 (b) und (c) erkennt man gut die mäanderartige Struktur der Fehlstelleninseln. Sie unterscheiden sich signifikant zu den in Abb. 4.11 beschriebenen. Dort traten nicht nur deutlich weniger Fehlstellen auf, sie waren auch vornehmlich rechteckig mit Kanten in [110]- und  $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung. Im vorliegenden Fall ist keine Ausrichtung oder strukturelle Form erkennbar. Einzig die Tiefe von 0,4 nm entspricht den vorherigen Messungen. Da die Fehlstelleninseln in ihrer Form und Anzahl auch schon nach dem ersten Heizschritt dieser Probe auf 675 K vorhanden waren, kann ausgeschlossen werden, dass sie erst durch längeres Heizen induziert wurden. Zudem wurde die gleiche Temperatur wie bei der vorherigen Probe und ein nur leicht verminderter Sauerstoffpartialdruck von  $10^{-5}$  mbar O<sub>2</sub> gewählt. Trotz des geringeren Sauerstoffpartialdrucks zeigt ein Vergleich mit der Literatur, dass der Grund für die Ausbildung der mäanderartigen Fehlstellen in der Kontamination der Probe mit Adsorbaten durch Luftexposition und dem darauffolgenden Heizen auf 500 K im Vakuum liegen muss. Offensichtlich führte dies zu einer chemischen Veränderung der Probe, wie es auch nach dem Heizen auf 570 K im Vakuum von [123] beobachtet wurde. Dort traten auch Mäander-Formen auf. Dagegen erhält man durch Heizen in O<sub>2</sub>-Atmosphäre rechteckige Fehlstellen mit klarer [110]- und  $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Ausrichtung (Kapitel 4.3, [76]). Ein weiteres Beispiel für die Ausbildung von mäanderartigen Fehlstelleninseln nach dem Heizen im Vakuum ist durch SrTiO<sub>3</sub> gegeben [130]. Dies verdeutlicht wie wichtig es ist, zwischen in Sauerstoffatmosphäre und im Vakuum geheizten Proben zu unterscheiden.

Aus der Detailaufnahme der Oberfläche in Abb. 4.16 (d) ist außerdem ersichtlich, dass bei dieser Präparation keine atomare Auflösung erreicht werden konnte. Ob dies durch Restgasadsorbate oder heizungsbedingte irreversible Veränderungen der Probe begründet ist, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden.

#### 4.4.3 STM-Untersuchungen nach Heizen auf 825 K

Im nachfolgenden Experiment wurde untersucht, ob eine Glättung der mäanderartigen Fehlstellen bei höheren Temperaturen erreicht werden kann und sich eventuell auch bei dieser Probe eine  $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion einstellt. Hierzu wurde die Probe für 20 Minuten auf 825 K bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar geheizt. Im LEED-Bild war danach unverändert eine  $(1 \times 1)$ -Struktur ohne Anzeichen einer Überstruktur erkennbar. Ein STM-Übersichtsbild ist in Abb. 4.17 dargestellt. Darauf sind fünf verschiedene Terrassenbereiche zu erkennen mit vereinzelt Inseln und einer großen Zahl an Fehlstelleninseln. Im Bild sind als schwarze Flächen drei starke Vertiefungen von mehreren Nanometern zu sehen, welche schon in Abb. 4.16 (c) beschrieben wurden. Die Stufenkanten haben die Höhe einer pseudokubischen Einheitszelle, allerdings nun mit glatteren Kanten und klaren Vorzugsrichtungen entlang [110] und  $[\bar{1}\bar{1}0]$  entsprechend der orthorhombischen Einheitszelle (Abb. 4.17). Dies ist insbesondere bei den größeren Fehlstelleninseln zu sehen.

Auffällig ist, dass die Größe und Dichte der Fehlstelleninseln mit ihrer Nähe zu den absteigenden Terrassenstufen zunimmt. Dies deutet darauf hin, dass ausgehend von den Terrassenrändern Material über die Oberfläche diffundiert, wodurch Fehlstelleninseln in Nähe der Stufenkanten wieder aufgefüllt

werden können. Dies bestätigt und vervollständigt das bereits in Kapitel 4.2 entwickelte Modell des Fehlstelleninselwachstums über Lochkeimbildung durch von den Stufen ausgehende Terrassendiffusion und Desorption.

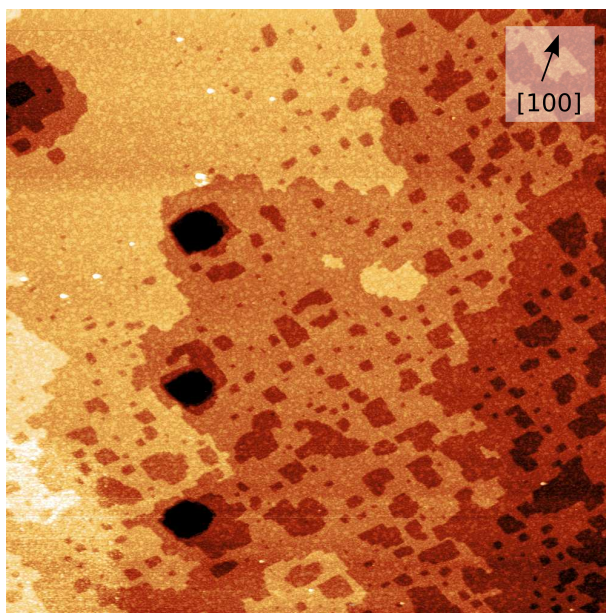


Abbildung 4.17: STM-Messung der Topographie der SrRuO<sub>3</sub>-Oberfläche nach Heizen auf 825 K: (3,0 V, 80 pA, 500x500 nm<sup>2</sup>,  $\Delta z=2,5$  nm).

STM-Messungen mit höherer Auflösung (Abb. 4.18) zeigen deutlich, dass der SrRuO<sub>3</sub>-Film eine Feinstruktur aufweist. Sie gliedert sich in zwei Höhenbereiche, die unterschiedlich hell erscheinen, und ist sowohl in den Terrassenbereichen als auch in den Fehlstelleninseln vorhanden. Der Gedanke liegt nahe, dass diese Strukturen aus kleinen c(2x2)-Inseln gebildet werden, wie bei der in Kapitel 4.2 vorgestellten Probe. Allerdings ist anzunehmen, dass hier die c(2x2)-Patches weniger geordnet vorliegen, da kein c(2x2)-LEED-Bild zu beobachten war. Atomar aufgelöste STM-Messungen waren aufgrund eines stark verminderten Auflösungsvermögens der Spitze nicht möglich. Es kann folglich nicht abschließend geklärt werden, ob es sich bei der gefundenen Oberflächenstruktur tatsächlich um Patches der c(2x2)-Rekonstruktion handelt.

Abschließend lässt sich festhalten, dass SrRuO<sub>3</sub>-Schichten nach Luftexposition deutliche morphologische, strukturelle bzw. chemische Veränderungen beim Heizen im Vakuum aufweisen, die kontaminationsbedingt sind. Zwar sind nur die obersten Lagen von diesem Zersetzungsprozess betroffen [77], aber auch nach dem Einsetzen der thermischen Desorption war es nicht möglich, durch nachfolgendes Heizen unter Sauerstoffatmosphäre die charakteristische c(2x2)-Struktur der sauberen SrRuO<sub>3</sub>-Schichten zu erreichen.

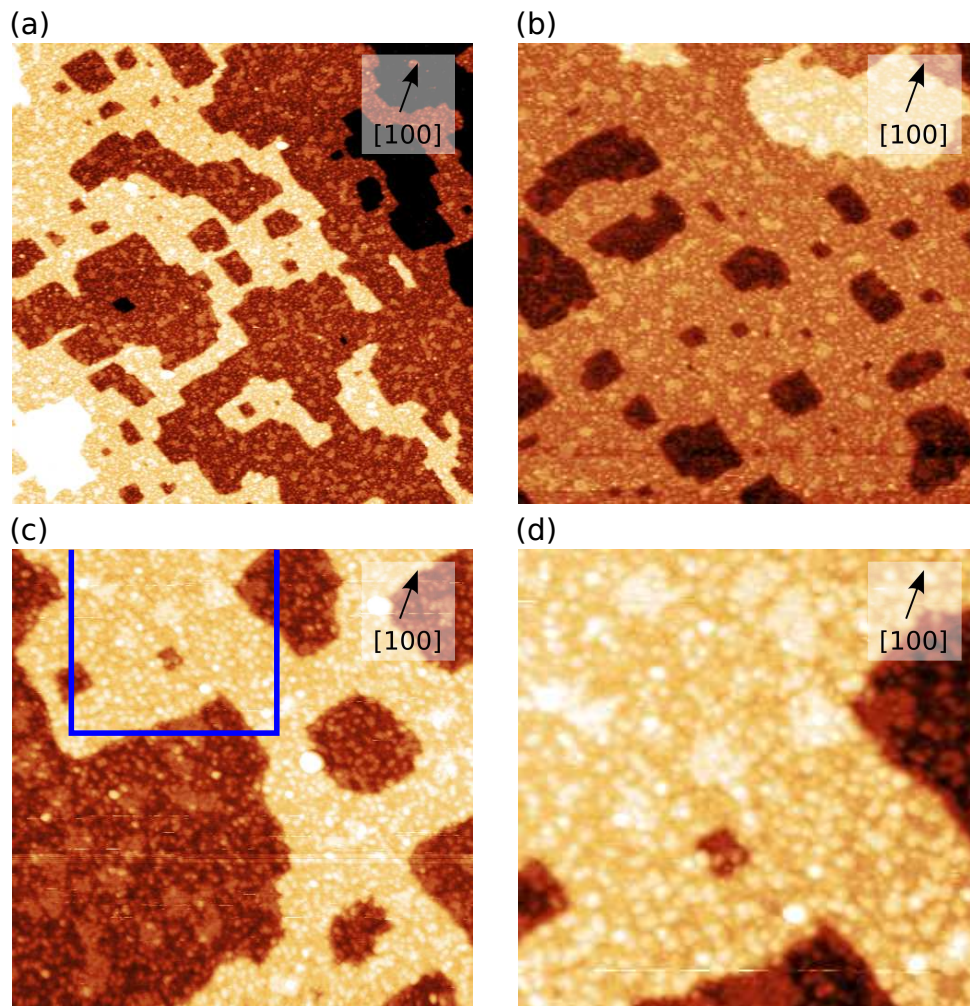


Abbildung 4.18: STM-Messung der Topographie der  $\text{SrRuO}_3$ -Oberfläche nach Heizen auf 825 K bei verschiedenen Vergrößerungen:

(a) 2,5 V, 80 pA,  $200 \times 200 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta z = 1,0 \text{ nm}$ ,

(b) 2,0 V, 80 pA,  $120 \times 120 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta z = 1,4 \text{ nm}$ ,

(c) 1,5 V, 80 pA,  $50 \times 50 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta z = 0,8 \text{ nm}$ ,

(d) 1,5 V, 80 pA,  $25 \times 25 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta z = 0,7 \text{ nm}$ , blau markierter Ausschnitt aus (c).

In dieser Arbeit wurde hauptsächlich auf die Präparation der  $\text{SrRuO}_3$ -Proben durch Heizen mit einem Sauerstoffpartialdruck von  $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  mbar eingegangen. Gegenstand nachfolgender Untersuchungen kann das Verhalten von  $\text{SrRuO}_3$  beim moderaten Heizen im Vakuum sein. Insbesondere die Auswirkung des Heizens im Vakuum nach einem Proben transfer unter UHV-Bedingungen bieten sich als Experiment an. Die dann unterdrückte Adsorbatkontamination dürfte ein Heizen der Probe auf bis zu 775 K ohne ein Einsetzen einer thermischen Desorption oder einer chemischen Veränderung erlauben [77]. Die mögliche Ausbildung einer Oberflächenrekonstruktion sollte dabei im Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses stehen.

## 4.5 Elektronische Struktur von $\text{SrRuO}_3$

Im Folgenden wird die elektronische Struktur von  $\text{SrRuO}_3$  nahe des Fermi-Niveaus diskutiert. Hierzu wurden detaillierte Rastertunnelspektroskopie-Messungen (STS) durchgeführt. Ein Großteil der Messungen sind Spektroskopien bei konstantem Strom ( $Z(U)$ ) im Bereich der unbesetzten Zustände. Es wurden aber auch  $Z(U)$ -Spektren der besetzten Zustände sowie Messungen mit konstanter Höhe ( $I(U)$ ) im Bereich der Fermi-Kante vorgenommen, um den gesamten Bereich der elektronischen Struktur von ca. -4 eV bis +4 eV um  $E_F$  abzudecken. Auf diesem Wege war es möglich, Aussagen über Valenz- und Leitungsband sowie die elektrische Leitfähigkeit der Proben zu treffen.

Anfänglich wurde meist nur eine Spektroskopie pro Messposition aufgenommen. Doch wie aus späteren Messungen ersichtlich wurde, weicht gerade das erste Spektrum von  $\text{SrRuO}_3$  stark von den nachfolgenden ab, da es zu höheren Energien verschoben ist. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass durch die oxidische Oberfläche der Probe eine Veränderung der Spitze induziert wird. Dies kann zu einer Bandlücke der Spitze führen. Durch die Verschiebung der Valenzbandkante der Spitze kann folglich die Verschiebung des  $\text{SrRuO}_3$ -Spektrums zu höheren Energien erklärt werden. Häufig waren spätere Spektren gegenüber dem ersten in der Form vergleichbar und nur energetisch verschoben. Aus diesem Grund wurden bei späteren Messungen bis zu zehn Spektren an einem Ort gemessen, um spitzenbedingte Veränderungen der Spektren leicht erkennen zu können. Durch den oxidischen Charakter der Probe erwies es sich auch als schwierig, die Spitze über einen längeren Zeitraum stabil zu halten. Insbesondere für die Spektroskopien der besetzten Zustände stellte dies eine große experimentelle Herausforderung dar. Bei den hier gezeigten Messungen wurde deshalb vor allem darauf geachtet, dass eine gute Reproduzierbarkeit der Daten gewährleistet war. Dabei wurde nach einem Positionswechsel auch geprüft, ob an der vorherigen Messposition die aufgenommenen Daten wiedergefunden werden konnten. Ein weiteres Mittel, um Spitzenänderungen auszuschließen, war der Vergleich der gemessenen Feldemissionsresonanzen (FER). Änderte sich die Schärfe und der energetische Abstand der FER, so deutete dies auf eine Änderung der Austrittsarbeit und des Radius der Tunnelspitze hin [38].

Die unbesetzten Zustände von  $\text{SrRuO}_3$  wurden entsprechend den Topographien, die bei 575 K (Kapitel 4.3) sowie bei 675 K und 825 K (Kapitel 4.4) gefunden wurden, charakterisiert. Abb. 4.19 (a) zeigt die bei den verschiedenen Heiztemperaturen gemessenen Spektren der  $\text{SrRuO}_3$ -Schicht.

Die Rohdaten sind jeweils in grau dargestellt. In Farbe darübergelegt ist ein Fit für die entsprechenden Daten bei den verschiedenen Heiztemperaturen. Die daraus folgenden Zustände wurden über Multipeak-Fits ermittelt und sind zur besseren Vergleichbarkeit über der Energieachse als Balken in der jeweiligen Farbe dargestellt. Man erkennt gut die gleiche Grundform der Spektren. Es lässt sich folglich trotz leichter Abweichungen eine starke Ähnlichkeit der Spektren für die verschiedenen Temperaturen und Präparationen feststellen. Deutlich erkennbar ist ein Hauptpeak um 2,8 eV und drei FER bei höheren Energien, wie in Abb. 4.19 (a) markiert. Allerdings ist ersichtlich, dass die Energieposition dieser Peaks mit der Heiztemperatur variiert.

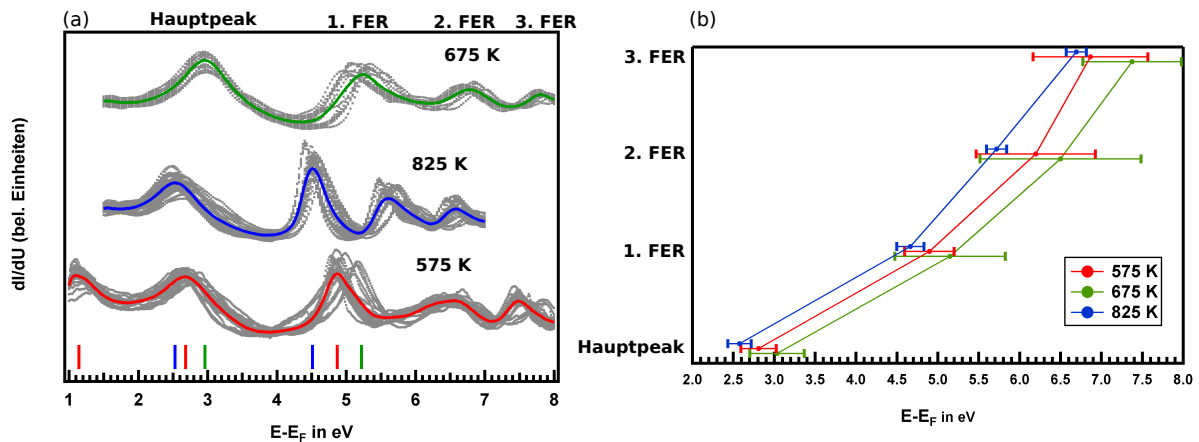


Abbildung 4.19: (a)  $dI/dU$ -Spektren der unbesetzten Zustände von SrRuO<sub>3</sub> nach dem Heizen auf 575 K, 675 K und 825 K. Rohdaten (grau), Mittelwerte der Spektren (farbig) und durch Multippeak-Fits ermittelte Positionen der Zustände (farbigcodierte Balken). (b) Energetische Position des Hauptpeaks und der ersten 3 Feldemissionsresonanzen für verschiedene Heiztemperaturen mit zugehöriger Standardabweichung.

Während für die Spektren bei 575 K der Hauptpeak bei 2,7 eV liegt, ist er bei 675 K auf fast 3,0 eV verschoben. Gleiches trifft auch auf die FER zu, die von 4,9 eV auf 5,2 eV versetzt sind. Im Gegensatz zu diesem Trend folgt für die Messungen bei 825 K allerdings eine Verschiebung in die andere Richtung, wodurch sich Werte von 2,5 eV und 4,5 eV ergeben. Um einen Überblick der energetischen Verschiebungen zu geben, sind in Abb. 4.19 (b) die jeweiligen energetischen Positionen mit der Schwankungsbreite der Daten dargestellt. Der gleichmäßige Peakversatz des Hauptpeaks lässt auf eine Verschiebung des Fermi-Niveaus um bis zu 0,5 eV schließen. Der leicht größere Versatz der ersten FER von bis zu 0,7 eV deutet zudem auf eine Verschiebung der Austrittsarbeit der Probe hin. Die starke Vergrößerung der Schwankungsbreite bei der zweiten und dritten FER ist vor allem durch die wechselnde Schärfe der STM-Spitze bei verschiedenen Messungen und die daraus folgende Verschiebung der FER begründet. Zu beachten ist allerdings, dass es auch bei den jeweiligen Heiztemperaturen Unterschiede in den Spektren gab, wodurch die Schwankungsbreite der Daten beim Hauptpeak und der ersten FER erklärt wird. Da diese Schwankungsbreite auch im Bereich von 0,2 bis 0,3 eV liegt, sind durchaus Überschneidungen zwischen den Spektren der entsprechenden Temperaturen möglich. Um dies näher zu untersuchen, sollen typische Einzelspektren, wie sie in Abb. 4.19 (a) gezeigt sind, miteinander verglichen werden.

Auffällig ist, dass die Hauptpeaks stellenweise stark verbreitert sind. Dies deutet darauf hin, dass in den Flanken weitere Peaks enthalten sind. Es lässt sich folglich nicht sicher sagen, inwiefern die energetischen Verschiebungen der Peaks durch Verlagerungen des Fermi-Niveaus oder auch durch unterschiedliche Gewichtungen einzelner Peaks zustande kommen. Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass die Hauptpeaks den Ru 4d  $e_g$  Zuständen zuzuordnen sind. Durch O 1s XAS Spektren konnten diese Zustände im Bereich von 3-4 eV [131] bzw. bei 3,0 eV [132] nachgewiesen werden.

Da bei den Messungen bei 575 K bereits ab 1,0 eV gemessen wurde, ist dort im Bereich von 1,1

eV bis 1,4 eV ein weiterer Peak sichtbar. Für die Messungen bei 675 K und 825 K kann hierzu keine Aussage gemacht werden, da der Messbereich nicht ausreicht. Auch dieser Zustand ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur. So wurden experimentell Energiewerte bei 1,3 eV [133], 1,5 eV [79] und 1,6 eV [131] bestimmt, die auch mit LDOS-Rechnungen übereinstimmen [133–135]. Dabei erfolgte auch die Zuordnung dieser Energieposition zu den Ru 4d  $t_{2g}$  Zuständen.

Abschließend können die gefundenen energetischen Positionen der Ru 4d Zustände auch durch Messungen der optischen Leitfähigkeit bestätigt werden. Dabei erfolgt nach [136] ein Übergang von den besetzten Ru 4d  $t_{2g}$  zu den Ru 4d  $e_g$  Zuständen mit 3,2 eV. Da der besetzte Teil der Ru 4d  $t_{2g}$  Zustände nah an  $E_F$  liegt, folgen daraus ca. 3 eV mit Bezug zu  $E_F$  für die Ru 4d  $e_g$  Zustände. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt [90], wobei der Übergang von O 2p zu Ru 4d  $t_{2g}$  mit 3,4 eV und von O 2p zu Ru 4d  $e_g$  mit 6,4 eV angegeben wird, was einen Abstand zwischen den Ru 4d Niveaus von 3 eV ergibt. Folglich zeigt sich eine gute Übereinstimmung zu den mit STS im Bereich von knapp 3 eV gefundenen Zuständen.

Eine mögliche Erklärung für die Verschiebungen ist die veränderte Topographie bei den drei Temperaturen. Auch die chemische Veränderung der Oberfläche durch das Heizen im Vakuum kann die elektronische Struktur beeinflussen. Bei 575 K zeigten die Fehlstelleninseln einen maximalen Durchmesser von 1 nm. Aufgrund ihrer geringen Größe ergab sich in den Linienprofilen eine verhältnismäßig ebene Oberfläche. Durch das Einsetzen der thermischen Desorption bei 675 K wurden diese Leerstellen auf bis zu 3 nm vergrößert. Dabei spielt auch die anfängliche chemische Veränderung dieser Probe durch das Heizen im Vakuum eine Rolle. Wie gezeigt werden konnte, bildeten sich so bei 675 K eine große Zahl von mäanderartigen Fehlstelleninseln. Infolgedessen traten innerhalb der Terrassen eine Vielzahl von Stufenkanten mit der Höhe einer Einheitszelle auf. Diese erhöhte Rauheit der Terrassen kann ein möglicher Grund für die Verschiebung der Austrittsarbeit sein. Abschließend wurde die Probe bei 825 K getempert, wodurch sich Fehlstelleninseln mit einer Größe von 80 nm zeigten. Gleichzeitig wurde durch die steigende Inselgröße der Bereiche die Inselanzahl verringert, wodurch sich zusammenhängende glatte Terrassen ergaben. Folglich lag eine gut geordnete Oberfläche mit deutlich weniger Stufenkanten vor. Dies kann ein möglicher Grund für das Rückverschieben der Zustände sein.

Analog zu den Spektroskopien der unbesetzten Zustände wurde durch Umpolen der an der STM-Spitze angelegten Spannung auch die elektronischen Eigenschaften der besetzten Zustände nahe des Fermi-Niveaus untersucht. Dabei erwies es sich als sehr schwierig, stabile Messungen durchzuführen, da Spitzenänderungen relativ häufig zu Sprüngen in den Spektren führten. Trotzdem ist es gelungen, für zwei Präparationen stabile Spektren aufzunehmen, welche im Folgenden bezüglich ihrer Form und den Peakpositionen verglichen werden sollen. Eine systematische Analyse zur Veränderung der Spektren in Abhängigkeit von der Probenpräparation war aber aufgrund der geringen Menge an Daten nicht möglich.

Nach dem Heizschritt auf 675 K gelangen Messungen sowohl für freie Terrassenbereiche als auch für Bereiche mit  $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion (Abb. 4.20). Ausgehend von diesen Spektren ist es möglich, die energetischen Positionen der besetzten Zustände für die beiden Oberflächenbereiche zu unterscheiden. Dabei konnten für die freien Terrassen Zustände bei -2,3 eV, -1,1 eV und -0,7 eV ermittelt werden.

Für die  $c(2 \times 2)$ -Struktur ergaben sich Zustände bei  $-2,9$  eV und  $-1,7$  eV. In Abb. 4.20 ist außerdem eine Messung der in Kapitel 4.2 untersuchten Probe nach dem Tempern auf  $925$  K dargestellt. Dort konnten Zustände bei  $-1,1$  eV und  $-1,7$  eV nachgewiesen werden. Es zeigt sich, dass jeweils eine dieser beiden energetischen Positionen auch in den Spektren der freien Terrassenbereiche und der  $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion zu finden ist.

Die fünf ermittelten energetischen Positionen der besetzten Zustände traten in verschiedenen Messungen bei unterschiedlich geheizten  $\text{SrRuO}_3$ -Filmen auf. Dabei konnten diese Peaks sowohl einzeln, als auch in Kombination miteinander gemessen werden. Bezüglich der signifikanten Unterschiede für freie Terrassenbereiche und  $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion aus Abb. 4.20 ist allerdings erneut zu prüfen, ob sie tatsächlich auf die verschiedenen strukturellen Bereiche oder auf eventuelle Spitzenänderungen zurückzuführen sind.

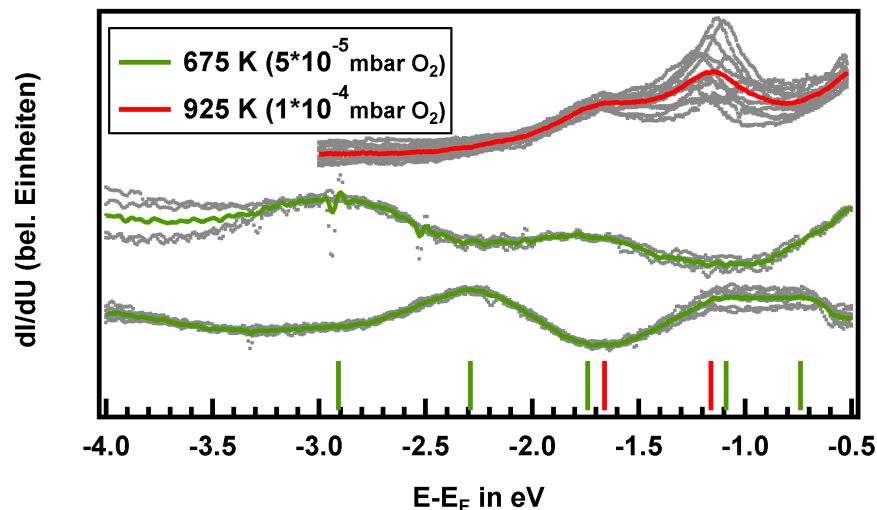


Abbildung 4.20:  $dl/dU$ -Spektren der besetzten Zustände von  $\text{SrRuO}_3$  für verschiedene Heiztemperaturen.

Bei  $675$  K gelang die separate Messung der Terrassenbereiche (unten) und der atomaren  $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion (Mitte). Rohdaten (grau), Mittelwerte der Spektren (farbig) und durch Multippeak-Fits ermittelte Positionen der Zustände (farbigcodierte Balken).

Grundsätzlich kann man zwei Bereiche für die besetzten Zustände von  $\text{SrRuO}_3$  nahe von  $E_F$  unterscheiden. Von  $E_F$  bis  $-2$  eV dominieren insbesondere die  $\text{Ru } 4d t_{2g}$  Zustände, die auch ausschlaggebend für die elektrische Leitfähigkeit der Probe sind. Unterhalb von  $-2$  eV wird die Zustandsdichte maßgeblich von den  $\text{O } 2p$  Zuständen beeinflusst. Insgesamt ergibt sich bezüglich der einzelnen Zustände in der Literatur kein klares Bild, weshalb hier anhand der Aussagen verschiedener Veröffentlichungen eine möglichst eindeutige Zuordnung der gefundenen Peaklagen versucht wird.

Dabei soll zunächst die  $c(2 \times 2)$ -Struktur betrachtet werden. Der bei  $-2,9$  eV gemessene Zustand geht auf  $\text{O } 2p$  zurück. Mit einer Abweichung von  $200$  meV kann dies durch UPS-Daten [131, 134, 136]

und auch LDOS-Rechnungen [93, 133, 134] belegt werden. Folglich kann für die Rekonstruktion ein eindeutiger Anteil der O 2p Zustände nachgewiesen werden. Das zweite Maximum im Spektrum bei -1,7 eV wird ebenfalls in diversen PES-Messungen wiedergegeben [86, 129, 133]. Auch in LDOS-Rechnungen lässt sich eine Übereinstimmung finden, wobei offen bleibt, ob dieser Zustand eher O 2p [134] oder Ru  $t_{2g}$  [86] zugeordnet werden kann.

Bei den Messungen im freien Terrassenbereich kann der Zustand bei -1,1 eV durch winkel- und energieabhängige PES-Daten mit einem Oberflächenzustand bei -1,2 eV in Einklang gebracht werden [131]. Dieser ist auch in den Spektren nach dem Heizen auf 925 K vorhanden und kann den Ru 4d  $t_{2g}$  Zuständen zugeordnet werden, was durch eine Vielzahl an Messungen belegt wird [86, 93, 133, 135–137]. Der Nebenpeak bei -0,7 eV wird ebenfalls in diesem Zusammenhang erwähnt [134]. Der zweite Peak bei -2,3 eV kann den O 2p Zuständen zugeordnet werden [133, 134]. Somit ergibt sich ein Zusammenspiel aus Ruthenium 4d und Sauerstoff 2p Zuständen zur Beschreibung der besetzten Zustände dieses Bereiches.

Das Spektrum der  $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion zeigt dagegen einen energetisch niedriger liegenden Sauerstoff-Zustand und einen weiteren Zustand im Übergangsbereich zwischen O 2p und Ru 4d. Durch nachfolgend aufgenommene  $I(U)$ -Spektren konnte allerdings gezeigt werden, dass die Ru 4d  $t_{2g}$  Zustände nahe des Fermi-Niveaus sowohl auf den Terrassen als auch für die Atome der  $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion vorhanden sind.

Abschließend wurde der Bereich um die Fermi-Kante näher untersucht, um zwei zentrale Probleme zu lösen. Zum einen stellte sich die Frage, ob die Probe metallisch ist oder eine Bandlücke aufweist. Zum anderen war zu klären, ob tatsächlich die Abbildung der Ru 4d  $t_{2g}$  Zustände möglich ist. Bei sämtlichen Proben, einschließlich der Präparationen unter erhöhten Temperaturen, wurde mit der Modulationsamplitude von 100 mV (Spitze-Spitze-Wert) ein klares metallisches Verhalten von  $\text{SrRuO}_3$  ohne Bandlücke bestimmt. Auch für die anfangs im Vakuum geheizte Probe wurden bei den Messungen nach den Heizschritten im Sauerstoff Spektren gemessen, die keine Bandlücke zeigten.

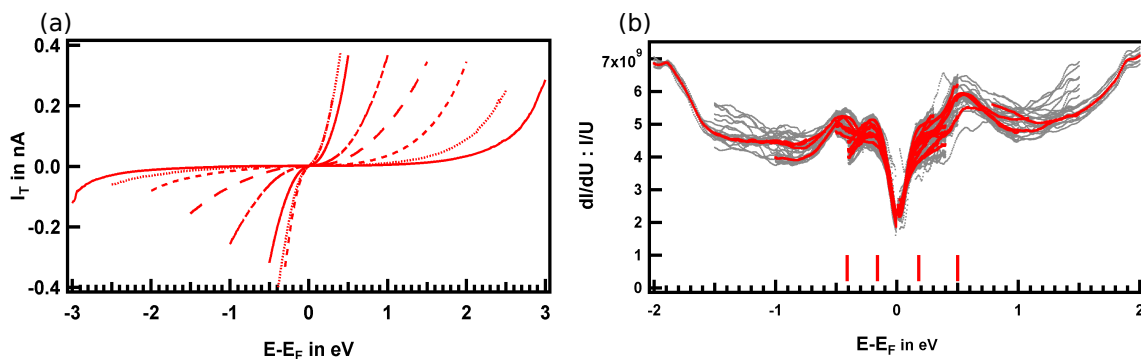


Abbildung 4.21: (a)  $I(U)$ -Spektren und (b) auf  $I/U$  normierte  $dI/dU$ -Kurven von  $\text{SrRuO}_3$  im Bereich von -2 eV bis +2 eV um  $E_F$  mit einer Modulationsamplitude von  $\Delta U_{PP} = 100$  mV. Rohdaten (grau), Mittelwerte der Spektren (rot) und Positionen der Zustände (rote Balken).



Den metallischen Charakter erkennt man auch aus dem Verlauf der  $I(U)$ -Kurven in Abb. 4.21 (a). Bei dem sehr kleinen Messbereich um  $E_F$  nähert sich die Spitze stark an die Probe. Dadurch wird es möglich, die Zustandsdichte in diesem Bereich abzubilden. Allerdings ist im Bereich von  $-0,2$  eV bis  $+0,2$  eV eine deutliche Verringerung der differentiellen Leitfähigkeit sichtbar (Abb. 4.21 (b)). Diese wird ca. um den Faktor 2 reduziert, besitzt aber trotzdem einen endlichen Wert, wodurch die Bildung einer Bandlücke größer als 100 mV am Fermi-Niveau ausgeschlossen werden kann. Eine kleinere Bandlücke ist mit der angewandten Modulationsamplitude nicht von einer verminderten differentiellen Leitfähigkeit unterscheidbar. Ein Beispiel einer sehr kleinen Bandlücke zeigt der Supraleiter  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  mit ca.  $0,8$  meV [138]. Da diese supraleitende Bandlücke allerdings nur unterhalb von  $1,5$  K auftritt, kann ein Bezug zum vorliegenden System ganz klar ausgeschlossen werden.

Neben diesem Bereich mit verminderter Zustandsdichte finden sich auf beiden Seiten von  $E_F$  jeweils zwei Zustände mit symmetrischen Peaklagen bei  $\pm 0,2$  eV sowie Maxima bei  $-0,4$  eV und  $+0,5$  eV. Diese teilweise besetzten bzw. unbesetzten Zustände können den Ru  $4d$   $t_{2g}$  Zuständen zugeordnet werden [136]. Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass auch die energetischen Positionen der einzelnen Zustände beschrieben werden. Auf der besetzten Seite wurden durch verschiedene PES-Methoden  $-0,4$  eV [137],  $-0,3$  eV [136],  $-0,25$  eV [18] und  $-0,2$  eV [18, 86, 134] ermittelt, was eine gute Übereinstimmung zu den beiden gemessenen Zuständen zeigt. Zudem konnte durch eine ARPES-Messung der Zustand bei der Energie  $-0,4$  eV als ein Volumenzustand nachgewiesen werden [131]. Ebenso konnten durch O  $1s$  XAS-Messungen die unbesetzten Zustände bestimmt werden, wobei sich Werte von  $0,4$  bis  $0,6$  eV ergaben [18, 93, 133, 135]. Einen Überblick über die Zustandsdichte zu beiden Seiten von  $E_F$  geben auch LDOS-Rechnungen, die ebenfalls die Ru  $4d$   $t_{2g}$  Zustände bei diesen Energien erwarten [93, 131, 133–135].

## 4.6 Terminierung von SrRuO<sub>3</sub>

Eine grundlegende Frage betrifft die Terminierung der SrRuO<sub>3</sub>-Oberfläche und damit auch, welche Atome im STM abgebildet werden. Da die Einheitszelle von Perowskiten (ABO<sub>3</sub>) immer aus einer AO- und einer BO<sub>2</sub>-Lage besteht, ergibt sich bei einem Schnitt entlang der (001)-Ebene somit im vorliegenden Fall entweder eine SrO- oder eine RuO<sub>2</sub>-Oberfläche. Außerdem wurden Adatome mit einer c(2x2)-Oberflächenrekonstruktion beobachtet, die bei der Betrachtung der Terminierung ebenfalls eine wichtige Rolle spielen. Bei diesen Adatomen kann es sich entweder um die Fortsetzung der Perowskit-Stapelfolge, die Ausbildung einer Doppellage des Perowskitmaterials oder andere Adsorbate aus der Gasphase handeln. Zur Erklärung der gemessenen Daten ergeben sich im vorliegenden Fall somit drei mögliche Ansätze:

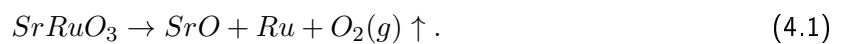
1. Ausbildung einer Mischterminierung bei der SrO und RuO<sub>2</sub> gleichzeitig vorliegen.
2. Ausbildung einer Doppellage mit SrO- oder RuO<sub>2</sub>-Terminierung.
3. Adsorption von Sauerstoff durch das Heizen in O<sub>2</sub> oder anderen Adsorbaten aus dem Restgas.

Insgesamt ergeben sich damit sechs verschiedene Varianten für die Terminierung der Oberfläche. Durch Kombination der aus STM und STS gewonnenen Daten soll untersucht werden, welche Varianten ausgeschlossen werden können und welche unter den gegebenen Voraussetzungen als wahrscheinlich anzusehen sind.

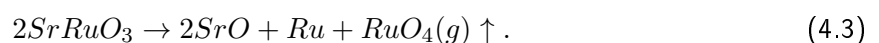
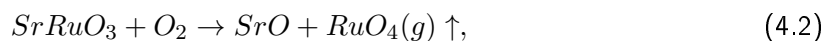
In der Betrachtung der Topographie von SrRuO<sub>3</sub> wurden keine Unterschiede zwischen den einzelnen Terrassen gefunden. Zudem liegen nur Stufenkanten mit der Höhe einer Einheitszelle oder eines ganzzahligen Vielfachen davon vor. Aus den dl/dU-Karten ist bekannt, dass es keine Unterschiede in der elektronischen Struktur verschiedener Terrassen gibt. Dies lässt darauf schließen, dass die einzelnen Terrassen gleichartig sind. Ein Terminierungsunterschied zwischen den Terrassen kann folglich ausgeschlossen werden. Spektroskopisch konnten nahe von E<sub>F</sub> und auf der unbesetzten Seite keine Unterschiede zwischen Adatomen und freien Terrassen ausgemacht werden. Lediglich bei den besetzten Zuständen wurden stellenweise Unterschiede gefunden, die durch die geringe Menge an Daten aber durchaus von lokalen Defekten, wie z.B. Leerstellen, verursacht sein können. Für eine Variante der Mischterminierung, wobei die Adatome der einen und die freien Terrassen der jeweils anderen Toplage zugeordnet werden, würde man signifikante Unterschiede in den Spektren erwarten. Da dies nicht der Fall ist, kann man von einer einheitlichen Terminierung ausgehen.

Dies geht konform mit bisherigen Erkenntnissen aus der Literatur. In einer früheren Veröffentlichung wurde zwar von einer Mischterminierung mit 0,2 nm hohen Stufenkanten berichtet [139], sämtliche späteren Arbeiten gehen aber von einer einheitlichen Toplage mit SrO-Terminierung aus [75–79]. Durch Untersuchungen mittels RHEED und AFM wurde dort gezeigt, dass es bei einem Wachstum auf TiO<sub>2</sub> (B-Lage) terminierten SrTiO<sub>3</sub> einen Wechsel der Terminierung von der B- hin zur A-Lage gibt. Für SrRuO<sub>3</sub> bedeutet dies, dass die Toplage nicht aus RuO<sub>2</sub>, sondern aus SrO besteht.

Begründet wird dies damit, dass  $RuO_2$  als Toplage bei den Wachstumstemperaturen nicht stabilisiert werden kann und folglich  $SrRuO_3$  bis zur kompletten Umkehr der Terminierung von B nach A in SrO und flüchtiges  $Ru_xO_y$  zerfällt [79]. Auf diesem Wege konnte die Vergrößerung der Periodendauer der ersten RHEED-Oszillation erklärt werden [75]. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Dauer der ersten Oszillation mit einer Vergrößerung des Fehlschnitts des Substrates und der Präparationstemperatur zunimmt [79]. Im Zuge dessen wurde auch festgestellt, dass bei einem Wachstum auf SrO terminiertem  $SrTiO_3$  keine Verschiebungen auftreten. Wie in Abb. 3.3 ersichtlich ist, konnte die Verschiebung der RHEED-Oszillationen auch für eine der in dieser Arbeit untersuchten Proben gemessen werden. Bei den weiteren Proben wurde keine Charakterisierung mittels RHEED durchgeführt. Ein weiterer wichtiger Hinweis ist die Veränderung der Oberfläche bei erhöhten Heiztemperaturen. Ab 675 K konnte ein klares Aufreißen der obersten Filmlage beobachtet werden. Dabei bildeten sich Fehlstelleninseln mit einer Tiefe von 0,4 nm, was wiederum einer Einheitszelle entspricht. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führte zu einer Vergrößerung der Fehlstelleninseln. Dies lässt auf einen Materialverlust aus der Oberfläche durch thermische Desorption schließen. In der Literatur gibt es dazu eine Untersuchung des Zerfalls von  $SrRuO_3$ -Filmen beim Heizen unter UHV-Bedingungen mittels TDS und STM [77]. Dabei wurde festgestellt, dass die Entstehung der Fehlstelleninseln mit einer Desorption von ausschließlich SrO und metallischem Ru verbunden ist, beginnend bei einer Temperatur von ca. 625 K. Für  $SrRuO_3$  Einkristalle wurde dies auch schon in [140] gezeigt. Bedingt durch die stark reduzierende Umgebung ergibt sich somit



Außerdem wurde durch XPS-Messungen ab 575 K eine Änderung der chemischen Umgebung von Sr festgestellt, welche durch die Bildung strontiumreicher Ruthenate erklärt wird. Ein Vergleich der Stöchiometrie zeigt, dass es sich dabei um  $Sr_2RuO_4$  handelt [77]. Zu beachten ist, dass im Gegensatz zu diesen Messungen die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben ausschließlich im Sauerstoff geheizt wurden. Eine mit der Entstehung der Fehlstelleninseln verbundene Änderung der Stöchiometrie des Films wird aber auch bei diesen Proben angenommen. Mögliche Reaktionswege unter oxidierenden Bedingungen sind



Insbesondere die zweite Reaktion ist dabei von Interesse, da sie unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck ist [77]. Durch den Verlust von Ruthenium ergibt sich folglich eine Veränderung der Stöchiometrie des Films an der Grenze zum Vakuum mit einer Erhöhung des SrO-Anteils. Da nach [141] SrO und  $SrRuO_3$  nicht im Gleichgewicht zusammen vorkommen können, muss auch dieser Reaktionsweg mit der Bildung Sr-reicher Phasen wie  $Sr_2RuO_4$  verbunden sein. Dieses Ergebnis stützt auch die Aussage, dass die Toplage des Films von Anfang an SrO-terminiert ist. Für den Fall einer  $RuO_2$ -Terminierung würde sich durch den Materialverlust eine Änderung der elektronischen Struktur durch die Verschie-

bung hin zum SrO ergeben. Dies konnte aber weder in den  $dI/dU$ -Karten, noch in den Spektroskopien beobachtet werden.

Folglich lässt sich festhalten, dass die Toplage von Anfang an SrO-terminiert ist und im Zuge der Fehlstelleninselbildung eine Sr-reiche Phase entsteht. Dabei kommt es zur Ausbildung einer SrO-Doppellage. Da wie erwähnt SrO und  $\text{SrRuO}_3$  nicht im Gleichgewicht zusammen vorkommen, ist dies mit den doppelten SrO-Lagen in  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  vergleichbar. Dies erklärt auch die Oberflächenrekonstruktion mit einer  $c(2 \times 2)$ -Struktur, die typisch für  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  ist [142]. Außerdem erbringt eine Untersuchung zur Ruddlesden-Popper-Serie des vergleichbaren Materials  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$  den Nachweis, dass es sich dort bei den im STM abgebildeten Atomen um Sr handelt [143]. Dies führt zu dem Schluß, dass es sich auch bei den im STM abgebildeten Atomen der  $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion um Sr-Atome handelt. Dabei bleibt allerdings offen, ob die SrO-Doppellage direkt an der Oberfläche oder durch Verschiebungen der Struktur in einer tieferen Lage zu finden ist.

Weiterhin wurde im Zuge der Erhöhung der Heiztemperaturen beobachtet, dass die geordneten Bereiche mit der  $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion der Adatome größer werden und auch bei einer Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks stabil bleiben. Da gleichzeitig durch den Verlust von Ruthenium die Stöchiometrie sich zum Strontium hin verschiebt, ist dies ein weiterer Hinweis, dass es sich bei den Adatomen um Sr handelt. Gestützt wird diese Aussage durch die spektroskopischen Messungen, die keinen deutlichen Unterschied zwischen den rekonstruierten  $c(2 \times 2)$ -Bereichen und den freien Terrassen erkennen ließen.

Es ergibt sich somit eine direkte Verbindung zwischen den wachsenden Fehlstelleninseln und der zunehmenden Ordnung der Adatome mit höherer Heiztemperatur. Dabei tritt aufgrund der SrO-Terminierung der Oberfläche die Desorption des  $\text{RuO}_4$  an den Stufenkanten auf. Dies ist denkbar, da, wie in Kapitel 4.3.2 gezeigt wurde, auch bei diesen geringen Heiztemperaturen schon kleine Fehlstelleninseln mit bis zu 1 nm Durchmesser vorhanden sind. Der Desorptionsvorgang und das Wachstum der atomaren Rekonstruktion sind schematisch in Abb. 4.22 dargestellt.

Es bleibt festzuhalten, dass die Ausbildung von Ruddlesden-Popper-Phasen bei Perowskiten schon am Beispiel ähnlicher Materialien untersucht wurde. Insbesondere wurde eine detaillierte Untersuchung der chemischen Veränderung der Oberflächenregion von  $\text{SrTiO}_3$  durch Heizen unter reduzierenden bzw. oxidierenden Bedingungen durchgeführt [130]. In dieser Veröffentlichung kommen die Autoren zu dem Schluss, dass durch Festkörperreaktionen und Diffusionsprozesse im Zuge des Heizens mit oder ohne Sauerstoff sich neue chemische Phasen an der Oberfläche sowie mindestens bis zu 30-40 nm Tiefe in den Festkörper hinein ausbilden. Dabei soll sich unter oxidierenden Bedingungen eher  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  ausbilden, während in einer reduzierenden Umgebung  $\text{Ti}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}$  und  $\text{TiO}_2$  an der Oberfläche bevorzugt werden. Außerdem wird der Einfluß der Abkühlgeschwindigkeit nach dem Heizen hervorgehoben sowie von einer Ausbildung von Fehlstelleninseln unter reduzierenden Bedingungen mit einem einhergehenden Materialverlust von der Oberfläche berichtet [130].

Ausgehend von den dort beschriebenen Prozessen ergeben sich diverse Analogien zum vorliegenden Fall. Die Verschiebung der chemischen Umgebung von Sr in XPS-Messungen hin zu Sr-reichen Phasen [77] lässt auch auf eine Festkörperreaktion bei  $\text{SrRuO}_3$  schließen. Im Zuge einer solchen Veränderung

ist die Ausbildung einer Ruddlesden-Popper-Phase, im vorliegenden Fall  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ , eine passende Erklärung für das vorgestellte Modell der Desorption von  $\text{RuO}_4$ .

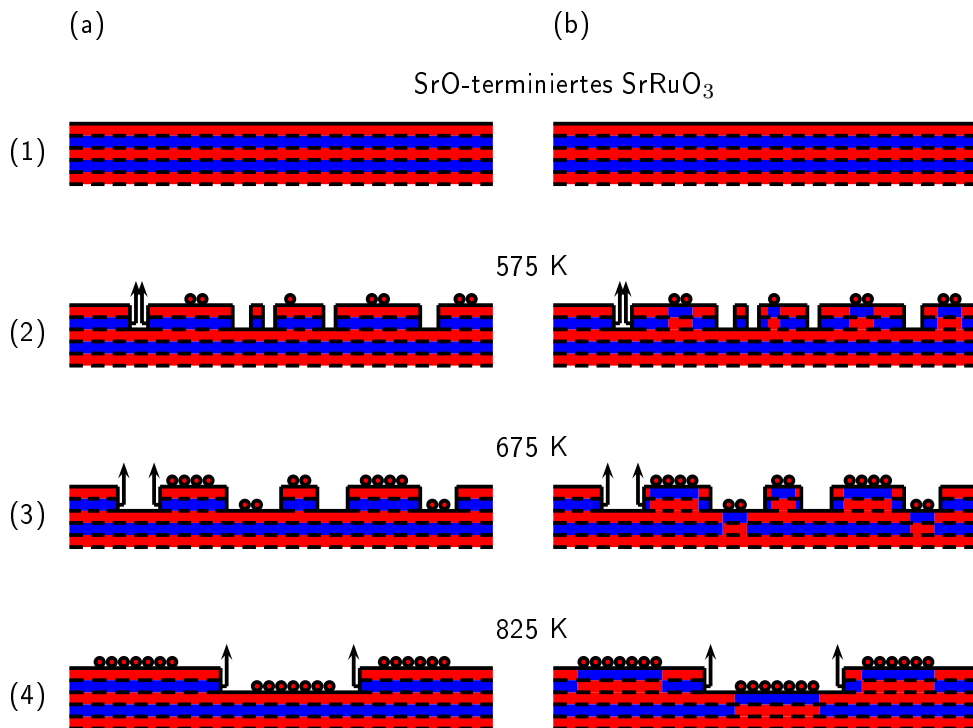


Abbildung 4.22: Schematische Darstellung des Desorptionsprozesses von  $\text{SrRuO}_3$  beim Heizen der Probe in  $\text{O}_2$  mit SrO- (rot) und  $\text{RuO}_2$ -Lage (blau) unter Ausbildung einer Doppellage SrO (a) an der Oberfläche oder (b) in einer tieferen Lage.

(1) Angenommener Ausgangszustand: SrO-terminiertes  $\text{SrRuO}_3$

(2) Lochkeimbildung in der Toplage durch Desorption von Ru-Oxid. Sr verbleibt auf der Oberfläche bzw. einer tieferen Lage.

(3) Desorption von Ru-Oxid aus Stufenrändern nach Oberflächendiffusion und Bildung von  $c(2 \times 2)$ -Sr-Oxid

(4) Wachstum der Fehlstelleninseln und Vergrößerung der geordneten Bereiche der  $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion.

Abschließend soll erwähnt sein, dass für die in [78] vorgestellten rechteckigen und Zick-Zack-Strukturen eine andere Erklärung bezüglich der Adatome gefunden wird. Ausgehend von STM-Messungen und DFT-Rechnungen wird dort eine Oberflächenrekonstruktion aus adsorbierten Sauerstoffatomen vorgeschlagen. Da nach den Erkenntnissen dieser Arbeit allerdings trotz erhöhten Heiztemperatur und verringertem Sauerstoffpartialdruck die Rekonstruktionsbereiche größer werden bzw. stabil erhalten bleiben (Vgl. Kap. 4.2), wird die Erklärung der Adatome durch Strontium in einer SrO-Toplage als wahrscheinlicher angesehen.



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

Aufgrund der technologischen Relevanz der Kontrolle über in-plane und out-of-plane Polarisierung in dünnen ferroelektrischen BaTiO<sub>3</sub>-Schichten werden oberflächenphysikalische Untersuchungen bisher vor allem an (100)-orientierten Filmen durchgeführt. Die Zahl der Arbeiten zur Charakterisierung (111)-orientierter Schichten ist dagegen sehr überschaubar [144–146], wodurch noch kein umfassendes Verständnis über die Struktur und daraus resultierender Eigenschaften von dünnen BaTiO<sub>3</sub>(111)-Strukturen erlangt werden konnte.

Allerdings wurde kürzlich ausgehend von geschlossenen, ultradünnen, epitaktischen BaTiO<sub>3</sub>(111)-Schichten auf Pt(111)-Substraten nach temperinduzierten Entnetzungsprozessen ein Wiederbenetzungsverhalten beobachtet, das von größtem fundamentalem Interesse ist. In einer zweidimensionalen Wiederbenetzungsschicht, die sich ausgehend von dreidimensionalen BaTiO<sub>3</sub>(111)-Inseln auf der Pt(111)-Oberfläche bei hohen Temperaturen im UHV ausbildet, wurde neben mehreren periodischen Rekonstruktionen [147] überraschenderweise auch eine quasikristalline Überstruktur nachgewiesen [22]. Dieses Wiederbenetzungsverhalten steht im Zentrum des vorliegenden Kapitels. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Tieftemperatur-STM-Messungen sollen zu einem besseren Verständnis der Struktur dieser heterogenen Oberfläche, bestehend aus dreidimensionalen BaTiO<sub>3</sub>(111)-Inseln und der zweidimensionalen Wiederbenetzungsstruktur, beitragen. Darüber hinaus wurde hier die erste systematische spektroskopische Untersuchung mittels STS an diesem System durchgeführt.

Die Messungen fanden an ultradünnen BaTiO<sub>3</sub>-Schichten statt, die mittels Magnetronspütern extern auf Pt(111) präpariert wurden [110]. Die Art des Probentransfers und die weiteren Präparationsschritte sind jeweils zu Beginn der Kapitel 5.1 und 5.2 beschrieben. Eine detaillierte Analyse der Proben erfolgte durch STM- und STS-Messungen bei 90 K.

Zwei verschiedene BaTiO<sub>3</sub>-Schichten auf Pt(111) wurden untersucht. Probe 1 wies neben zwei verschieden erscheinenden Bereichen der Wiederbenetzungsschicht, die offensichtlich ungeordnet waren, auch eine Vielzahl kleiner hexagonaler BaTiO<sub>3</sub>(111)-Inseln auf. Diese zeigten ein gut sichtbares Moiré-Muster, das für verschiedene Inseln vermessen wurde. Die elektronischen Eigenschaften dieser drei Bereiche wurden detailliert mit STS untersucht.

Bei Probe 2 gelang die Präparation langreichweitig geordneter Wiederbenetzungsstrukturen. Eine dieser Strukturen wurde durch atomar aufgelöste STM-Bilder, eine LEED-Simulation zur Bestimmung der Gitterkonstanten und spektroskopische Untersuchungen zur Ermittlung der elektronischen Eigenschaften ausführlich charakterisiert. Ihre elektronische Struktur wird abschließend mit den Ergebnissen der BaTiO<sub>3</sub>(111)-Inseln und den ungeordneten Bereichen der Wiederbenetzungsschicht verglichen.

## 5.1 BaTiO<sub>3</sub>(111)-Inseln

Auf Probe 1 wurde mittels Magnetronspütern bei Raumtemperatur und einem Sauerstoffpartialdruck von  $10^{-3}$  mbar BaTiO<sub>3</sub> abgeschieden. Um die Schicht zu ordnen, erfolgte anschließend ein Heizen für 10 Minuten auf 950 K mit  $10^{-5}$  mbar O<sub>2</sub>, wobei es zur Bildung von dreidimensionalen BaTiO<sub>3</sub>(111)-Inseln kommt. Mittels XPS wurde eine mittlere Schichtdicke von 0,3 nm ermittelt. Diese ultradünne Schicht wurde danach durch Luft in die Tieftemperatur-STM-Apparatur transferiert und im UHV kurz auf 1070 K geheizt. Mit diesem Heizschritt wurden Adsorbate, die beim Lufttransport auf die Oberfläche gelangten, desorbiert. Außerdem bildet sich bei dieser Temperatur zwischen den BaTiO<sub>3</sub>-Inseln die Wiederbenetzungsstruktur aus.

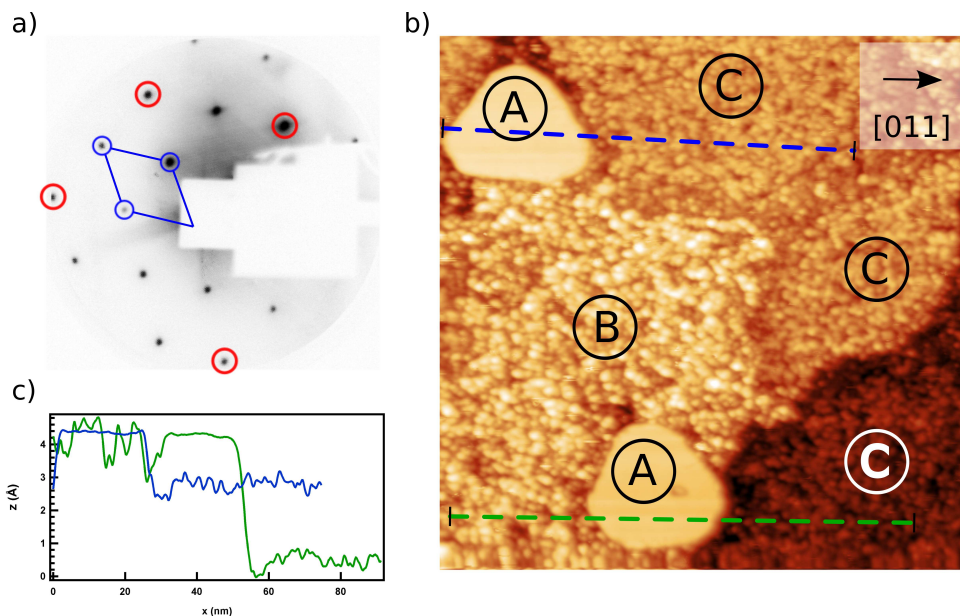


Abbildung 5.1: Beugungsmuster (a) und STM-Messung (b,c) der ultradünnen BaTiO<sub>3</sub>-Schicht auf Probe 1 nach dem Heizen auf 1070 K im UHV.

(a) BaTiO<sub>3</sub>(111)-(1x1)-Struktur (blau markiert) gemessen mit LEED (66 eV). Die Positionen der Pt-Reflexe sind rot gekennzeichnet.

(b) STM-Aufnahme der BaTiO<sub>3</sub>(111)-Inseln **A** und ungeordneten Wiederbenetzungsstrukturen **B,C** auf Pt(111) mit 100x100 nm<sup>2</sup>, 2,5 V, 0,1 nA.

(c) Linienprofile aus Bild (b).

Das Ergebnis der Präparation ist in Abb. 5.1 zu sehen. Das LEED-Bild (a) zeigt eine hexagonale Struktur, die homogen über den gesamten Bereich der Probe sichtbar ist und einer BaTiO<sub>3</sub>(111)-(1x1)-Struktur entspricht. Im repräsentativen, bei 90 K gemessenen STM-Bild der Oberfläche (Abb. 5.1 (b)), lassen sich drei Bereiche **A**, **B** und **C** unterscheiden, die sich über zwei Substratterrassen erstrecken. Die monoatomare Stufenkante zwischen diesen Terrassen verläuft durch den rechten unteren Teil des Bildes. Bei den mit **A** markierten Bereichen handelt es sich um dreidimensionale flache



BaTiO<sub>3</sub>(111)-Inseln. Die Inseln weisen eine charakteristische sechseckige Form mit drei längeren und drei kürzeren Kanten auf, wobei die längeren Kanten annähernd entlang der Vorzugsrichtung des Pt(111)-Substrates orientiert sind. Der Durchmesser der Inseln beträgt ca. 5 bis 20 nm. Demzufolge variiert die Fläche der auf der Probe präsenten Inseln von ca. 50 bis 400 nm<sup>2</sup>. Zwischen den Inseln hat sich auf den Terrassen eine Wiederbenetzungsschicht gebildet, in der sich zwei verschiedene Bereiche **B** und **C** unterscheiden lassen. Der dunkler erscheinende Bereich **C** ist im rechten Teil des Bildes sowohl auf der unteren als auch auf der oberen Terrasse sichtbar.

Ein Merkmal zur Charakterisierung dieser drei Bereiche ist die topographische Oberflächenrauheit. In den entsprechenden Linienprofilen in Abb. 5.1 (c) sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Die Bestimmung der Oberflächenrauheit erfolgte durch eine statistische Betrachtung mehrerer STM-Aufnahmen. Die hexagonalen Inseln **A** haben mit  $(10,6 \pm 3,9)$  pm die geringste Rauheit. Wie man an dem blauen Linienprofil erkennen kann, befindet sich  $(160 \pm 10)$  pm tiefer auf der rechten Seite der Insel der Bereich **C** mit einer Rauheit von  $(35,2 \pm 8,8)$  pm. Eine noch größere Oberflächenrauheit von  $(68,3 \pm 3,7)$  pm weist der Bereich **B** auf. Dem grünen Linienprofil kann man entnehmen, dass die Bereiche **A** und **B** gleich hoch sind. Im weiteren Verlauf des grünen Linienprofils sieht man eine Stufe von  $(380 \pm 10)$  pm. Hier addieren sich die Höhe der Pt-Stufenkante und der aus dem blauen Linienprofil zu  $(160 \pm 10)$  pm bestimmte Höhenunterschied zwischen den Bereichen **A** und **C**. Man erhält demnach eine Pt-Stufenhöhe von  $(220 \pm 10)$  pm, was in guter Übereinstimmung mit dem tatsächlichen Wert von 226 pm ist.

Da im LEED-Bild in Abb. 5.1 (a) neben den BaTiO<sub>3</sub>(111)-(1x1)-Reflexen keine weiteren Reflexe auftreten, ist davon auszugehen, dass in den Bereichen **B** und **C** eine ungeordnete Wiederbenetzungsschicht vorliegt. Auffällig ist, dass die BaTiO<sub>3</sub>(111)-Inseln **A** leicht verdreht erscheinen, was auch schon bei früheren Messungen festgestellt wurde [60]. Eine detaillierte Betrachtung dazu folgt im Verlauf dieses Kapitels.

Um einen Einblick in die elektronische Struktur der drei Oberflächenbereiche zu erlangen, wurden bei fünf verschiedenen Spannungen *dI/dU*-Karten aufgenommen. Abbildung 5.2 zeigt im Vergleich mit der Topographieabbildung aus Abb. 5.1 (b) *dI/dU*-Karten (b-f), die beginnend bei 3,0 V mit jeweils um 0,5 V abnehmender Tunnelspannung aufgenommen wurden. Durch die Wahl einer Modulationsamplitude von 0,1 V wird dabei die elektronische Zustandsdichte im Bereich von  $\pm 0,1$  V um die entsprechende Tunnelspannung abgebildet. Der Kontrast wurde passend zu den STM-Bildern gewählt, sodass in diesem Fall weiß für eine hohe Zustandsdichte steht und schwarz für eine niedrige. In den *dI/dU*-Karten lassen sich deutliche Unterschiede zwischen den drei Bereichen erkennen.

Für die BaTiO<sub>3</sub>(111)-Inseln **A** ergeben sich klare Maxima der Zustandsdichte bei 3,0 eV und 2,0 eV, während bei 2,5 eV ein deutliches Minimum zu beobachten ist. Dies lässt erwarten, dass in den zugehörigen Tunnelspektren mindestens zwei prägnante unbesetzte Zustände vorhanden sind. Außerdem ist auf den Inseln bei 3,0 eV und 2,0 eV (Abb. 5.2 (b,d)) eine Moiré-Struktur zu sehen, welche im späteren Verlauf des Kapitels eingehender betrachtet wird. Bei dem dunklen Fleck auf der unteren Insel (Abb. 5.2 (a,b)) handelt es sich um einen Defekt bzw. ein kleines Loch innerhalb der Insel. Dies wurde bei anderen Inseln auch beobachtet.

Der Bereich **B** im linken Teil der Aufnahme erreicht die maximale Intensität bei 2,5 eV (Abb. 5.2 (c)). Auffällig dabei ist, wie in (b) und (d) zu sehen, dass es innerhalb des Bereichs deutliche Kontrastvariationen gibt, welche eine starke lokale Abhängigkeit der Zustandsdichte anzeigen. Eine etwas schwächere Varianz in der lokalen Zustandsdichte ist für den Bereich **C** auf der rechten Seite des Bildes zu sehen. Dort wird das Intensitätsmaximum bei 2,0 eV erreicht (Abb. 5.2 (d)). Zusätzlich zu den in der Topographie unterscheidbaren Bereichen zeigen die  $dI/dU$ -Karten einen vierten Bereich mit unterschiedlicher elektronischer Zustandsdichte, die Domänengrenzen zwischen den Bereichen **B** und **C**. Während sie in Abb. (b) eher dem Bereich **B** ähneln, passt die Intensität in Abb. (c) eher zum Bereich **C**. Eine gänzlich verschiedene elektronische Struktur wird dagegen aus Abb. 5.2 (d-f) ersichtlich. Dort kann man den maximal 10 nm breiten Streifen gut von den anderen Bereichen unterscheiden.

Während der Messung von Abb. 5.2 (f) kam es zu einer Änderung der Tunnelspitze. Die Zeile, ab der die Änderung auftritt, ist mit einem Pfeil gekennzeichnet. Dabei trat eine Verschlechterung der Auflösung auf, wodurch im oberen Teil des Bildes die einzelnen Bereiche etwas unschärfer erscheinen.

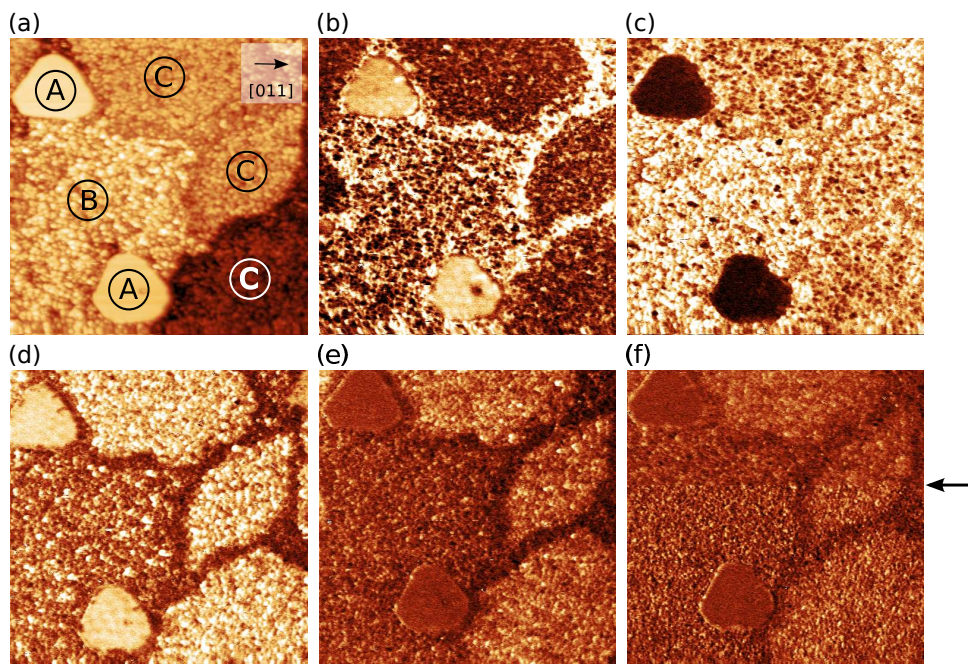


Abbildung 5.2:  $dI/dU$ -Karten zum STM-Bild aus Abb. 5.1 (hier Abb. (a)).

(a) STM-Messung von BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(111) 100 x 100 nm<sup>2</sup>, 2,5 V, 0,1 nA.

(b-f)  $dI/dU$ -Karten gemessen bei (b) 3,0 V, (c) 2,5 V, (d) 2,0 V, (e) 1,5 V und (f) 1,0 V.

Neben den  $dI/dU$ -Karten wurden für jeden der drei Bereiche aus Abb. 5.1 (b) auch lokale Spektren aufgenommen. Zunächst werden die  $I(U)$ -Spektroskopien im Bereich von  $E_F$  betrachtet, bevor auf die  $Z(U)$ -Spektren der besetzten und unbesetzten Zustände eingegangen wird.

Die Rohdaten des Tunnelstroms in Abhängigkeit von der Spannung sind in Abb. 5.3 (a) bis (c) darge-

stellt. Die drei untersuchten Bereiche sind verschiedenfarbig gekennzeichnet: Bereich **A** rot, Bereich **B** grün und Bereich **C** blau. Die Spektren wurden jeweils symmetrisch um  $E_F$  aufgenommen. Durch eine Variation des fest eingestellten Abstandes zwischen Probe und Spitze wurden verschiedene Energiebereiche der Zustandsdichte vermessen. Die auf  $I/U$  normierten  $dI/dU$ -Spektren werden in Abb. 5.3 (d) verglichen, wobei die Positionen der identifizierten Zustände oberhalb der Energieachse durch Balken markiert sind.

Da die bei dem geringsten Spitzen-Proben-Abstand gemessenen  $I(U)$ -Spektren von  $-0,2$  eV bis  $+0,2$  eV bei der Durchquerung von  $E_F$  einen deutlich von null verschiedenen Anstieg und somit eine positive differentielle Leitfähigkeit besitzen, weisen alle drei Bereiche der Oberfläche einen metallischen Charakter auf. Dies wird auch in Abb. (d) deutlich, da die Zustandsdichte bei  $E_F=0$  eV einen positiven Wert besitzt. Demzufolge liegt, wie auch schon bei der Betrachtung von SrRuO<sub>3</sub>, keine Bandlücke vor. Dies stellt einen Unterschied zum kompakten BaTiO<sub>3</sub> dar, das eine Bandlücke von 3,2 eV besitzt [63, 64]. Allerdings ist es häufig der Fall, dass bei ultradünnen Schichten von Isolatormaterialien eine elektrische Leitung möglich ist. Durch Defekte oder veränderte Stöchiometrien können Zustände nahe von  $E_F$  entstehen, die zur elektrischen Leitfähigkeit derartiger Schichten beitragen [148].

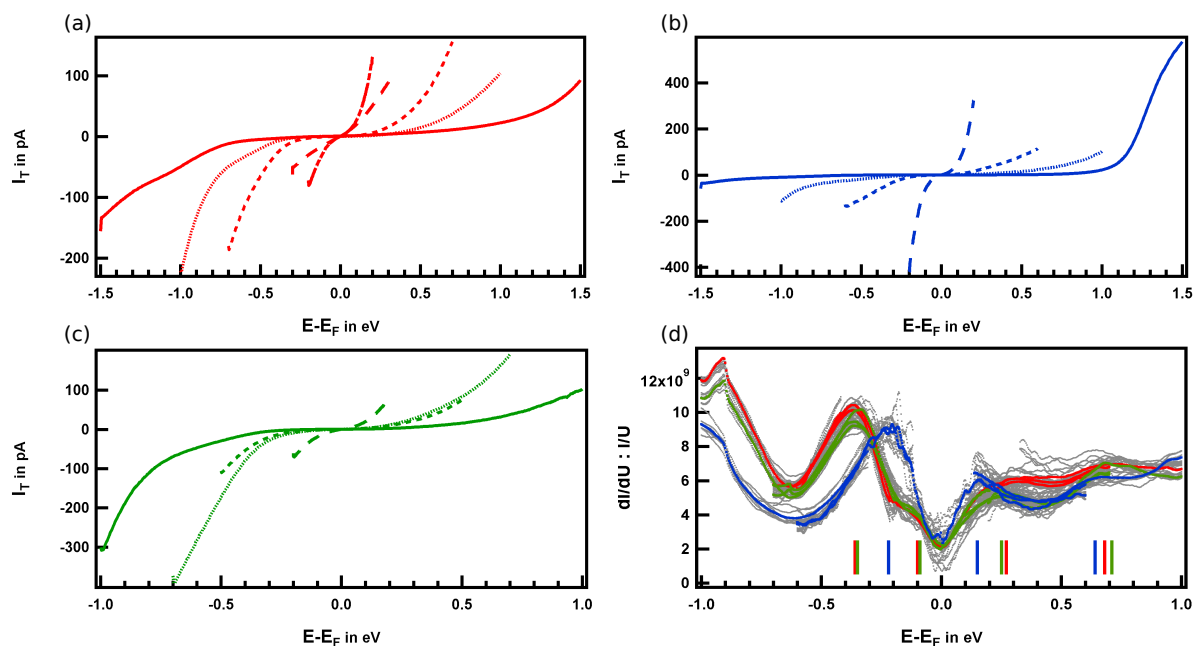


Abbildung 5.3: (a-c)  $I(U)$ -Spektren der Oberflächenbereiche **A** (rot), **B** (grün) und **C** (blau). (d) Rohdaten der jeweiligen  $dI/dU$ -Kurven auf  $I/U$  normiert (grau) und Mittelwerte der Spektren (farbig) mit den zugehörigen Positionen der Zustände.

Im Hinblick auf die gefundenen elektronischen Zustände sind deutliche Gemeinsamkeiten zwischen den hexagonalen Inseln **A** und dem Bereich **B** mit hoher Oberflächenrauheit auszumachen. Im Rahmen der Messgenauigkeit zeigen beide nahe des Fermi-Niveaus vier identische Zustände bei ca.  $-0,35$  eV,  $-0,1$  eV,  $+0,25$  eV und  $+0,7$  eV. Diese gute Übereinstimmung der elektronischen Struktur lässt auf

ähnliche Stöchiometrien der beiden Bereiche schließen.

Deutliche Abweichungen ergeben sich dagegen für den Bereich **C**. Dort sind nur drei Zustände bei -0,22 eV, +0,15 eV und +0,64 eV nahe  $E_F$  vorhanden. Die generelle Form des Verlaufs der Zustandsdichte ist allerdings auch in diesem Fall mit den anderen Spektren vergleichbar. Die energetischen Positionen der Zustände sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass bisher sehr wenig über die elektronischen Zustände nahe der Fermi-Kante für leitfähige dünne BaTiO<sub>3</sub>-Schichten bekannt ist. Lediglich für vakuumgeheizte BaTiO<sub>3</sub>-Keramiken wurde mittels STS ein Zustand an der Unterkante des Leitungsbandes bei +0,7 eV gefunden [149]. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den in der vorliegenden Arbeit ermittelten Zuständen bei +0,64 eV (**C**), +0,68 eV (**A**) bzw. +0,71 eV (**B**).

Tabelle 5.1: Übersicht der aus den einzelnen Spektren bestimmten elektronischen Zustände der drei Bereiche der BaTiO<sub>3</sub>(111)-Oberfläche mit  $E - E_F$  in eV

Z(U) besetzt			I(U)			Z(U) unbesetzt		
A	B	C	A	B	C	A	B	C
-2,41		-2,21	-0,36	-0,35	-0,22	2,34	2,20	1,17
-1,61		-1,93	-0,10	-0,09		3,23	3,00	2,55
-1,36		-1,39	0,27	0,25	0,15	3,76	4,41	
-0,96			0,68	0,71	0,64	4,71		
-0,76		-0,66						

Die Ergebnisse für die besetzten und unbesetzten Zustände bei höheren Tunnelspannungen, die durch Z(U)-Spektroskopien bestimmt wurden, sind in Abb. 5.4 dargestellt. Dabei wurde wieder der gleiche Farbcode für die Zuordnung der drei Bereiche gewählt. Abb. (a) bis (c) zeigen die typischen Spektren der unbesetzten Zustände der jeweiligen Bereiche. Daraus wird ersichtlich, dass, wie auch schon für die elektronische Struktur nahe von  $E_F$ , Ähnlichkeiten für die Bereiche **A** und **B** bestehen. Ein Vergleich zeigt, dass bei **A** zwei deutliche Zustände bei 2,3 eV und 3,2 eV vorliegen, während aus den Spektren zu **B** der erste dieser beiden Zustände bei 2,2 eV wiedergefunden werden kann. Ein weiterer Zustand mit sehr geringer Intensität kann bei ca. 3,0 eV ermittelt werden. Auch die ersten FER der beiden Bereiche weisen mit 4,7 eV (**A**) und 4,4 eV (**B**) nur einen geringen Unterschied auf. Eine Ursache für die leichten Abweichungen stellen die im Verlauf der Spektren von Bereich **B** auftretenden Variationen dar (Abb. 5.4 (a)). Darin spiegeln sich lokale Unterschiede der Zustandsdichte wider, die schon in den  $dI/dU$ -Karten dieses Bereiches gefunden wurden (Vgl. Abb. 5.2). Der Grund für die starke lokale Abhängigkeit der Zustandsdichte ist die fehlende Ordnung der Wiederbenetzungsschicht.

Eine deutlich andere Form des Spektrums ergibt sich für den in Abb. 5.4 (b) dargestellten Bereich **C**. Dort konnte nur ein starker elektronischer Zustand bei 1,2 eV gemessen werden. Dies erklärt auch den großen Anstieg der I(U)-Kurve im rechten Teil von Abb. 5.3 (b). Die Erhöhung des Stromes beruht demnach auf dem Tunnelübergang von Elektronen in diesen Zustand. Die aus den Spektren bestimmte Austrittsarbeit der Oberfläche ist mit 2,5 eV deutlich niedriger als für die beiden anderen Bereiche, was einen weiteren Unterschied in der elektronischen Struktur dieses Bereichs darstellt. Die

gesamten Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Für den Bereich **C** wird in Abb. 5.4 (d) ein zweites Spektrum gezeigt, das den Einfluss der Tunnelspitze auf den Messprozess verdeutlicht. Die Verschiebung der FER von 2,5 eV auf 2,8 eV zwischen Abb. (b) und (d) ist auf eine stumpfere Spitze zurückzuführen. Eine Vergrößerung des Spitzendurchmessers bewirkt einerseits ein Verschieben der FER zu höheren Energien. Außerdem vergrößert sich die Halbwertsbreite und der Abstand benachbarter Resonanzen. Die Beobachtung erleichtert allerdings die Zuordnung der unbesetzten Zustände der untersuchten Probe, da diese nicht verschoben werden. Wie schon bei den I(U)-Spektren angemerkt wurde, gibt es bislang praktisch keine spektroskopischen Untersuchungen der unbesetzten Zustände von BaTiO<sub>3</sub>, was die Relevanz der hier vorgestellten Daten unterstreichen soll. Lediglich BaTiO<sub>3</sub>-Keramiken [149] und BaTiO<sub>3</sub>(001)-Rekonstruktionen [150] wurden bisher spektroskopisch untersucht. In beiden Fällen wurden allerdings keine näheren Untersuchungen bezüglich der energetischen Positionen der unbesetzten Zustände durchgeführt, weshalb kein Vergleich mit den in der vorliegenden Arbeit vorgestellten BaTiO<sub>3</sub>(111)-Daten möglich ist.

Bei der Untersuchung der besetzten Zustände gelang es nur in den Bereichen **A** (Abb. 5.4 (e)) und **C** (Abb. 5.4 (f)) stabile Messungen durchzuführen. Das Resultat dieser Untersuchung sind Spektren mit einem ähnlichen Verlauf. Eine detaillierte Analyse zeigt allerdings, dass es hinsichtlich der energetischen Positionen der Zustände Unterschiede gibt. Für die Maxima bei -0,8 eV und -1,0 eV aus Abb. (e) ist der starke Anstieg der Zustandsdichte schon auf der linken Seite von Abb. 5.3 (d) zu erkennen. Auffällig ist, dass der Zustand bei -0,7 eV aus Abb. (f) nicht in den I(U)-Spektren vorhanden ist. Eine mögliche Erklärung hierfür ist eine lokale Veränderung der Zustandsdichte durch einen Defekt oder eine veränderte Stöchiometrie. Neben diesen Zuständen mit hoher Intensität sind jeweils drei weitere Maxima in den Spektren vorhanden. So ergeben sich für den Bereich **A** elektronische Zustände bei -1,4 eV, -1,6 eV und -2,4 eV (Abb. 5.4 (e)), während die Zustände für den Bereich **C** bei -1,4 eV, -1,9 eV und -2,2 eV liegen (Abb. 5.4 (f)).

Bei der Erklärung der gemessenen elektronischen Zustände spielt der Einfluss von Defekten eine wichtige Rolle. So können Zustände im Bereich von -1,0 eV Ti<sup>3+</sup>-O-Leerstellenkomplexen zugeschrieben werden [151–155]. Durch eine Sauerstoffleerstelle bildet sich Ti<sup>3+</sup>, dessen 3d-Niveaus unter E<sub>F</sub> verschoben werden. Laut [156] konnten durch UPS-Messungen die Zustände in der Bandlücke erst nach der Reduzierung der Probe und damit der Erzeugung von Sauerstoffleerstellen beobachtet werden. Mit Hilfe von PES an vergleichbaren reduzierten SrTiO<sub>3</sub>-Oberflächen wurden diese als Ti<sup>3+</sup>-O-Leerstellenkomplexe identifiziert [157]. Weiterhin wurde die Entstehung der Ti<sup>3+</sup>-O-Leerstellenkomplexe für SrTiO<sub>3</sub> in Abhängigkeit vom Beschuss der Oberfläche mit energiereichen Ar-Ionen und Heizen in Sauerstoff von [69, 158] sowie für BaTiO<sub>3</sub> mittels PES [152] und STS [149, 150, 154] untersucht.

Aus der Literatur geht hervor, dass neben dem prägnanten Ti 3d Zustand bei -1,0 eV noch weitere elektronische Zustände unterhalb von E<sub>F</sub> vorhanden sind. So wird mittels XPS [159] und Zustandsdichterechnungen [160] ein Zustand bei -1,5 eV nachgewiesen, der nahe der in Abb. (e) markierten Zustände bei -1,6 eV und -1,4 eV sowie in Abb. (f) bei -1,4 eV, liegt. Auch STS-Messungen [149] zeigen explizit einen Zustand bei -1,4 eV. Dies steht in Einklang mit den in der vorliegenden Arbeit dargestellten Spektren. Ferner wird von einem Zustand bei -1,8 eV berichtet [149], was dem relativ

schwachen Maximum bei -1,9 eV in Abb. (e) entsprechen könnte. Auch [157] erwähnt einen Ti 3d Oberflächenzustand im Bereich von -2,0 eV.

Eine detaillierte Analyse der Ti<sup>3+</sup>-O-Leerstellenkomplexe wurde mit STS und UPS auch durch [66] durchgeführt. Dort wird neben dem Zustand bei -1,0 eV noch ein schwächerer Zustand bei -2,3 eV den Leerstellen zugeordnet. Dies zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Zuständen bei -2,4 eV (Abb. (e)) und -2,2 eV (Abb. (f)), was einen weiteren Beleg für das Auftreten von Ti<sup>3+</sup>-O-Leerstellenkomplexen darstellt und deren Bedeutung bei der Interpretation der elektronischen Zustandsdichte der besetzten BaTiO<sub>3</sub>-Zustände unterstreicht.

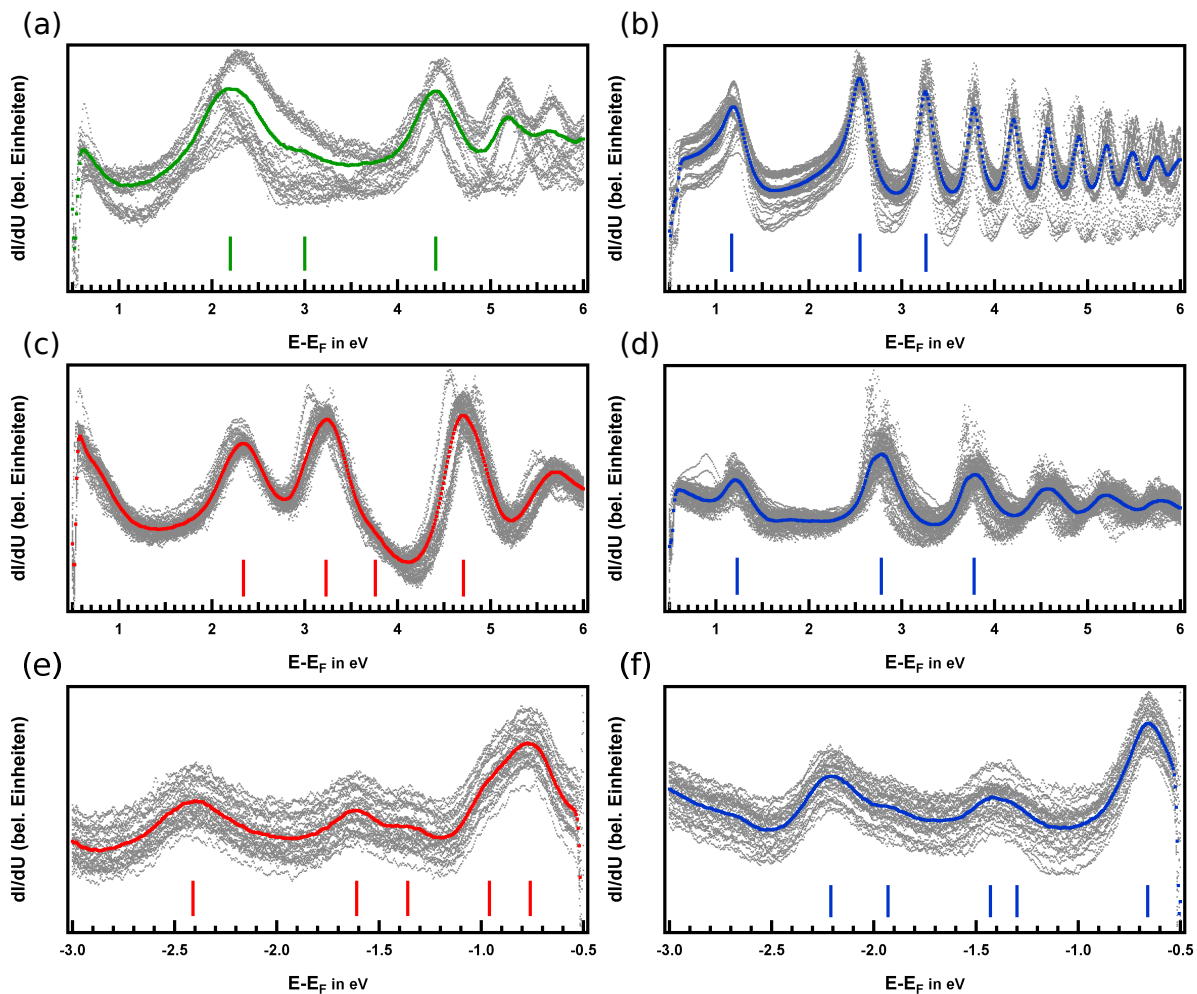


Abbildung 5.4: Rohdaten der  $dl/dU$ -Spektren (grau) und Mittelwert der Spektren (farbig) mit den Positionen der Maxima (Balken) für:

- (a-d) die unbesetzten Zustände der Bereiche **A** (rot), **B** (grün) und **C** (blau), wobei (d) ein alternatives Spektrum mit einer veränderten Tunnelspitze zeigt,
- (e-f) die besetzten Zustände der Bereiche **A** und **C**.

Aus den gewonnenen Informationen über Topographie und elektronische Struktur der Oberfläche lassen sich Analogien zu den Daten der langreichweitig geordneten BaTiO<sub>3</sub>(111)-Schichten aus [60]

ziehen. Dort wurden Filme einer vergleichbaren Dicke untersucht. Dabei konnten Wachstumskeime aus geordneten hexagonalen BaTiO<sub>3</sub>(111)-Inseln nachgewiesen werden. Innerhalb dieser Inseln wurde eine Moiré-artige Struktur mit einer Periode von 4,3 nm gefunden. Die umliegenden Bereiche konnten ungeordnetem BaTiO<sub>3</sub>-Material und freiliegendem Pt zugeordnet werden. Für eine erhöhte Bedeckung wurden dreidimensionale Inseln abgebildet, die das Wachstum einer zweiten Lage anzeigen, wobei weiterhin freies Pt sichtbar war.

Ein Vergleich der Ergebnisse aus [60] mit den Messungen aus der vorliegenden Arbeit zeigt, dass ebenfalls neben geordneten hexagonalen BaTiO<sub>3</sub>(111)-Inseln (**A**), ungeordnete Bereiche vorliegen (**B,C**). Durch das ungeordnete Material erklären sich auch die Schwankungen der lokalen Zustandsdichte, was durch Intensitätsunterschiede in den  $dI/dU$ -Karten von Abb. 5.2 ersichtlich wird. Im Gegensatz zu [60] können allerdings zwei verschiedene ungeordnete Bereiche nachgewiesen werden. Diese konnten durch Topographie, Oberflächenrauheit und elektronische Struktur klar voneinander unterschieden werden. Während sich Bereich **C** bezüglich dieser Merkmale stark von den beiden anderen Bereichen unterscheidet, konnten für **A** und **B** viele Gemeinsamkeiten gefunden werden. Es ist also möglich, dass es sich bei Bereich **B** um ein noch nicht geordnetes Gebiet der hexagonalen BaTiO<sub>3</sub>(111)-Inseln handelt. Die Abhängigkeit der Größe und Form der Inseln von den Präparationsbedingungen kann Gegenstand weiterer Experimente sein. Der Bereich **C** hingegen erscheint deutlich andersartig. Dabei ist durchaus auch die lokal begrenzte Ausbildung von Ba<sub>x</sub>O<sub>y</sub> oder Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> denkbar. Die stark verminderte Austrittsarbeit von 2,5 eV deutet auf die Ausbildung von BaO hin. Durch UPS-Messungen von BaO auf Ag(001) konnte ebenfalls eine Austrittsarbeit von 2,5 eV bestimmt werden [161]. Auch DFT-Rechnungen für 2 Lagen BaO auf Ag(001) bestätigen diesen Wert [162].

Weiterhin war in den durchgeführten STM-Messungen kein freiliegendes Pt mehr vorhanden. Aus diesem Grund ist es nicht möglich, eine absolute Höhe der BaTiO<sub>3</sub> Schichten anzugeben. Ein Vergleich mit [60] zeigt aber, dass dort die hexagonalen Inseln eine Höhe von 0,4 nm hatten. Ausgehend von diesem Wert, würde sich für die Bereiche **A** und **B** eine Höhe von 0,4 nm und für **C** eine Höhe von 0,24 nm ergeben. Dies zeigt eine gute Übereinstimmung mit der anfangs per XPS ermittelten durchschnittlichen Schichtdicke von 0,3 nm.

Nach der Betrachtung der elektronischen Struktur wurden die hexagonalen BaTiO<sub>3</sub>(111)-Inseln mit Hilfe der  $dI/dU$ -Karten und hochauflösenden STM-Bildern bezüglich der vorliegenden Moiré-Struktur detailliert untersucht. Dazu wird zunächst ein Überblick über verschiedene mit STM vermessene hexagonale BaTiO<sub>3</sub>(111)-Inseln gegeben. Zu diesem Zweck sind in Abb. 5.5 sechs Inseln mit dem gleichen Maßstab dargestellt. Alle hexagonalen Inseln zeichnen sich durch eine annähernd dreieckige Form mit drei langen und drei kurzen Kanten aus. Die Innenwinkel zwischen den Kanten liegen bei 120°. Außerdem können am Rand (Abb. 5.5 (a,b)) oder innerhalb der Inseln (Abb. 5.5 (e)) Defekte auftreten. Die Winkelausrichtung der STM-Aufnahmen (vgl. Abb. 5.1 (b)) wurde so angepasst, dass der Messwinkel für alle Bilder gleich ist. Dabei wird deutlich, dass die Inseln mit den langen Kanten annähernd entlang der [011]-Richtung des Pt(111)-Substrates orientiert sind. Allerdings treten zwischen den Inseln Winkeländerungen auf, sodass sich Abweichungen von bis zu 10° von der [011]-Richtung ergeben.

Außerdem wurde die Größe der jeweiligen Inseln und für Abb. 5.5 (a-e) die Periode der Moiré-Strukturen bestimmt. In Abb. 5.5 (f) verläuft eine Pt(111)-Stufenkante quer durch die Insel, was die Sichtbarkeit des Moirés erschwert.

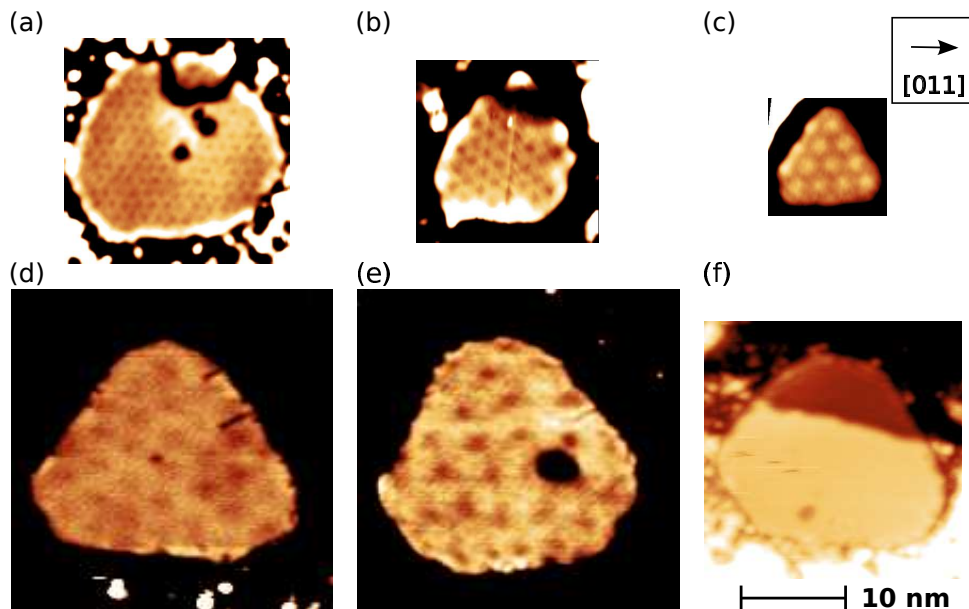


Abbildung 5.5: STM-Aufnahmen verschiedener BaTiO<sub>3</sub>(111)-Inseln mit Tunnelspannung, Tunnelstrom, Bildgröße, Höhenkontrast, Inselgröße, Moiré-Periode und Winkel gegenüber der [011]-Richtung des Pt(111)-Substrates:

- (a) 1,6 V, 0,1 nA, 21x21 nm<sup>2</sup>,  $\Delta z=50$  pm, 269 nm<sup>2</sup>,  $1,34 \pm 0,05$  nm,  $+5^\circ$ ,
- (b) 3,4 V, 0,1 nA, 17x17 nm<sup>2</sup>,  $\Delta z=30$  pm, 128 nm<sup>2</sup>,  $1,6 \pm 0,1$  nm,  $-1^\circ$ ,
- (c) 2,9 V, 0,1 nA, 11x11 nm<sup>2</sup>,  $\Delta z=50$  pm, 69 nm<sup>2</sup>,  $2,1 \pm 0,1$  nm,  $+4^\circ$ ,
- (d) 2,5 V, 0,1 nA, 30x30 nm<sup>2</sup>,  $\Delta z=50$  pm, 406 nm<sup>2</sup>,  $3,5 \pm 0,2$  nm,  $-4^\circ$ ,
- (e) 2,0 V, 0,1 nA, 30x30 nm<sup>2</sup>,  $\Delta z=50$  pm, 441 nm<sup>2</sup>,  $3,6 \pm 0,2$  nm,  $+10^\circ$ ,
- (f) 1,0 V, 0,1 nA, 24x24 nm<sup>2</sup>,  $\Delta z=500$  pm, 282 nm<sup>2</sup>,  $-4^\circ$ .

Der Kontrast der Moiré-Strukturen zeigt eine Abhängigkeit von der Tunnelspannung, sodass sie als Vertiefungen (z.B. Abb.(a)) oder auch Erhöhungen (Abb. (c)) abgebildet werden können. Es konnte allerdings keine spannungsbedingte Änderung der Moiréperiode festgestellt werden. Das heißt, die jeweilige Moiréperiode ist charakteristisch für die Größe und Drehrichtung der einzelnen Inseln. Es zeigt sich aber, dass auch bei ähnlich gedrehten Inseln (Abb. (a,c)) die Moiréperiode sich deutlich unterscheidet. Die kürzeste Moiréperiode ergibt sich für mittelgroße Inseln, wobei die gemessenen Periodenlängen einen Bereich von 1,3 nm bis zu 3,6 nm umfassen. Da die Moiréperiode nicht von der Wahl der Messparameter abhängig ist, muss sich das Moiré aus der Überlagerung zweier hexagonaler Strukturen unterschiedlicher Gitterkonstanten ergeben. Die erklärt auch die unterschiedliche Winkelausrichtung der einzelnen Moiré-Strukturen. Folglich ist das Moiré ein Indikator für die Entwicklung einer eigenen Gitterkonstanten der BaTiO<sub>3</sub>-Inseln. Obwohl sie ultradünn sind, nehmen sie nicht den Pt-Gitterparameter an. Mit einer unterschiedlichen Rotation der Inseln ändert sich die Moiré-Periodizität



entsprechend. Die Unterschiede der Moiré-Periode von gleich rotierten Inseln verschiedener Größe zeigen, dass der Gitterparameter der Inseln von ihrer Größe abhängt. Für eine systematische Untersuchung dieses Details wären allerdings weiterführende Messungen notwendig.

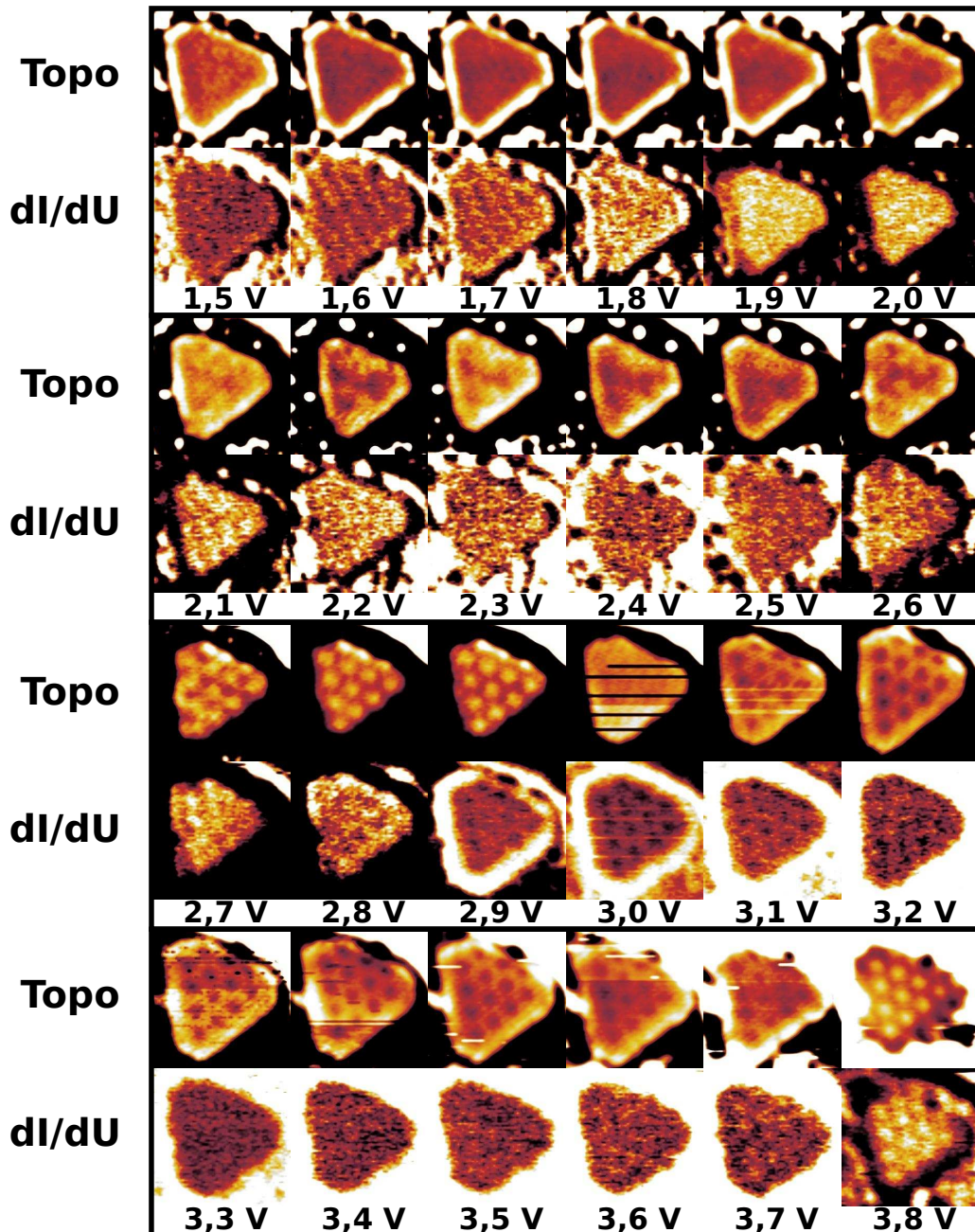


Abbildung 5.6: Topographie und dI/dU-Karten einer BaTiO<sub>3</sub>(111)-Insel auf Pt(111), 13,2x13,2 nm<sup>2</sup>, 1,5 V bis 3,8 V, 0,1 nA.

Die Abhängigkeit der Moiré-Struktur einer einzelnen Insel von der Tunnelspannung soll im Folgenden weitergehend untersucht werden. In Abb. 5.6 ist deshalb eine detaillierte Vermessung einer einzelnen

hexagonalen Insel dargestellt. Jeweils übereinander abgebildet sind die Topographie und der  $dI/dU$ -Kanal. Unter den Aufnahmen ist die zugehörige Tunnelspannung angegeben, die von 1,5 V bis 3,8 V variiert wurde. Leichte Verzerrungen der Insel sind auf eine Drift durch das Kriechen der Piezoelemente zur Spitzenpositionierung zurückzuführen. Dies ist durch eine Verschiebung des Messbereichs im STM begründet (Vgl. Abb. 5.6 bei Tunnelspannungen 2,6 V und 3,2 V).

Die Messserie startet bei einer Tunnelspannung von 1,5 V. Für diesen Wert ist das Moiré weder in der Topographie noch im  $dI/dU$ -Kanal sichtbar. Während die Umrandung der Insel in der Topographie deutlich abgebildet werden kann, erscheint der innere Teil strukturlos. Auch im dazugehörigen  $dI/dU$ -Bild ist nur eine gleichmäßige dunkle Fläche zu sehen. Die Topographie bleibt bis zu 2,0 V unverändert, doch im  $dI/dU$ -Kanal erfolgt eine starke Intensitätssteigerung. Die Umgebung der Insel erscheint deutlich dunkler, wohingegen der innere Bereich elektronische Zustände zeigt. Ab 2,1 V sind dann im Topographie-Bild erste Anzeichen einer Modulation als helle Punkte zu erkennen. Dies geht mit einem Maximum in den  $dI/dU$ -Karten einher. Während die Bilder für Spannungen bis 2,6 V eine Verringerung der Intensität innerhalb der Insel aufzeigen, ist bei 2,7 V in beiden Kanälen ein zweites Intensitätsmaximum sichtbar. In der Topographie wird bei dieser Energie die Sichtbarkeit des Moirés deutlich verbessert. Interessant ist das Umschlagen der Moirékontraste von hellen zu dunklen Punkten, was in der Topographie bei 3,1 V und im  $dI/dU$ -Kanal schon bei 2,9 V stattfindet. Die Ursache des energetischen Unterschieds ist die Integration über die gesamte Zustandsdichte bis zu  $E_F$  in der Topographie, während bei den  $dI/dU$ -Karten die Spannung nur über einen Bereich von 100 mV moduliert wird. Dies hat zur Folge, dass in den  $dI/dU$ -Karten nur ein kleiner Ausschnitt der Zustandsdichte bei der entsprechenden Energie gezeigt wird. Durch die Integration über die gesamte Zustandsdichte im Topographie-Kanal überwiegt dort noch der starke Zustand bei ca. 2,1 V. Der umgekehrte Effekt ist bei 3,8 V zu sehen, wo der Kontrast in beiden Kanälen von dunklen zu hellen Punkten umschlägt. Die ermittelten energetischen Positionen zeigen eine relativ gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Abb. 5.4. Dort wurden Maxima bei 2,3 eV, 3,2 eV und 3,8 eV gemessen, die der Kontrastumkehr der Moiré-Struktur bei 2,1 eV, 2,9 (dI/dU) bzw. 3,1 eV (Topographie) und 3,8 eV zugeordnet werden können. Zudem beweisen die Aufnahmen, dass die Periode des Moirés nicht von der Spannung abhängt, wodurch Ladungsdichtewellen auf der hexagonalen Insel als Quelle der Modulation ausgeschlossen werden können. Für diese würde sich eine spannungsabhängige Variation der Moiré-Längen ergeben.

Wie gezeigt wurde, erscheint das Moiré abhängig von der Spannung zwischen Probe und Spitze entweder in positivem oder negativem Kontrast. Durch weitere Messungen konnte bestätigt werden, dass sich dabei ebenfalls Unterschiede zwischen den verschiedenen Inseln ergeben. So wurden auch bei gleicher Spannung auf einem Bild zwei Inseln abgebildet, von denen eine ein helles und die andere ein dunkles Moiré zeigt. Trotz der gleichen Form der Inseln sind also gravierende Unterschiede in der elektronischen Struktur festzustellen. Auch ist die Sichtbarkeit des Moirés in Abhängigkeit von der Spannung nicht für alle Inseln gleich, wie eine Vermessung mehrerer  $dI/dU$ -Karten bei unterschiedlichen Spannungen ergab. Die Vermutung liegt nahe, dass dies auch mit der Variation der Moiréperiode zusammenhängt. Die unterschiedliche Verspannung und Drehrichtung der Inseln beeinflusst also auch

die elektronische Struktur. So ergab sich zwischen den einzelnen Inseln auch eine Verschiebung des für diesen Bereich typischen Spektrums (Abb. 5.4 (c)). Die Verschiebung war dabei mit bis zu 0,5 eV erstaunlich groß. Dies ist eine mögliche Erklärung für die Unterschiede in den Moiré-Strukturen der Inseln sowie für die Differenzen in den Helligkeitswechseln in den  $dI/dU$ -Karten.

## 5.2 Kepler-Approximant

Mehrere wissenschaftliche Arbeiten haben gezeigt, dass für ultradünne  $BaTiO_3$ -Schichten auf  $Pt(111)$  eine beeindruckende Zahl an möglichen Wiederbenetzungsstrukturen existieren. Diese reichen von einer großen Vielfalt an periodischen Rekonstruktionen [146, 147] bis hin zum aperiodischen zweidimensionalen Quasikristall [22]. Im Folgenden soll eine dieser periodischen Strukturen detailliert beschrieben werden. Sie trat bereits in früheren Untersuchungen der Arbeitsgruppe in Erscheinung ([60, 147], dort phänomenologisch als Y-Reihen-Struktur bezeichnet), konnte aber nicht adäquat eingeordnet werden, da sie bisher immer nur mit einer Vielzahl anderer Benetzungsstrukturen zu beobachten war, was insbesondere eine eindeutige Interpretation der Beugungsbilder unmöglich machte. Bei der in dieser Arbeit untersuchten Probe gelang es erstmalig, diese Struktur neben dreidimensionalen  $BaTiO_3$ -Inseln und dem Quasikristall in reiner Form darzustellen und zu analysieren. Abb. 5.7 zeigt die STM-Messung dieser Struktur (a) zusammen mit dem zugehörigen FFT-Bild (b).

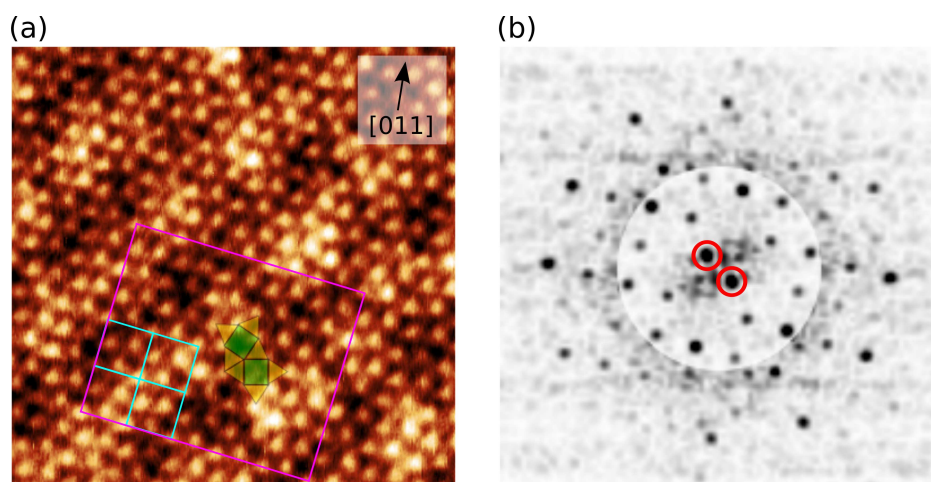


Abbildung 5.7: (a) STM-Aufnahme der  $BaTiO_3$ - $(3^2.4.3.4)$ -Rekonstruktion auf  $Pt(111)$  und (b) zugehöriges FFT-Bild. Die Einheitliche Zelle ist magenta markiert, die enthaltene vereinfachte Einheitliche Zelle ohne Einbeziehung des Moirés blau und die dreieckigen bzw. quadratischen Bausteine sind gelb und grün (1,0 V, 1,0 nA,  $12 \times 12 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta z = 25 \text{ pm}$ ). Die roten Kreise kennzeichnen die FFT-Reflexe des Moirés.

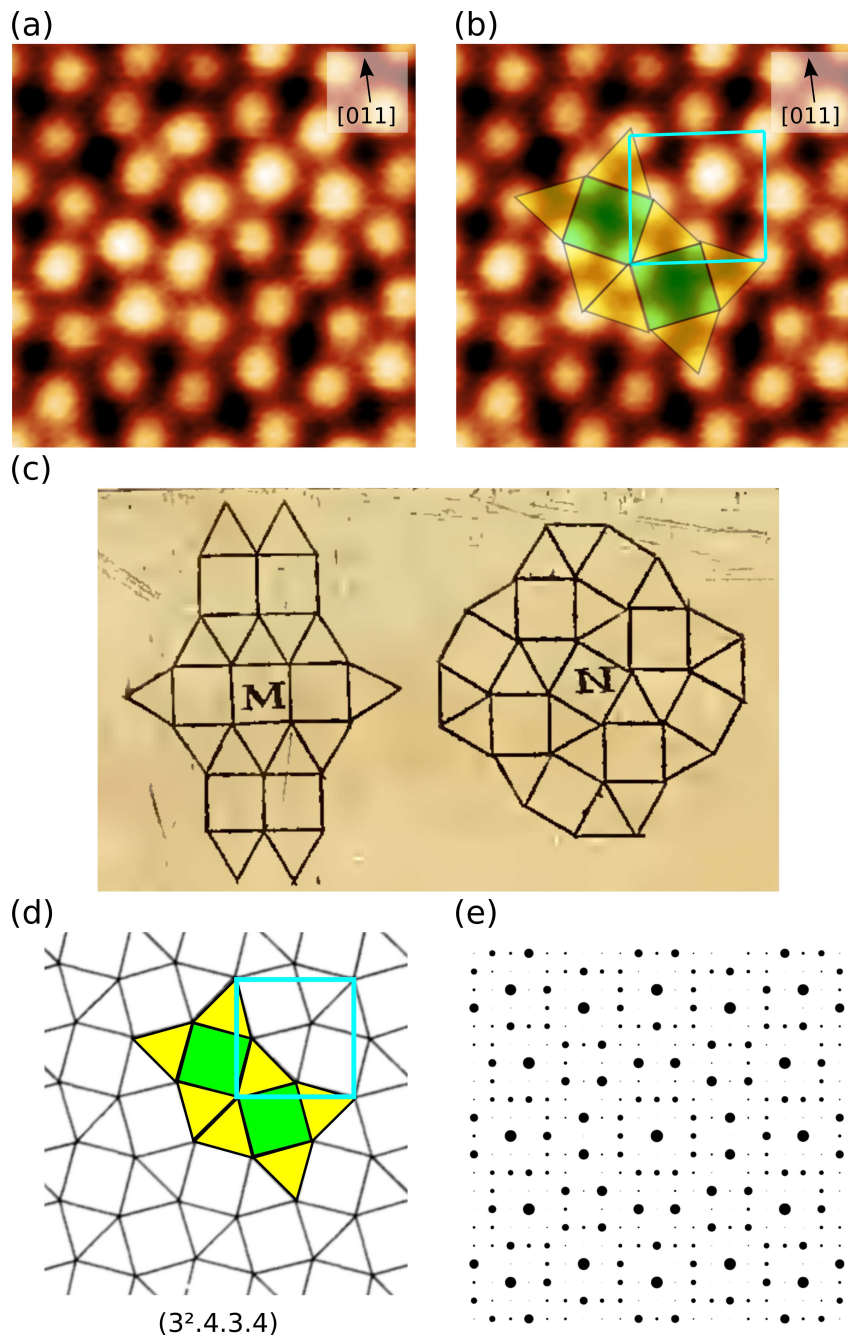


Abbildung 5.8: (a,b) Hochaufgelöste STM-Aufnahme der  $(3^2.4.3.4)$ -Struktur nach Driftkorrektur. Die charakteristische Sternkonfiguration der atomaren Rekonstruktion ist zusammen mit der vereinfachten Einheitszelle farbig wie in Abb. 5.7 markiert (1,0 V, 0,3 nA,  $4 \times 4 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta z = 80 \text{ pm}$ ).

(c) Zwei nach Kepler mögliche aus Dreiecken und Quadraten aufgebaute Parkettierungsvarianten: M-Struktur und N-Struktur  $(3^2.4.3.4)$  [163].

(d)  $(3^2.4.3.4)$ -Parkettierung nach Grünbaum und Shephard [164].

(e) Fouriertransformation der  $(3^2.4.3.4)$ -Parkettierung nach Baake und Grimm [165].

Ohne Einbeziehung der Moiré-Struktur bilden die atomaren Korrugationen ein Muster mit einer vier-eckigen vereinfachten Einheitszelle (blau), das sich aus annähernd gleichseitigen Dreiecken und Qua-draten aufbaut. Diese Bauteile gruppieren sich als  $30^\circ$  zueinander rotierte Sterne. Die in Abb. 5.8 (a,b) gezeigte hochaufgelöste und sorgfältig driftkorrigierte STM-Aufnahme lässt die Anordnung der charakteristisch rotierten Sternkonfiguration innerhalb des Gitters der vereinfachten Einheitszelle noch besser erkennen. Wieder sind die Bauteile entsprechend Abb. 5.7 farblich markiert. Sie bilden ein Mus-ter, das eine bemerkenswerte Übereinstimmung zeigt mit einer bereits vor 400 Jahren von Johannes Kepler in seinem Werk 'Harmonices Mundi' [163] beschriebenen Parkettierungsstruktur (Abb. 5.8 (c), Struktur N).

Das Merkmal dieser Struktur ist, dass sich in der Umgebung eines jeden Knotenpunktes an den Ka-chelecken die Abfolge von zwei Dreiecken, einem Quadrat, einem Dreieck und einem weiteren Quadrat befindet. Dies führt auch zur Benennung dieses Musters als  $(3^2.4.3.4)$ -Parkettierung (3 für Dreieck, 4 für Quadrat) bzw. 'snub square tiling', da die Quadrate jeweils um  $30^\circ$  gegeneinander verdreht sind. Jeder Punkt der Struktur hat dabei fünf äquidistante Punkte in seiner Umgebung. Das erhalte-ne Mosaik ist Bestandteil einer Gruppe von zweidimensionalen Mustern, die nach dem griechischen Gelehrten Archimedes auch als 'Archimedische Parkettierungen' bezeichnet werden. Insgesamt existieren elf mögliche Varianten von periodischen Parkettierungen, um eine zweidimensionale Fläche mit regelmäßigen n-Ecken lückenlos zu füllen, wobei für jeden Punkt des Gitters die gleiche Abfolge an geometrischen Figuren vorliegen muss. Diese gliedern sich in drei reguläre Parkettierungen ('Platoni-sche Parkettierungen'), die nur aus einer Art von Polygonen bestehen (Dreiecke  $3^6$ , Quadrate  $4^4$  und Sechsecke  $6^3$ ), und acht halbreguläre Parkettierungen ('Archimedische Parkettierungen'). Sie sind aus zwei oder drei verschiedenen geometrischen Formen aufgebaut, wobei weiterhin jeder Punkt des Gitters die gleiche Umgebung aufweisen muss. Bezüglich der Archimedischen Parkettierungen aus Dreiecken und Quadraten bestehen lediglich zwei Varianten. Nämlich die  $(3^3.4^2)$ -Struktur (ähnlich der Struktur M bei Kepler) und das in dieser Arbeit vorgestellte  $(3^2.4.3.4)$ -Mosaik (Abb. 5.8 (a,b,c)). Diese Par-kettierung ist die dichtgepackteste Struktur, welche eine  $90^\circ$  Rotationssymmetrie aufweist [166]. Die Ordnung dieser Struktur ist anhand einer Abbildung von Grünbaum und Shephard [164] schematisch in Abb. 5.8 (d) dargestellt. Dabei wurden passend zu Abb. 5.7 (a) die Dreiecke und Vierecke farblich markiert. Zudem ist die errechnete Fouriertransformation der  $(3^2.4.3.4)$ -Struktur beigefügt (Abb. 5.8 (e), von [165] übernommen). Man erkennt eine nahezu ideale Übereinstimmung mit dem in Abb. 5.7 (b) gezeigten FFT-Bild der STM-Messung der zu beschreibenden  $\text{BaTiO}_3$ -Wiederbenetzungsstruktur. Archimedische Parkettierungen im Nanobereich wurden bereits bei vielen Systemen nachgewiesen, so zum Beispiel bei Vibrationen in Flüssigkeiten [167] oder Flüssigkristallen [168]. Allerdings war die hier vorgestellte  $(3^2.4.3.4)$ -Struktur bisher nur bei wenigen Systemen nachzuweisen, so bei ei-nem zweidimensionalen Metall-Organischen Netzwerk aus Lanthaniden und organischen Molekülen auf dem Substrat  $\text{Ag}(111)$  [169, 170] und bei selbstorganisierten Übergittern aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und Au-Nanokristallen [171]. Ein weiteres Beispiel ist die Kohlenstoff-induzierte Rekonstruktion der  $\text{Ni}(001)$ -Oberfläche, die ebenfalls eine  $(3^2.4.3.4)$ -Struktur aufweist [172, 173]. Desweiteren spielt die  $(3^2.4.3.4)$ -Parkettierung eine wichtige Rolle bei speziellen intermetallischen Verbindungen (z.B. Cr-Fe-Ni und

Cr-Fe-Mo-Verbindungen [174] sowie Duplexstahl [175]). Bei der dort zu findenden  $\sigma$ -Phase liegt die ( $3^2.4.3.4$ )-Struktur abwechselnd gestapelt mit einer gegeneinander rotierten Kagomé-Struktur (Parkettierung aus Dreiecken und Sechsecken) vor.

Mit der vorliegenden Arbeit kann ein weiteres Beispiel der speziellen ( $3^2.4.3.4$ )-Parkettierung anhand von  $\text{BaTiO}_3$ -Wiederbenetzungsstrukturen auf  $\text{Pt}(111)$  gegeben werden. Allerdings zeigt die Feinanalyse der hochaufgelösten und driftkorrigierten STM-Bilder zusammen mit der LEED-Analyse der Struktur, dass die Wechselwirkung mit dem  $\text{Pt}(111)$ -Substrat zu einer gewissen Modifikation des ( $3^2.4.3.4$ )-Musters führt. Dies fällt bereits bei der Betrachtung der STM-Bilder von Abb. 5.7 und 5.8 ins Auge. Man erkennt deutlich eine substratinduzierte Moiré-Struktur, die durch eine periodische Modulation des Höhensignals der einzelnen Atome trotz der sehr kleinen Amplitude von nur  $(5 \pm 1)$  pm in Abb. 5.7 gut zu sehen ist. Anhand von LEED-Analysen, auf die im Folgenden eingegangen wird, lässt sich ihr eine relativ große nahezu rechteckige Einheitszelle zuordnen, die in Abb. 5.7 (a) magentafarben eingezeichnet ist. Sie besitzt eine Abmessung von  $5,18 \times 6,55 \text{ nm}^2$  und liegt zur  $[110]$ -Richtung des  $\text{Pt}(111)$ -Substrates um  $(38 \pm 1)^\circ$  verdreht vor. Diese Strukturdaten wurden ausgehend von der in Abb. 5.9 gezeigten SPA-LEED-Aufnahme zusammen mit einer LEED-Simulation gewonnen. Die SPA-LEED-Aufnahme stammt von einer  $\text{BaTiO}_3$ -Schicht auf  $\text{Pt}(111)$ , die in einer anderen Apparatur der Arbeitsgruppe analysiert wurde. Neben den ( $3^2.4.3.4$ )/ $\text{Pt}(111)$ -Reflexen treten die Reflexe der  $\text{BaTiO}_3(111)$ - $(1 \times 1)$ -Inseln (gelb) und die Reflexe des Quasikristalls (orange) in Erscheinung.

Die Reflexe dieser bekannten Struktur werden als interne Marker zur exakten Ausmessung der ( $3^2.4.3.4$ )/ $\text{Pt}(111)$ -Reflexe genutzt. Letztere sind besonders brilliant in direkter Umgebung der quasikristallinen Reflexe sichtbar. Sie erscheinen als markante Dreiecksconfigurationen, deren Spitzen nach innen zum  $(00)$ -Reflex weisen, wie aus den Detailaufnahmen in Abb. 5.9 (b,c) hervorgeht.

Die Dreiecksform der Reflexe entsteht durch drei Rotationsdomänen einer nahezu quadratischen Struktur auf dem hexagonalen Substrat, die jeweils um einen Winkel von  $30^\circ$  gegeneinander verdreht sind. In Abb. 5.9 (b) ist dies schematisch durch die Überlagerung von drei quadratischen Gittern in rot, blau und grün veranschaulicht. Neben diesen existieren noch drei weitere Rotationsdomänen, die gegenüber den vorherigen um jeweils  $13,5^\circ$  rotiert erscheinen (Vgl. Abb. 5.9 (c)), was die doppelte Anzahl an Dreieck-Reflexen zur Folge hat. Da dieser Winkel zwischen den Rotationsdomänen etwas geringer als  $15^\circ$  ist, ergeben sich im LEED-Bild Abfolgen von kurzen und langen Abständen zwischen den Dreiecken (Abb. 5.9 (d)). In Abb. 5.9 (c) macht sich die Winkelabweichung durch die Abfolge von kurzen und langen Abständen zwischen den Pfeilen bemerkbar. Dabei ist der Abstand zwischen Pfeilen der gleichen Farbe verkürzt und bei unterschiedlichen Farben verlängert. Durch die unterschiedliche Größe der Dreiecke wird deutlich, dass die Einheitszelle nicht quadratisch ist, sondern es eine sehr kleine Differenz im Betrag der Gittervektoren  $a$  und  $b$  gibt. Bei einer radialsymmetrischen Bewegung erhält man somit immer abwechselnd zwei kleine und zwei große Dreiecke. Zwischen Dreiecken verschiedener Größe ist der quasikristalline Reflex sichtbar (Abb. 5.9 (d)).



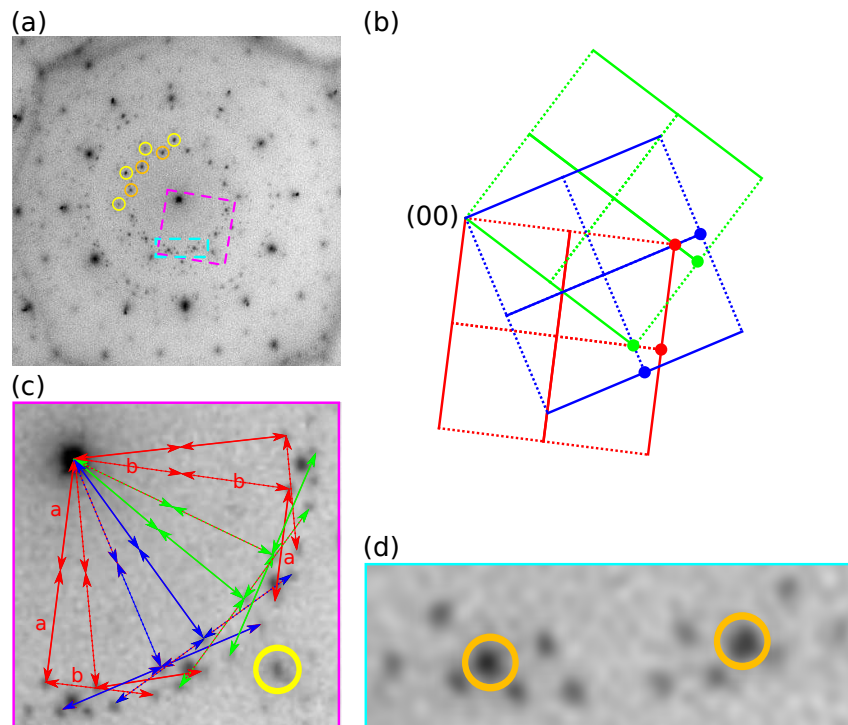


Abbildung 5.9: (a) SPA-LEED-Aufnahme bei 110 eV mit  $\text{BaTiO}_3(111)$ -(1x1)-Reflexen (gelb), Quasikristall-Reflexen (orange) und Reflexen der  $(3^2.4.3.4)$ -Parkettierung. (b) Skizze nach (c) zur Entstehung der Dreiecksform der Reflexe aus der Überlagerung von drei  $30^\circ$  gegeneinander verdrehten Rotationsdomänen. (c) Detail aus (a) mit dem (00)-Reflex in Relation zu den LEED-Reflexen des Quasikristalls und der  $(3^2.4.3.4)$ -Parkettierung. Die Rotationsdomänen sind durch verschiedene Farben dargestellt, der Gittervektor  $a$  mit durchgezogenen und der Gittervektor  $b$  mit gepunkteten Linien. (d) Detail aus (a) mit benachbarten LEED-Reflexen des Quasikristalls (orange) und der  $(3^2.4.3.4)$ -Parkettierung.

Die Bestimmung der Strukturkonstanten erfolgt durch eine exakte Vermessung der Winkel und Abstände zwischen den Reflexen. Als Eichung diente dabei die mittels Röntgenbeugung bestimmte Position der quasikristallinen LEED-Reflexe relativ zum Pt-Substrat. Somit war eine Kalibrierung der LEED-Bilder möglich. Dazu wurde die Position der quasikristallinen LEED-Reflexe mit den direkt angrenzenden Dreieck-Reflexen der beobachteten Struktur verglichen. Auf diesem Wege konnten die Gittervektoren  $a$  und  $b$  sowie die Drehwinkel gegenüber dem hexagonalen Substrat ( $\alpha$  und  $\beta$ ) experimentell bestimmt werden. Bezüglich der Drehwinkel muss beachtet werden, dass Pt(111) eine Rotationssymmetrie von  $120^\circ$  aufweist, während die Gittervektoren der periodischen Struktur annähernd einen Winkel von  $90^\circ$  aufspannen. Man erhält  $a = (13,12 \pm 0,05)\text{\AA}$ ,  $b = (12,90 \pm 0,05)\text{\AA}$ ,  $\alpha = (8,22 \pm 0,2)^\circ$  und  $\beta = (21,13 \pm 0,2)^\circ$ . Die zugehörige Epitaxiematrix ist  $\begin{pmatrix} 5,405 & 1,972 \\ 0,769 & 4,995 \end{pmatrix}$  hinsichtlich einer Pt-Basis mit einem Winkel von  $120^\circ$ . Diese Werte beziehen sich entsprechend Abb. 5.7 (a) auf die vereinfachte Einheitszelle ohne Einbeziehung der Moiré-Struktur. Die gesamte Einheitszelle ergibt

sich aus 5-a und 4-b mit den zugehörigen Winkeln. Aufgrund der großen Strecke im Ortsraum folgt für die Einheitszelle allerdings eine sehr kurze Distanz im reziproken Raum, die bei den gewählten Energien nicht im Beugungsbild sichtbar war. Auf Grundlage dieser Werte konnte das LEED-Bild der Struktur simuliert werden. Dazu wurde das Programm 'LEEDSIM' Version 1.3.6 von Stefan Mannsfeld verwendet. Als Vergleich zur Simulation dient eine detaillierte LEED-Aufnahme bei 20 eV, bei der neben BaTiO<sub>3</sub>(111) nur die Reflexe der (3<sup>2</sup>.4.3.4)-Struktur vorliegen (Abb. 5.10 (a)).

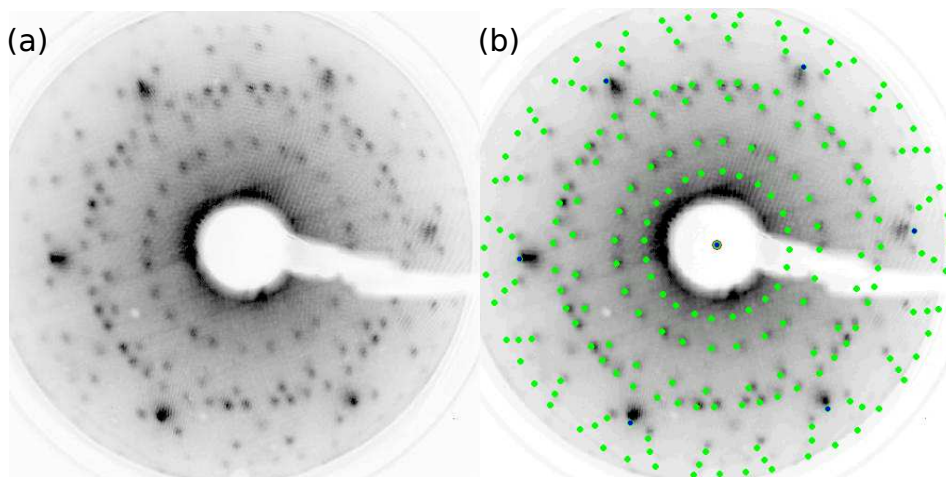


Abbildung 5.10: (a) LEED-Aufnahme der (3<sup>2</sup>.4.3.4)/Pt(111)-Struktur mit zusätzlichen BaTiO<sub>3</sub>(111)-(1x1)-Reflexen bei 20 eV.  
 (b) Überlagerung des LEED-Bildes aus (a) mit der Simulation, (3<sup>2</sup>.4.3.4)/Pt(111)-Struktur (grün), BaTiO<sub>3</sub>(111)-(1x1) (blau).

Die Simulation mit den experimentell bestimmten Werten brachte eine gute Übereinstimmung mit dem LEED-Bild. Allerdings zeigte sich, dass die Dreieck-Reflexe noch nicht deckungsgleich war. Durch eine weitere Optimierung der Parameter war es möglich, die Übereinstimmung zu verbessern. Die so erhaltene Simulation ist in Abb. 5.10 (b) mit dem LEED-Bild aus Abb. (a) überlagert. Die grünen Punkte symbolisieren Reflexe der (3<sup>2</sup>.4.3.4)/Pt(111)-Struktur, während die blauen Positionen dem BaTiO<sub>3</sub>(111) zugeordnet werden können. Die noch freien Reflexe auf halbem Weg zwischen den blauen Punkten gehören zu einer um 30° gedrehten BaTiO<sub>3</sub>(111)-Domäne. Leichte Abweichungen zwischen Simulation und LEED-Bild sind durch die ortsabhängige Verzerrung der LEED-Aufnahme bedingt. Anhand der Simulation kann die optimierte Epitaxiematrix der vereinfachten Einheitszelle zu  $\begin{pmatrix} 5,4 & 2,0 \\ 0,75 & 5,0 \end{pmatrix}$  bestimmt werden, woraus sich die Epitaxiematrix der Moiré-induzierten Einheitszelle zu

$$\begin{pmatrix} 27 & 10 \\ 3 & 20 \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

ergibt. Die enthaltenen Zahlen lassen auf eine gute Anpassung zwischen der aufgebrachtten Schicht und dem Substrat schließen. Durch diese Matrix werden sowohl die Größenunterschiede der Dreiecke im LEED-Bild als auch ihre Verkippung wiedergegeben. Aus der Epitaxiematrix erhält man durch



Zurückrechnen wiederum die angepassten Gittervektoren der vereinfachten Einheitszelle, die in Wirklichkeit kein Quadrat, sondern ein Parallelogramm aufspannen. Der Beträge der Gittervektoren der vereinfachten Einheitszelle ( $a$  und  $b$ ) und der Moiré-induzierten Einheitszelle ( $5 \cdot a$  und  $4 \cdot b$ ) mit den zugehörigen Winkeln zum hexagonalen Substrat ( $\alpha$  und  $\beta$ ) können somit angegeben werden, mit

$$a = 13,10 \text{ \AA} \quad 5 \cdot a = 65,50 \text{ \AA} \quad (5.2)$$

$$b = 12,94 \text{ \AA} \quad 4 \cdot b = 51,76 \text{ \AA} \quad (5.3)$$

$$\alpha = 7,99^\circ \quad \beta = 21,49^\circ . \quad (5.4)$$

Die Gittervektoren spannen folglich einen Winkel von  $90,52^\circ$  auf. Durch diese minimalen Verzerrungen wird eine deutlich bessere Passgenauigkeit zum Substrat erreicht. Davon ausgehend konnte die Driftkorrektur der STM-Bilder verfeinert werden, was zu einer weiteren Verbesserung der Übereinstimmung der gerechneten und gemessenen Werte der Gittervektoren führte.

Da nun aus den LEED-Messungen und LEED-Simulationen hervorgeht, dass die Einheitszelle kein Quadrat, sondern ein Parallelogramm darstellt, muss eine leichte Modifikation des aus den STM-Aufnahmen abgeleiteten ( $3^2.4.3.4$ )-Strukturmodells erfolgen. Hierzu lassen sich Arbeiten von Frank und Kasper zur Beschreibung der  $\sigma$ -Phase nutzen [166]. Dabei handelt es sich um eine dreidimensionale Struktur, welche durch eine Überlagerung eines ( $3^2.4.3.4$ )-Mosaiks mit gegeneinander rotierten Kagomé-Mosaiken entsteht. Das Gitter der Kagomé-Parkettierung enthält neben den üblichen  $(3.6)^2$  auch  $3^2.6^2$  und  $6^3$  Abfolgen. Durch diese Veränderungen wird berücksichtigt, dass die Gittervektoren  $a$  und  $b$  einen unterschiedlichen Betrag aufweisen. Die Sigma-Phase ist insbesondere bei der Beschreibung des Übergangs von periodischen Strukturen zum aperiodischen Quasikristall von Nutzen [176–178]. Durch eine Projektion der Sigma-Phase in die Ebene erhält man daraus die 'planare Sigma-Phase'. Die Strukturüberlegungen von Frank und Kasper eröffnen somit in eleganter Weise eine Möglichkeit, leichte Verzerrungen einer ( $3^2.4.3.4$ )-Parkettierung zu beschreiben.

Eine mathematische Beschreibung der planaren Sigma-Phase zeigt zudem auf einfachem Wege die Ausbildung des verzerrten ( $3^2.4.3.4$ )-Mosaiks ausgehend von einem einfachen quadratischen Gitter [165, 179]. Demnach ist die ( $3^2.4.3.4$ )-Struktur mit  $30^\circ$  Winkeln zwischen den Quadraten ein Spezialfall der planaren Sigma-Phase. Durch die Änderung des Winkels können auch Oberflächenrekonstruktionen beschrieben werden, bei denen statt gleichseitigen nur noch gleichschenklige Dreiecke vorliegen. Zu beachten ist dabei, dass es im Fall der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Struktur außerdem zu einer Verzerrung des Winkels kommt, wobei die Einheitszelle ein Parallelogramm aufspannt. Dies wird in den strukturtheoretischen Überlegungen der planaren Sigma-Phase nicht berücksichtigt. Davon ausgehend wird für die vorliegende Wiederbenetzungsstruktur eine ideale ( $3^2.4.3.4$ )-Parkettierung mit einer Verzerrung durch eine Wechselwirkung zwischen  $\text{BaTiO}_3$ -Schicht und  $\text{Pt}(111)$ -Substrat angenommen.

Da für  $\text{BaTiO}_3$  auf  $\text{Pt}(111)$  auch eine quasikristalline Phase nachgewiesen werden konnte [22], ist vor allem der Zusammenhang zwischen der ( $3^2.4.3.4$ )-Parkettierung und dem Quasikristall von höchstem

Interesse. Die Verbindung von Archimedischen Parkettierungen als Approximantenstrukturen einer aperiodischen quasikristallinen Rekonstruktion wurde schon anhand verschiedener Untersuchungen diskutiert. So konnte die gezielte Ausbildung der Archimedischen  $(3^3.4^2)$ -Parkettierung in der Gegenwart eines quasikristallinen Substratpotentials gezeigt werden [180]. Im Fall von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und Au Nanokristallen konnte durch Selbstorganisation der Partikel sogar die Grenzfläche zwischen quasikristallinen und periodischen Bereichen mit Archimedischen  $(3^3.4^2)$ - und  $(3^2.4.3.4)$ -Parkettierungen näher untersucht werden [171]. Da die in der vorliegenden Arbeit beobachtete  $(3^2.4.3.4)$ -Parkettierung auch ein essentieller Bestandteil der geometrischen Elemente des Quasikristalls ist, kann diese als Approximantenstruktur des Quasikristalls betrachtet werden. Es konnte demnach gezeigt werden, dass neben der Präparation des  $\text{BaTiO}_3$  Quasikristalls auf Pt(111) auch die zugehörige periodische Approximantenstruktur in isolierter Form präpariert werden kann. Durch eine detaillierte Analyse der STM-Bilder mitsamt der Struktursimulationen im Ortsraum ist es somit möglich, weitere Informationen über den Aufbau der Wiederbenetzungsschicht des Approximanten zu erlangen.

Als Folge der ausführlich diskutierten Substratverspannung der Einheitszelle konnten nach der durchgeführten Driftkorrektur der STM-Bilder leichte Winkelverschiebungen der inneren Atome der vereinfachten Einheitszelle von bis zu  $4^\circ$  festgestellt werden (in Abb. 5.11 (a) rot dargestellt). Hochauflösende STM-Bilder haben gezeigt, dass es eine kleine Variabilität in diesen Verschiebungen in der Größenordnung von wenigen Zehntel Ångström gibt, die eine Abhängigkeit von der Wechselwirkung der  $\text{BaTiO}_3$ -Schicht mit dem Substrat zeigt. Dies bewirkt die erwähnte Transformation der Quadrate der  $(3^2.4.3.4)$ -Parkettierung zu Parallelogrammen sowie die Verkürzung einer Länge in den Dreiecken, wodurch diese nicht mehr gleichseitig, sondern nur noch gleichschenkelig sind. Nebeneinanderliegende Dreiecke ergeben somit die Form eines Rhombus, welcher auch schon als charakteristisches Merkmal der quasikristallinen Schicht bekannt ist. Eine statistische Betrachtung des Nächstnachbarabstandes der Atome kommt zum selben Ergebnis. Dabei ergibt sich ein Mittelwert von  $(6,69 \pm 0,38)$  Å. Dies zeigt im Durchschnitt eine gute Vergleichbarkeit mit dem Abstand der Atome der quasikristallinen Struktur von 6,85 Å. Dabei ist die recht hohe Standardabweichung von über 5 % zu beachten. Durch die erwähnten Verschiebungen der Atome innerhalb der Schicht ergeben sich stellenweise stark verkürzte oder verlängerte Abstände. So wurden Abstände im Bereich von 5,9 Å bis zu 7,5 Å beobachtet. Insbesondere die von zwei nebeneinanderliegenden Dreiecken geteilten Atome haben häufig einen verminderten Abstand. Durch die statistische Auswertung ergibt sich dabei ein Wert von  $(6,39 \pm 0,39)$  Å, wodurch die beobachtete Ausbildung der Rhomben erklärt wird. Die starke Ähnlichkeit der Elemente der Approximantenstruktur mit den quasikristallinen Einheiten wird dadurch belegt.

Die Fläche der vereinfachten Einheitszelle ohne Einbeziehung der Moiré-Struktur beträgt  $1,69 \text{ nm}^2$  und beinhaltet 4 Atome. Da die Einheitszelle der Oberfläche mitsamt der Moiré-Struktur aus 20 vereinfachten Einheitszellen besteht, folgt für diese eine Fläche von  $33,8 \text{ nm}^2$  mit einer Gesamtzahl von 80 Atomen. Entsprechend dazu ergab sich durch das Auszählen einer Gesamtfläche von  $144 \text{ nm}^2$  mit 342 Atomen eine Packungsdichte von 2,37 Atomen je  $\text{nm}^2$ . Die Oberfläche ist folglich deutlich dichter gepackt als es für die in [60] vorgestellten Rekonstruktionen der Fall ist. Dort treten aufgrund

der geringeren Packungsdichte häufiger Defekte und Versetzungen innerhalb der Struktur auf. Wie auch bei Lanthanoiden auf Ag(111) führt somit die Erhöhung der Packungsdichte zur Ausbildung der ( $3^2.4.3.4$ )-Parkettierung [170]. Im Vergleich zur quasikristallinen Rekonstruktion zeigt sich, dass dort die Packungsdichte mit 2,64 Atomen je nm<sup>2</sup> noch höher ist. Dies legt den Schluß nahe, dass bei einer geringeren Oberflächenbedeckung noch die Ausbildung einer regelmäßigen Struktur möglich ist, während ab einer kritischen Packungsdichte die quasikristalline Ordnung bevorzugt wird. Die vorgestellte Approximantenstruktur ist von den bisher entdeckten regelmäßigen Rekonstruktionen des BaTiO<sub>3</sub> die mit der höchsten Packungsdichte und der größten Ähnlichkeit zum Quasikristall. Eine ausschließlich aus Dreiecken bestehende 3<sup>6</sup>-Parkettierung würde zwar eine leicht höhere Packungsdichte aufweisen als die Approximantenstruktur, wurde allerdings bisher bei diesem System nicht beobachtet. Zudem fehlt der Bezug zur quasikristallinen Schicht, da in dieser, wie auch in der vorliegenden Approximantenstruktur, neben Dreiecken Quadrate vorhanden sind. Aus diesem Grund kann die vorliegende Rekonstruktion als Grenze der kritischen Packungsdichte betrachtet werden.

Ausgehend von dem aus LEED- und STM-Messungen gewonnenen Wissen über die ( $3^2.4.3.4$ )-Struktur, konnte diese mitsamt dem Pt(111)-Substrat simuliert werden, um einen tieferen Einblick in die zugrundeliegende Schichtorientierung bezüglich des Substrates zu erhalten. Ziel dabei war es, nicht nur die theoretischen Atompositionen entsprechend der Epitaxiematrix zu ermitteln, sondern auch die Ausbildung der Moiré-Struktur in den STM-Bildern nachzuvollziehen (Vgl. Abb. 5.7).

In Abb. 5.11 (a) wurde ein kleiner Ausschnitt gewählt, um den Aufbau der vereinfachten Einheitszelle zu verdeutlichen. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Eckatome dabei in magenta abgebildet und die inneren Atome in rot. Bei dieser Größenskala ist noch kein Einrasten der Schicht auf dem Pt(111)-Substrat erkennbar. Die aus der Epitaxiematrix bestimmten Winkel und Längen sind eingefügt.

Durch die Darstellung der ( $3^2.4.3.4$ )-Wiederbenetzungsstruktur mit einer Lochmaske, durch deren Löcher die Pt-Atome mehr oder weniger deutlich zu erkennen sind, kann das entstehende Moiré verdeutlicht werden (Abb. 5.11 (b)). Aufgrund der Verdrehung der aufgewachsenen BaTiO<sub>3</sub>-Schicht gegenüber dem Pt(111) ergibt sich ein Moiré mit einer Periode von  $(2,78 \pm 0,05)$  nm. Dies ist in guter Übereinstimmung zu den experimentellen Daten. Dort konnte eine Wellenlänge von  $(2,86 \pm 0,05)$  nm gemessen werden.

Auch bezüglich des Winkels zwischen dem Moiré und der Einheitszelle der beobachteten ( $3^2.4.3.4$ )-Rekonstruktion bzw. des Pt(111)-Substrates ergab sich eine Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation. Die langreichweitige Ordnung der Atome ist in Abb. 5.11 (c) ersichtlich. Dort kann man gut die epitaktische Orientierung der BaTiO<sub>3</sub>-Schicht auf Pt(111) erkennen. Die Eckatome der Einheitszelle sind zur Veranschaulichung in Grün und vergrößert dargestellt. Die Richtung der Moiré-Struktur wird durch die einfache Breite der Einheitszelle und ihre doppelte Höhe vorgegeben, wie durch die gelb gestrichelten Linien gezeigt wird.

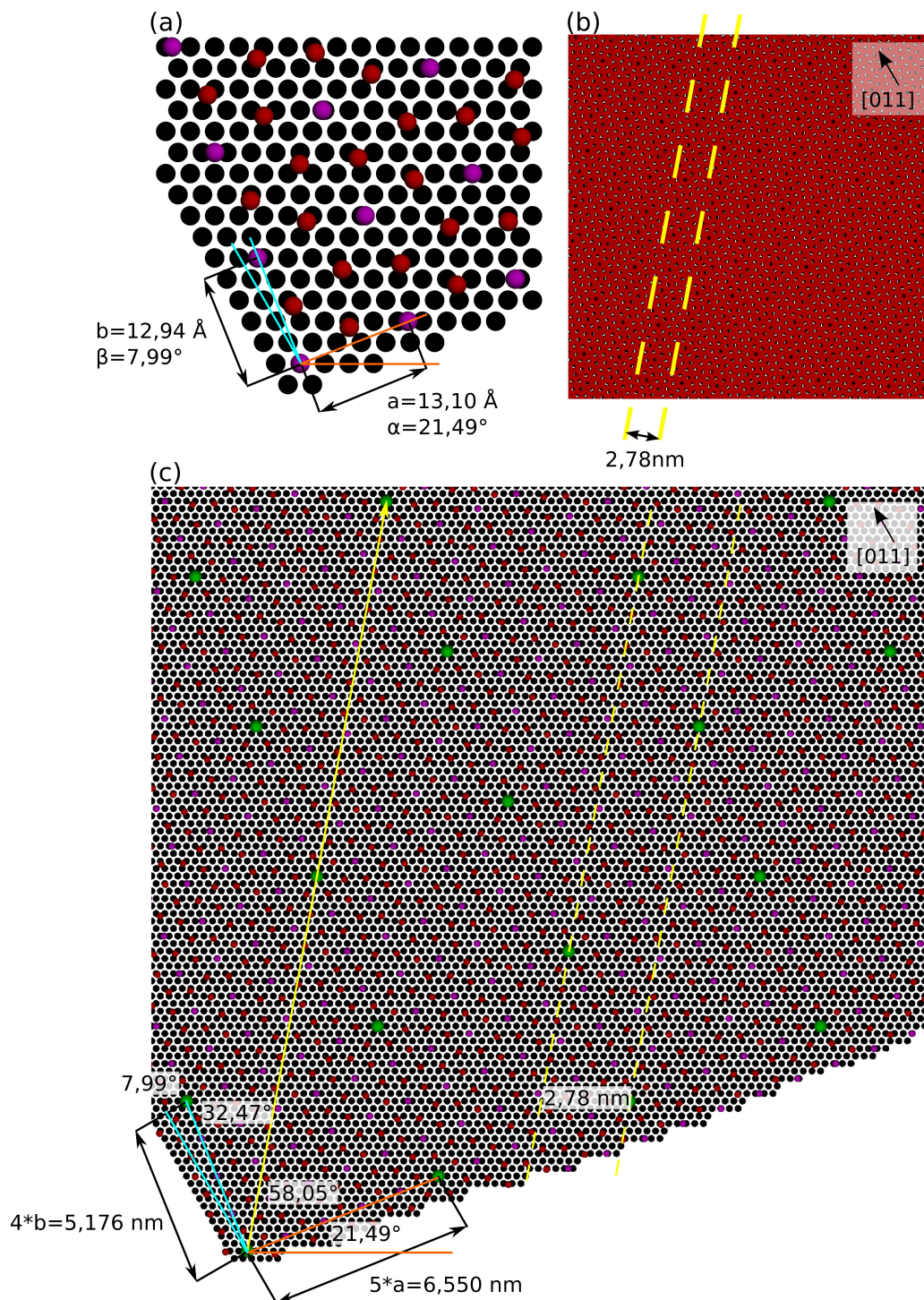


Abbildung 5.11: Schema des Wachstums der  $(3^2.4.3.4)$ -Wiederbenetzungsstruktur auf Pt(111). Die Positionen der inneren Atome der Wiederbenetzungsstruktur sind rot, die Eckatome der vereinfachten Einheitszelle magenta, die Eckatome der Einheitszelle grün und das Pt(111)-Gitter schwarz dargestellt.

(a)  $4,5 \times 4,1 \text{ nm}^2$  mit der vereinfachten Einheitszelle.

(b)  $30 \times 30 \text{ nm}^2$  mit der Wiederbenetzungsstruktur als Lochmaske zur Verdeutlichung des Moirés (gelb gestrichelt).

(c)  $25 \times 25 \text{ nm}^2$  mit dem Einrasten der Einheitszellen auf dem Pt(111) Substrat. Die grünen Eckatome der Einheitszelle sind als Orientierungshilfe vergrößert dargestellt.

So erhält man durch die Simulation für das Moiré gegenüber der Einheitszelle einen Winkel von  $(58,05 \pm 0,05)^\circ$ , während der Winkel zur [011]-Richtung des Pt(111)-Substrates  $(40,46 \pm 0,05)^\circ$  beträgt. Die experimentell ermittelten Winkel sind  $(58,0 \pm 1,0)^\circ$  für die Einheitszelle und  $(38 \pm 1)^\circ$  für die [011]-Richtung des Substrates. In beiden Fällen liegt somit eine gute Übereinstimmung vor. Kleine Abweichungen, wie beim Winkel zur Pt(111)-Vorzugsrichtung zu sehen, können durch eine leichte Verzerrung des STM-Bildes entstehen. Der Grund dafür ist, dass die Drift in den Bildern nur linear korrigiert wurde und leichte nichtlineare Effekte zu einer kleinen Verschiebung der Winkel führen können.

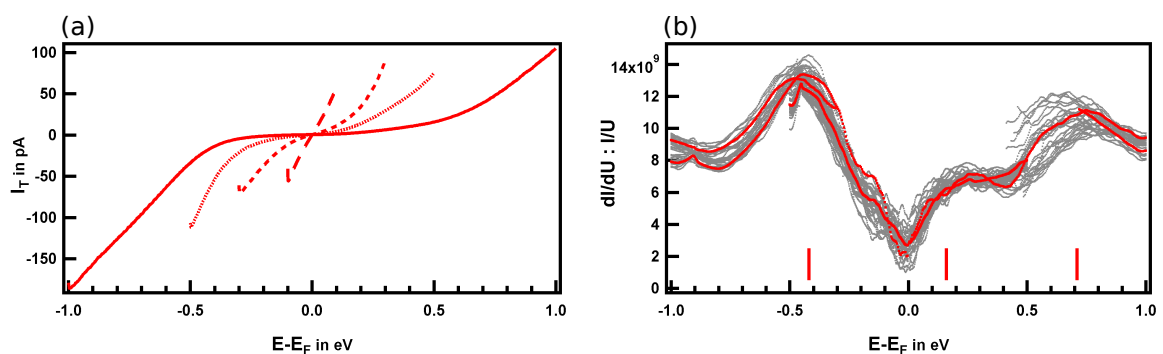


Abbildung 5.12: (a)  $I(U)$ -Spektren und (b) auf  $I/U$  normierte  $dI/dU$ -Kurven der Rekonstruktion im Bereich von  $-1$  eV bis  $+1$  eV um  $E_F$ . Zusammengestellt sind die Rohdaten (grau), die Mittelwerte der Spektren (rot) und die Positionen der Zustände (rote Balken).

Neben der Topographie sind die elektronischen Zustände ein weiteres charakteristisches Merkmal der  $(3^2.4.3.4)$ -Wiederbenetzungsschicht. Diese wurden mittels STS-Messungen der besetzten, als auch der unbesetzten Zustände nahe des Fermi-Niveaus bestimmt. In Abb. 5.12 (a) sind die  $I(U)$ -Spektren für verschiedene symmetrisch um  $E_F$  angelegte Messbereiche abgebildet. Durch die Normierung der Spektren auf  $dI/dU : I/U$  (Abb. 5.12 (b)), kann auf die lokale Zustandsdichte um  $E_F$  rückgeschlossen werden. Dabei sind die Rohdaten mit den zugehörigen gemittelten Spektren überlagert. Die Messungen lassen deutlich die zwar verminderte, aber dennoch endliche Leitfähigkeit bei  $E_F$  erkennen, was den metallischen Charakter der Wiederbenetzungsschicht widerspiegelt. Somit liegt auch im Fall der  $(3^2.4.3.4)$ -Struktur keine Bandlücke vor. Dies erklärt die Stabilität der STM-Messungen, die auch bei geringen Spannungen auf beiden Seiten des Fermi-Niveaus erzielt werden konnten.

Im Bereich von  $\pm 1$  eV um  $E_F$  lassen sich ein besetzter und zwei unbesetzte Zustände nachweisen. Die energetische Lage ist in Abb. (b) durch rote Balken angezeigt. Die besetzte Seite wird von einem prominenten Zustand bei  $-0,42$  eV dominiert. Sehr nahe an  $E_F$ , im Bereich von  $-0,2$  bis  $-0,1$  eV geht dieser Zustand in eine Schulter über. Demnach besteht die Möglichkeit eines zweiten besetzten Zustandes in diesem Energiebereich. Weiterhin wurden unbesetzte Zustände bei  $0,16$  eV und  $0,71$  eV festgestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Tabelle 5.2: Übersicht der elektronischen Zustände der (3<sup>2</sup>.4.3.4)-Struktur mit  $E - E_F$  in eV

Z(U) besetzt	-2,42	-1,96	-1,02
I(U)	-0,42	0,16	0,71
Z(U) unbesetzt	1,25	3,50	5,14

Zur Charakterisierung der elektronischen Zustandsdichte bei größeren Tunnelspannungen zu beiden Seiten des Fermi-Niveaus wurde auf Z(U)-Spektren bei konstantem Strom zurückgegriffen. Dabei ergab sich durch die gute Reproduzierbarkeit der Spektren ein deutliches Bild der elektronischen Zustände. Es wurden drei klare besetzte Zustände bei -2,42 eV, -1,96 eV und -1,02 eV nachgewiesen (Abb. 5.13 (a)). Ein Vergleich mit UPS sowie STS-Daten von BaTiO<sub>3</sub>(111)-Oberflächen zeigt eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten [66]. Dort wurden zwei Zustände bei -2,3 eV und -1,0 eV gefunden, welche durch Ti<sup>3+</sup>-O-Leerstellenkomplexe hervorgerufen werden. Diese können den in der vorliegenden Arbeit gefundenen besetzten Zuständen bei -2,42 eV und -1,02 eV zugeordnet werden. PES-Messungen berichten außerdem von einem Ti 3d Oberflächenzustand im Bereich von -2,0 eV [157], was eine gute Übereinstimmung zu dem gefundenen Zustand der (3<sup>2</sup>.4.3.4)-Struktur bei -1,96 eV darstellt. Somit zeigt sich wie auch schon bei den STS-Messungen im Kapitel 5.1 die große Bedeutung der Ti<sup>3+</sup>-O-Leerstellenkomplexe zur Charakterisierung der unbesetzten Zustände von BaTiO<sub>3</sub>.

Das Auftreten dieser Zustände für die vorgestellte (3<sup>2</sup>.4.3.4)-Wiederbenetzungsstruktur weist demnach darauf hin, dass Sauerstofffehlstellen innerhalb der Struktur vorliegen müssen. Durch die starke Ähnlichkeit zur quasikristallinen Struktur ist es durchaus möglich, dass auch dort Ti<sup>3+</sup>-O-Leerstellenkomplexe vorhanden sind. Eine Überprüfung dieser Annahme steht noch aus und stellt ein Themenfeld für nachfolgende Experimente dar.

Komplizierter ist die Interpretation der durchgeführten Messungen im Bereich der unbesetzten Zustände, da im Spektrum mehrere überlappende Maxima vorliegen (Abb. 5.13 (b)). Aus den Daten können Zustände bei 1,25 eV und 3,5 eV bestimmt werden. Durch die stark asymmetrische Form des Maximums im Bereich von 2 bis 4 eV besteht die Möglichkeit weiterer elektronischer Zustände bei ca. 2,2 eV, 2,9 eV und 4,0 eV. Bisher gibt es in der Literatur nur sehr wenige Arbeiten, die sich mit den unbesetzten Zuständen von BaTiO<sub>3</sub> beschäftigen. Durch eine DFT-Untersuchung der (001)-Oberfläche konnte allerdings gezeigt werden, dass durch Sauerstoffadsorption auf einer BaO-Terminierung ein prägnanter Zustand bei 1,0 eV entsteht [181]. Ob dies eine mögliche Erklärung für den gemessenen Zustand bei 1,25 eV darstellt, kann nicht abschließend geklärt werden.

Die erste Feldemissionsresonanz in den Z(U)-Spektren liegt bei 5,14 eV. Die (3<sup>2</sup>.4.3.4)-Struktur hat dementsprechend eine relativ hohe Austrittsarbeit, die sogar noch größer ist als die der hexagonalen BaTiO<sub>3</sub>(111)-Inseln (4,7 eV, Vgl. Kapitel 5.1). Es gibt allerdings Hinweise durch Messungen der nichtperiodischen BaTiO<sub>3</sub>-Schicht, wonach die erste FER auch bei 3,5 eV liegen könnte. Die starke energetische Verbreiterung der FER kann in diesem Fall durch eine Wechselwirkung mit weiteren unbesetzten Zuständen erklärt werden. Bei dem Maximum bei 5,14 eV handelt es sich dann um die

zweite FER. Einen Aufschluss über die Lage der Austrittsarbeit, wie auch die Anzahl und energetische Position der unbesetzten Zustände dieser Rekonstruktion sollen zukünftige Experimente bringen.

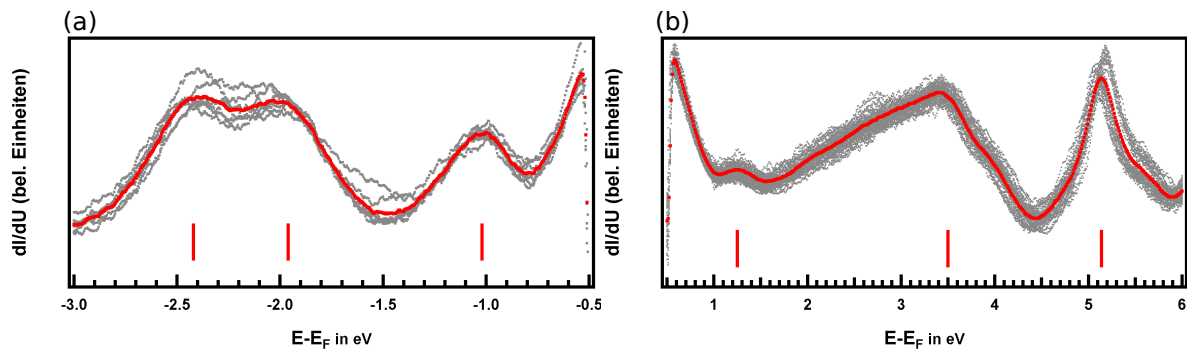


Abbildung 5.13: Rohdaten der  $Z(U)$ -Spektren der besetzten (a) und unbesetzten (b) Zustände (grau), Mittelwerte der Spektren (rot) und Positionen der Zustände (rote Balken).

Abschließend werden die lokalen Zustandsdichten der  $(3^2.4.3.4)$ -Struktur mit den Ergebnissen für die in Kapitel 5.1 vorgestellten drei Oberflächenbereiche von  $\text{BaTiO}_3$  verglichen (Abb. 5.14). Mit Hilfe dieser Betrachtung können Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den einzelnen elektronischen Strukturen aufgefunden gemacht werden. Dazu wurden die Daten der jeweiligen  $I(U)$ - und  $Z(U)$ -Spektren zu kontinuierlichen Spektren zusammengesetzt, um den kompletten Bereich von -3 eV bis +6 eV um  $E_F$  abzudecken. Die Farbcodierung für die  $\text{BaTiO}_3(111)$ -Inseln (rot), den Bereich **B** (grün) und den Bereich **C** (blau) wurde beibehalten. Das Spektrum der  $(3^2.4.3.4)$ -Struktur wurde magenta eingefärbt. Die durch Multippeak-Fits ermittelten Positionen der elektronischen Zustände sind unter den Spektren durch Balken in der jeweiligen Farbe angegeben.

Der Bereich der besetzten Zustände wird dominiert vom Einfluss der  $\text{Ti}^{3+}$ -O-Leerstellenkomplexe. Die dafür charakteristischen Peaks bei -1,0 eV und -2,4 eV konnten sowohl für die  $(3^2.4.3.4)$ -Struktur als auch für die hexagonalen  $\text{BaTiO}_3(111)$ -Inseln nachgewiesen werden. Unterschiede zwischen den Strukturen sind durch verschiedene Intensitäten und weitere variierende besetzte Zustände gegeben. Dabei treten stellenweise auch Ähnlichkeiten zum Bereich **C** auf, der allerdings keiner der Strukturen zugeordnet werden kann. Für die ungeordnete  $\text{BaTiO}_3$ -Schicht im Bereich **B** liegen keine Daten zum Vergleich vor.

Der Vergleich der Zustandsdichte nahe der Fermi-Kante zeigt eine bemerkenswerte Übereinstimmung zwischen der  $(3^2.4.3.4)$ -Struktur, den  $\text{BaTiO}_3(111)$ -Inseln und dem Bereich **B**. Alle drei Spektren sind durch einen nahezu identischen Kurvenverlauf gekennzeichnet. Dies legt auch die Vermutung nahe, dass in der  $(3^2.4.3.4)$ -Struktur ebenfalls ein besetzter Zustand bei ca. -0,1 eV vorhanden ist, welcher im Spektrum nur als Schulter zu sehen ist. Folglich sind für alle drei Bereiche die gleichen Zustände an der Ausbildung der guten elektrischen Leitfähigkeit und des metallischen Charakters beteiligt. Nur im Fall des Bereichs **C** treten leichte Abweichungen bezüglich Kurvenform und Zuständen auf.

Im Hinblick auf die unbesetzten Zustände besitzt jedes der vier vorgestellten Spektren eine charakteristische Form. Auch wenn die energetische Lage einzelner Zustände zwischen manchen Spektren

ähnlich ist, so ist doch eine deutliche Unterscheidung der untersuchten Bereiche möglich. Aufgrund von Unterschieden in den Stöchiometrien und der Ordnung der einzelnen Bereiche tragen verschiedene Zustände des  $\text{BaTiO}_3$  mit unterschiedlicher Intensität zu den Spektren bei.

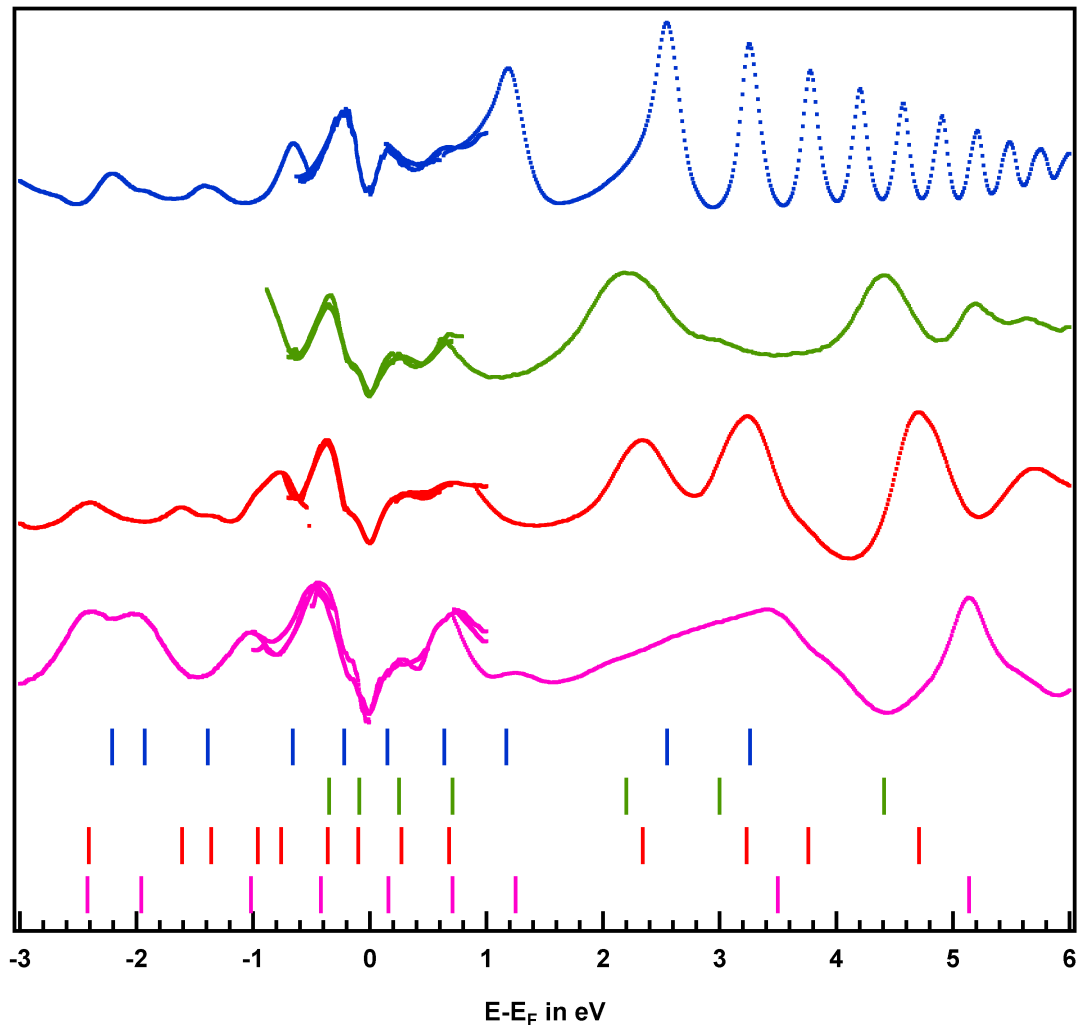


Abbildung 5.14: Lokale Zustandsdichten der  $(3^2.4.3.4)$ -Struktur (magenta) und der hexagonalen  $\text{BaTiO}_3(111)$ -Inseln (rot), der Bereiche **B** (grün) und **C** (blau) aus Kapitel 5.1, Mittelwerte der  $I(U)$ - und  $Z(U)$ -Spektren (farbcodiert) und entsprechende Positionen der Zustände (farbige Balken).

Auch durch die Lage der FER können die einzelnen Spektren miteinander verglichen werden. Dabei zeigt sich, dass die Austrittsarbeit mit 2,55 eV im Bereich **C** mit Abstand am geringsten ist, während sie für die Bereiche **B** (4,41 eV) und die  $\text{BaTiO}_3(111)$ -Inseln (4,71 eV) deutlich größer ist. Für die  $(3^2.4.3.4)$ -Parkettierung ergibt sich je nach Zuordnung der Maxima eine Austrittsarbeit von 3,5 eV oder 5,14 eV. Durch einen Vergleich der Werte wird ersichtlich, dass auch anhand der FER eine Unterscheidung der vier in dieser Arbeit untersuchten  $\text{BaTiO}_3$ -Bereiche auf Pt(111) möglich ist.



## 6 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, neue Erkenntnisse über Topographie, strukturelle Ordnung sowie elektronische Eigenschaften von SrRuO<sub>3</sub>- und BaTiO<sub>3</sub>-Schichten auf SrTiO<sub>3</sub>(001) bzw. Pt(111) zu gewinnen. Dazu erfolgte eine detaillierte Charakterisierung der Proben mittels STM und STS bei 90 K sowie LEED bei Raumtemperatur.

Die 40 nm dicken SrRuO<sub>3</sub>-Schichten auf SrTiO<sub>3</sub>(001) wurden mit PLD gewachsen. Der Transfer zur STM-Apparatur erfolgte bei den untersuchten Proben teils unter Luftexposition, teils unter UHV-Bedingungen durch die Nutzung eines Vakuumtransportkoffers. In beiden Fällen zeigt das LEED-Bild eine (1x1)-Struktur mit zusätzlichen Reflexen, welche der Überlagerung einer c(2x2)-Oberflächenrekonstruktion mit (2x1)- und (1x2)-Domänen der orthorhombischen Einheitszelle zugewiesen werden können. Durch STM-Messungen können nach einem Heizschritt auf 575 K bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar atomar aufgelöste Patches mit einer maximalen Größe von ca. 10 Atomen abgebildet werden. Diese bilden vornehmlich Dimer-Ketten mit einer Orientierung in [110]- und  $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung. Nach einem weiteren Heizschritt auf 675 K unter gleiche Bedingungen kann eine Vergrößerung der Patches auf bis zu 100 Atome mit einer c(2x2)-Struktur festgestellt werden. Der durchschnittliche Abstand der Atome beträgt  $(5,4 \pm 0,9)$  Å. Entsprechend der hohen Standardabweichung ergibt sich eine starke Streuung der Abstände von 4,1 Å bis 6,9 Å. Die Verschiebungen sind die Folge einer Dimerisierung der atomaren Ketten. Dies tritt durch den Symmetriebruch insbesondere an den Rändern der c(2x2)-Bereiche auf. Innerhalb der Patches ist die Dimerisierung teilweise aufgehoben, wodurch die Ordnung der c(2x2)-Rekonstruktion überwiegt.

Durch eine Untersuchung der Topographie in Abhängigkeit von der Temperatur kann die Bildung von Fehlstelleninseln in der Oberfläche mit einer Aktivierungsenergie von  $0,69 \pm 0,07$  eV nachgewiesen werden. Bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar beginnt das Wachstum der Fehlstelleninseln im Temperaturbereich von 615 K bis 675 K. Ab einer Temperatur von 875 K kann dabei eine Orientierung der Fehlstellenränder in [110]- bzw.  $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung festgestellt werden. Bei einer Temperatur von 925 K wird ein Oberflächenanteil der Fehlstelleninseln von 25 bis 30% erreicht. Dieser ist bei gleichbleibender Heiztemperatur auch bei einer Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks auf  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar konstant, was die Stabilität der Oberfläche unter diesen Bedingungen verdeutlicht. Zudem können Fehlstelleninseln innerhalb von Fehlstelleninseln beobachtet werden, was auf einen Materialabtrag ähnlich einem inversen Multilagenwachstum durch die wiederholte Bildung zweidimensionaler Lochkeime hindeutet.

Auch der Einfluss von Luftexposition auf die Schichten in Verbindung mit einer Temperung im Hoch-

vakuum konnte geklärt werden. Dabei ist eine starke Veränderung der Morphologie der obersten Lagen mit mäanderartigen Fehlstelleninseln festzustellen, welche durch die Kontamination der Probe mit Adsorbaten bedingt ist. Obwohl die Probe auf 825 K bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar geheizt wurde, kann nach dem Einsetzen der thermischen Desorption und der Ausrichtung der Fehlstelleninseln in  $[110]$ - und  $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung nicht die charakteristische  $c(2 \times 2)$ -Struktur atomar aufgelöst werden.

Mittels STS konnte die elektronische Struktur nahe des Fermi-Niveaus charakterisiert und den O 2p- und Ru 4d-Zuständen zugeordnet werden. Dabei ergibt sich eine gute elektrische Leitfähigkeit für die Schichten. Auf der unbesetzten Seite liegt ein prägnanter Ru 4d  $e_g$ -Zustand bei 2,5 bis 3,0 eV vor, der in Abhängigkeit von der Vergrößerung der Fehlstelleninseln durch thermische Desorption energetisch verschoben ist. Auch bei der ersten Feldemissionsresonanz ist diese Verschiebung vorhanden, wodurch sich Werte von 4,5 bis 5,2 eV ergeben. Für die besetzten Niveaus können O 2p- und Ru 4d  $t_{2g}$ -Zustände unterschieden werden, wobei sich verschiedene Spektren für die freien Terrassenbereiche und die  $c(2 \times 2)$ -Struktur ergeben. Nahe des Fermi-Niveaus wurden Ru 4d  $t_{2g}$ -Zustände bei -0,4 eV, -0,2 eV, +0,2 eV und +0,5 eV gefunden. Im Bereich  $\pm 0,2$  eV um  $E_F$  tritt eine deutliche Verringerung der differentiellen Leitfähigkeit auf. Ausgehend von den durchgeführten Messungen kann somit die Bildung einer Bandlücke kleiner als 100 mV nicht ausgeschlossen werden.

Mit Hilfe dieser Untersuchungen ist es möglich, Aussagen über die Terminierung der Schichten zu treffen. Es zeigt sich, dass ausgehend von einer einheitlichen SrO-Terminierung nach der Präparation der Proben durch thermische Desorption von  $\text{RuO}_x$  die Ausbildung Sr-reicher Phasen der Ruddlesden-Popper-Folge begünstigt wird, was im vorliegenden Fall zur Bildung von  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  führt. Dabei bleibt offen, ob sich nur an der Grenzfläche zum Vakuum eine Doppellage SrO ausbildet oder ob durch Verschiebungen der Struktur die Doppellage in tieferen Schichten auftritt.

Die erhaltenen Resultate tragen zum grundlegenden Verständnis des Systems  $\text{SrRuO}_3$  auf  $\text{SrTiO}_3(001)$  bei. Insbesondere die Veränderung der Schicht bei Heiztemperaturen im Bereich von 575 K bis zu 925 K und der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks wurden detailliert untersucht.

In weiteren Untersuchungen wurden ultradünne  $\text{BaTiO}_3$ -Schichten von nur wenigen Atomlagen Dicke auf Pt(111) mittels Magnetronspütern präpariert und hinsichtlich ihrer Topographie und elektronischen Eigenschaften charakterisiert. Dabei interessierte insbesondere das Wiederbenetzungsverhalten des  $\text{BaTiO}_3$ -Materials aus kompakten  $\text{BaTiO}_3$ -Inseln bei erhöhten Temperaturen.

Nach dem Transfer der Probe und einem Heizen auf 1070 K im UHV wurden neben sechseckigen  $\text{BaTiO}_3(111)$ -Inseln mit einem Moiré zwei verschieden strukturierte ungeordnete Wiederbenetzungsbereiche gefunden (Kapitel 5.1). Durch eine detaillierte Untersuchung der elektronischen Zustandsdichten mittels  $dI/dU$ -Karten und STS können für alle drei Bereiche eine gute elektrische Leitfähigkeit und charakteristische Spektren bestimmt werden. Während sich zwischen einem der ungeordneten Bereiche und den  $\text{BaTiO}_3(111)$ -Inseln nur leichte Abweichungen in der elektronischen Struktur ergeben, sind für den zweiten ungeordneten Bereich deutliche Unterschiede festzustellen. Die sehr geringe Austrittsarbeit dieses zweiten Bereichs von ca. 2,5 eV deutet auf die Ausbildung von BaO hin. Für die

BaTiO<sub>3</sub>(111)-Inseln und den ersten ungeordneten Bereich liegt die Austrittsarbeit bei ca. 4,7 eV bzw. 4,4 eV.

Die Moiré-Struktur der hexagonalen BaTiO<sub>3</sub>(111)-Inseln wurde detailliert mit hochauflösenden STM-Messungen sowie dl/dU-Karten untersucht. Es kann eine starke Spannungsabhängigkeit des Moiré-Kontrastes nachgewiesen werden, sodass sich die Moiré-Strukturen je nach Tunnelspannung als Vertiefungen oder Erhöhungen zeigen. Die Periodenlängen liegen im Bereich von 1,3 nm bis 3,6 nm und sind unabhängig von den Tunnelparametern. Dies zeigt, dass die BaTiO<sub>3</sub>(111)-Inseln trotz der geringen Schichtdicke nicht den Pt-Gitterparameter annehmen, sondern nahezu unverzerrt aufwachsen. Die Orientierung der Inseln erfolgt entlang der [011]-Richtung des Pt(111)-Substrates, wobei sich allerdings bei der Rotation der einzelnen Inseln Abweichungen von bis zu 10° ergeben. Diese leichte Varianz in der Rotation führt zu den unterschiedlichen Periodenlängen.

Bei einer weiteren Probe gelang es erstmalig, eine bisher noch nicht hinreichend identifizierte langreichweitig geordnete Wiederbenetzungsphase darzustellen und zu analysieren (Kapitel 5.2). Durch atomar aufgelöste STM-Aufnahmen kann diese als Archimedische Parkettierung mit (3<sup>2</sup>.4.3.4)-Struktur erkannt werden. Die Rekonstruktion zeigt ein Moiré mit einer Periode von 2,8 nm. Weiterführende Untersuchungen mittels SPA-LEED und eine LEED-Simulation ermöglichen eine detaillierte Strukturanalyse, woraus sich die Bestimmung der Gitterparameter in Bezug zum Pt(111)-Substrat ergibt. Man erhält die Epitaxiematrix  $\begin{pmatrix} 27 & 10 \\ 3 & 20 \end{pmatrix}$ , welche eine leichte Verzerrung der (3<sup>2</sup>.4.3.4)-Struktur auf dem Pt(111) beschreibt. Die Gitterkonstanten der Einheitszelle  $a=6,55 \text{ \AA}$  und  $b=5,18 \text{ \AA}$  schließen einen Winkel von 90,52° ein. Durch eine Simulation im Ortsraum lassen sich diese Verzerrungen mitsamt der beobachteten Moiré-Struktur der Rekonstruktion komplett nachvollziehen.

Die hochpräzise Charakterisierung der Struktur wird durch spektroskopische Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften vervollständigt. Aus diesen Daten ergibt sich eine gute elektrische Leitfähigkeit der Schicht, was auf das Vorhandensein von Ti<sup>3+</sup>-O-Leerstellenkomplexen hindeutet. Anhand von besetzten Zuständen bei -1,96 eV und -2,42 eV können diese nachgewiesen werden. Auf der unbesetzten Seite sind drei prägnante Maxima sowie mögliche weitere Zustände vorhanden, wobei nicht abschließend geklärt werden kann, ob die erste Feldemissionsresonanz bei 3,5 eV oder 5,14 eV auftritt. Im Bereich des Fermi-Niveaus kann eine starke Ähnlichkeit zwischen den BaTiO<sub>3</sub>(111)-Inseln und der (3<sup>2</sup>.4.3.4)-Struktur nachgewiesen werden. Die detaillierte Bestimmung der elektronischen Zustände lässt sich als eindeutiger Fingerabdruck zur spektroskopischen Identifizierung der (3<sup>2</sup>.4.3.4)-Struktur nutzen.

Die gefundene (3<sup>2</sup>.4.3.4)-Struktur kann als Approximant der quasikristallinen BaTiO<sub>3</sub>-Schicht auf Pt(111) eingeordnet werden, was tiefere Einblicke in die Mechanismen der Ausbildung aperiodischer Schichtstrukturen erlauben dürfte.



# Literaturverzeichnis

- [1] R. FEYNMAN: There's plenty of room at the bottom. *Engineering and Science* 23(5), 22–36 (1960) 9
- [2] N. TANIGUCHI: On the basic concept of 'nanotechnology'. *Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering* pp. 18–23 (1974) 9
- [3] G. BINNIG, H. ROHRER, C. GERBER and E. WEIBEL: Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.* 49(1), 57–61 (1982) 9, 13, 19
- [4] H. SCHMID: Multi-ferroic magnetoelectrics. *Ferroelectrics* 162(1), 317–338 (1994) 10
- [5] W. EERENSTEIN, N. D. MATHUR and J. F. SCOTT: Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature* 442(7104), 759–765 (2006) 10
- [6] M. FIEBIG: Revival of the magnetoelectric effect. *Journal of Physics D: Applied Physics* 38(8), R123–R152 (2005) 10
- [7] N. A. SPALDIN and M. FIEBIG: The renaissance of magnetoelectric multiferroics. *Science* 309(5733), 391–392 (2005) 10
- [8] T. LOTTERMOSER, T. LONKAI, U. AMANN, D. HOHLWEIN, J. IHRINGER and M. FIEBIG: Magnetic phase control by an electric field. *Nature* 430(6999), 541–544 (2004) 10
- [9] R. RAMESH and D. G. SCHLOM: Whither oxide electronics? *MRS Bulletin* 33(11), 1006–1014 (2008) 10
- [10] SONDERFORSCHUNGSBEREICH 762 ZUR FUNKTIONALITÄT OXIDISCHER GRENZFLÄCHEN: <http://www.physik.uni-halle.de/sfb762/forschungsprogramm/> 10
- [11] R. COHEN: Nanocapacitors: Undead layers breathe new life. *Nature Materials* 8(5), 366–368 (2009) 10
- [12] J. JUNQUERA and P. GHOSEZ: Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films. *Nature* 422(6931), 506–509 (2003) 10, 37
- [13] C. B. EOM, R. B. VAN DOVER, J. M. PHILLIPS, D. J. WERDER, J. H. MARSHALL, C. H. CHEN, R. J. CAVA, R. M. FLEMING and D. K. FORK: Fabrication and properties of epitaxial ferroelectric heterostructures with (SrRuO<sub>3</sub>) isotropic metallic oxide electrodes. *Applied Physics Letters* 63(18), 2570–2572 (1993) 10

- [14] L. MIEVILLE, D. WORLEDGE, T. H. GEBALLE, R. CONTRERAS and K. CHAR: Transport across conducting ferromagnetic oxide/metal interfaces. *Applied Physics Letters* 73(12), 1736–1738 (1998) 30, 37
- [15] H. N. LEE, D. HESSE, N. ZAKHAROV and U. GÖSELE: Ferroelectric  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  films of uniform a-axis orientation on silicon substrates. *Science* 296(5575), 2006–2009 (2002) 10, 37
- [16] M. VERISSIMO-ALVES, P. GARCÍA-FERNÁNDEZ, D. I. BILC, P. GHOSEZ and J. JUNQUERA: Highly confined spin-polarized two-dimensional electron gas in  $\text{SrTiO}_3/\text{SrRuO}_3$  superlattices. *Phys. Rev. Lett.* 108, 107003 (2012) 10
- [17] J. M. RONDINELLI, M. STENGEL and N. A. SPALDIN: Carrier-mediated magnetoelectricity in complex oxide heterostructures. *Nature Nanotechnology* 3(1), 46–50 (2008) 10, 37
- [18] G. KOSTER, L. KLEIN, W. SIEMONS, G. RIJNDERS, J. S. DODGE, C.-B. EOM, D. H. A. BLANK and M. R. BEASLEY: Structure, physical properties, and applications of  $\text{SrRuO}_3$  thin films. *Rev. Mod. Phys.* 84(1), 253–298 (2012) 10, 37, 69
- [19] M. STENGEL, D. VANDERBILT and N. A. SPALDIN: Enhancement of ferroelectricity at metal-oxide interfaces. *Nature Materials* 8(5), 392–397 (2009) 11
- [20] L. BOCHER, A. GLOTER, A. CRASSOUS, V. GARCIA, K. MARCH, A. ZOBELLI, S. VALENCIA, S. ENOUZ-VEDRENNE, X. MOYA, N. D. MATHUR, C. DERANLOT, S. FUSIL, K. BOUZEHOANE, M. BIBES, A. BARTHÉLÉMY, C. COLLIEX and O. STÉPHAN: Atomic and electronic structure of the  $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}$  interface in multiferroic tunnel junctions. *Nano Letters* 12(1), 376–382 (2012) 11
- [21] H. LU, D. J. KIM, C.-W. BARK, S. RYU, C. B. EOM, E. Y. TSYMBAL and A. GRUVERMAN: Mechanically-induced resistive switching in ferroelectric tunnel junctions. *Nano Letters* 12(12), 6289–6292 (2012) 11
- [22] S. FÖRSTER, K. MEINEL, R. HAMMER, M. TRAUTMANN and W. WIDDRA: Quasicrystalline structure formation in a classical crystalline thin-film system. *Nature* 502(7470), 215–218 (2013) 11, 75, 87, 93
- [23] J. G. SIMMONS: Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film. *Journal of Applied Physics* 34(6), 1793–1803 (1963) 15
- [24] C. BAI: Scanning Tunneling Microscopy and Its Applications (Springer-Verlag, 2000) 15
- [25] K. OURA, V. LIFSHITS, A. SARANIN, A. ZOTOV and M. KATAYAMA: Surface Science (Springer-Verlag, 2003) 15
- [26] J. BARDEEN: Tunnelling from a many-particle point of view. *Phys. Rev. Lett.* 6(2), 57–59 (1961) 15

- [27] J. TERSOFF and D. R. HAMANN: Theory and application for the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.* 50(25), 1998–2001 (1983) 16
- [28] J. TERSOFF and D. R. HAMANN: Theory of the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B* 31(2), 805–813 (1985) 16
- [29] S. OHNISHI and M. TSUKADA: Molecular orbital theory for the scanning tunneling microscopy. *Solid State Communications* 71(5), 391–394 (1989) 17
- [30] C. CHEN: Introduction to Scanning Tunneling Microscopy (Oxford University Press, 1993) 17, 18
- [31] E. LOUIS, F. FLORES and P. M. ECHENIQUE: Theory of scanning tunneling spectroscopy. *Radiation Effects and Defects In Solids* 109(1-4), 309–323 (1989) 18
- [32] A. SELLONI, P. CARNEVALI, E. TOSATTI and C. D. CHEN: Voltage-dependent scanning-tunneling microscopy of a crystal surface: Graphite. *Phys. Rev. B* 31(4), 2602–2605 (1985) 19
- [33] J. A. STROSCIO, R. M. FEENSTRA and A. P. FEIN: Electronic structure of the Si(111)2 x 1 surface by Scanning-Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* 57(20), 2579–2582 (1986) 19
- [34] R. FEENSTRA, J. STROSCIO and A. FEIN: Tunneling spectroscopy of the Si(111)2 x 1 surface. *Surface Science* 181(1-2), 295 – 306 (1987) 19
- [35] N. D. LANG: Spectroscopy of single atoms in the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B* 34(8), 5947–5950 (1986) 20
- [36] R. FEENSTRA: Scanning tunneling spectroscopy. *Surface Science* 299-300, 965 – 979 (1994) 20
- [37] J. H. COOMBS and J. K. GIMZEWSKI: Fine structure in field emission resonances at surfaces. *Journal of Microscopy* 152(3), 841–851 (1988) 20
- [38] J. A. KUBBY and W. J. GREENE: Particle in a variable-size box: The influence of the tip in thin-film electron interferometry. *Phys. Rev. B* 48(15), 11249–11255 (1993) 20, 64
- [39] K. GUNDLACH: Zur Berechnung des Tunnelstroms durch eine trapezförmige Potentialstufe. *Solid-State Electronics* 9(10), 949–957 (1966) 20
- [40] R. S. BECKER, J. A. GOLOVCHENKO and B. S. SWARTZENTRUBER: Electron interferometry at crystal surfaces. *Phys. Rev. Lett.* 55(9), 987–990 (1985) 20
- [41] G. BINNIG, K. H. FRANK, H. FUCHS, N. GARCIA, B. REIHL, H. ROHRER, F. SALVAN and A. R. WILLIAMS: Tunneling spectroscopy and inverse photoemission: Image and field states. *Phys. Rev. Lett.* 55(9), 991–994 (1985) 20

- [42] R. H. FOWLER and L. NORDHEIM: Electron emission in intense electric fields. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 119(781), 173–181 (1928) 20
- [43] M. HENZLER and W. GÖPEL: *Oberflächenphysik des Festkörpers* (Teubner, Stuttgart, 1994) 21
- [44] M. A. ISLAM, J. M. RONDINELLI and J. E. SPANIER: Normal mode determination of perovskite crystal structures with octahedral rotations: theory and applications. *Journal of Physics: Condensed Matter* 25(17), 175902 (2013) 22
- [45] I. VREJOIU, M. ALEXE, D. HESSE and U. GÖSELE: Functional perovskites - from epitaxial films to nanostructured arrays. *Advanced Functional Materials* 18(24), 3892–3906 (2008) 22
- [46] G. KOSTER, B. L. KROPMAN, G. J. H. M. RIJNDERS, D. H. A. BLANK and H. ROGALLA: Quasi-ideal strontium titanate crystal surfaces through formation of strontium hydroxide. *Applied Physics Letters* 73(20), 2920–2922 (1998) 23
- [47] M. KAWASAKI, A. OHTOMO, T. ARAKANE, K. TAKAHASHI, M. YOSHIMOTO and H. KOINUMA: Atomic control of SrTiO<sub>3</sub> surface for perfect epitaxy of perovskite oxides. *Applied Surface Science* 107, 102–106 (1996) 23
- [48] L. RIMAI and G. A. DEMARS: Electron paramagnetic resonance of trivalent gadolinium ions in strontium and barium titanates. *Phys. Rev.* 127(3), 702–710 (1962) 23
- [49] K. A. MÜLLER: Paramagnetische Resonanz von Fe<sup>3+</sup> in SrTiO<sub>3</sub> Einkristallen. *Helvetica Physica Acta* 31(3), 173–204 (1958) 23
- [50] J. H. HAENI, P. IRVIN, W. CHANG, R. UECKER, P. REICHE, Y. L. LI, S. CHOUDHURY, W. TIAN, M. E. HAWLEY, B. CRAIGO, A. K. TAGANTSEV, X. Q. PAN, S. K. STREIFFER, L. Q. CHEN, S. W. KIRCHHOEFER, J. LEVY and D. G. SCHLOM: Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO<sub>3</sub>. *Nature* 430(7001), 758–761 (2004) 23
- [51] C. S. KOONCE, M. L. COHEN, J. F. SCHOOLEY, W. R. HOSLER and E. R. PFEIFFER: Superconducting transition temperatures of semiconducting SrTiO<sub>3</sub>. *Phys. Rev.* 163(2), 380–390 (1967) 23
- [52] K. VAN BENTHEM, C. ELSÄSSER and R. H. FRENCH: Bulk electronic structure of SrTiO<sub>3</sub>: Experiment and theory. *Journal of Applied Physics* 90(12), 6156–6164 (2001) 23
- [53] D. A. BONNELL: Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of oxide surfaces. *Progress in Surface Science* 57(3), 187–252 (1998) 23
- [54] O. FURSENKO, J. BAUER, G. LUPINA, P. DUDEK, M. LUKOSIUS, C. WENGER and P. ZAUMSEIL: Optical properties and band gap characterization of high dielectric constant oxides. *Thin Solid Films* 520(14), 4532–4535 (2012) 23



- [55] M. R. CASTELL: Nanostructures on the SrTiO<sub>3</sub>(001) surface studied by STM. *Surface Science* 516(1-2), 33–42 (2002) 24
- [56] M. R. CASTELL: Scanning tunneling microscopy of reconstructions on the SrTiO<sub>3</sub> (001) surface. *Surface Science* 505, 1–13 (2002) 24
- [57] T. TOMIO, H. MIKI, H. TABATA, T. KAWAI and S. KAWAI: Control of electrical conductivity in laser deposited SrTiO<sub>3</sub> thin films with Nb doping. *Journal of Applied Physics* 76(10), 5886–5890 (1994) 24
- [58] J. KARCEWSKI, B. RIEGEL, M. GAZDA, P. JASINSKI and B. KUSZ: Electrical and structural properties of Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> ceramics. *Journal of Electroceramics* 24(4), 326–330 (2010) 24
- [59] M. S. J. MARSHALL, D. T. NEWELL, D. J. PAYNE, R. G. EGDELL and M. R. CASTELL: Atomic and electronic surface structures of dopants in oxides: STM and XPS of Nb- and La-doped SrTiO<sub>3</sub>(001). *Phys. Rev. B* 83, 035410 (2011) 24
- [60] S. FÖRSTER: Wachstum und Struktur ultradünner, epitaktischer BaTiO<sub>3</sub>-Schichten auf Platin-Substraten. Ph.D. thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2011) 25, 36, 77, 82, 83, 87, 94
- [61] E. FUCHS and 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) 25
- [62] R. E. COHEN: Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. *Nature* 358(6382), 136–138 (1992) 25
- [63] S. H. WEMPLE: Polarization fluctuations and the optical-absorption edge in BaTiO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B* 2(7), 2679–2689 (1970) 25, 79
- [64] D. BÄUERLE, W. BRAUN, V. SAILE, G. SPRÜSSEL and 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) 25, 79
- [65] M. DAWBER, K. M. RABE and J. F. SCOTT: Physics of thin-film ferroelectric oxides. *Rev. Mod. Phys.* 77, 1083–1130 (2005) 25
- [66] C. HAGENDORF: Oberflächenphysikalische Untersuchungen an ein- und polykristallinem BaTiO<sub>3</sub> Morphologie, atomare und elektronische Struktur. Ph.D. thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2000) 25, 82, 98
- [67] J. GONIAKOWSKI, F. FINOCCHI and C. NOGUERA: Polarity of oxide surfaces and nanostructures. *Reports on Progress in Physics* 71(1), 016501 (2008) 26
- [68] A. REČNIK, J. BRULEY, W. MADER, D. KOLAR and M. RÜHLE: Structural and spectro-

- copic investigation of (111) twins in barium titanate. *Philosophical Magazine Part B* 70(5), 1021–1034 (1994) 26
- [69] V. E. HENRICH, G. DRESSELHAUS and H. J. ZEIGER: Surface defects and the electronic structure of SrTiO<sub>3</sub> surfaces. *Phys. Rev. B* 17(12), 4908–4921 (1978) 26, 81
- [70] A. POJANI, F. FINOCCHI and C. NOGUERA: Polarity on the SrTiO<sub>3</sub> (111) and (110) surfaces. *Surface Science* 442(2), 179–198 (1999) 26
- [71] A. CALLAGHAN, C. W. MOELLER and R. WARD: Magnetic interactions in ternary ruthenium oxides. *Inorganic Chemistry* 5(9), 1572–1576 (1966) 26, 37
- [72] G. CAO, S. MCCALL, M. SHEPARD, J. E. CROW and R. P. GUERTIN: Thermal, magnetic, and transport properties of single-crystal Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>RuO<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 1.0). *Physical Review B* 56(1), 321–329 (1997) 26
- [73] B. J. KENNEDY and B. A. HUNTER: High-temperature phases of SrRuO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B* 58(2), 653–658 (1998) 26
- [74] J. J. RANDALL and R. WARD: The preparation of some ternary oxides of the platinum metals. *Journal of the American Chemical Society* 81(11), 2629–2631 (1959) 26, 37
- [75] J. CHOI, C. B. EOM, G. RIJNDERS, H. ROGALLA and D. H. A. BLANK: Growth mode transition from layer by layer to step flow during the growth of heteroepitaxial SrRuO<sub>3</sub> on (001) SrTiO<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters* 79(10), 1447–1449 (2001) 27, 35, 70, 71
- [76] H. N. LEE, H. M. CHRISTEN, M. F. CHISHOLM, C. M. ROULEAU and D. H. LOWNDES: Thermal stability of epitaxial SrRuO<sub>3</sub> films as a function of oxygen pressure. *Applied Physics Letters* 84(20), 4107–4109 (2004) 43, 44, 47, 49, 61
- [77] J. SHIN, S. KALININ, H. LEE, H. CHRISTEN, R. MOORE, E. PLUMMER and A. BADDORF: Surface stability of epitaxial SrRuO<sub>3</sub> films. *Surface Science* 581(2-3), 118–132 (2005) 44, 47, 49, 52, 58, 62, 63, 71, 72
- [78] A. TSELEV, P. GANESH, L. QIAO, W. SIEMONS, Z. GAI, M. D. BIEGALSKI, A. P. BADDORF and S. V. KALININ: Oxygen control of atomic structure and physical properties of SrRuO<sub>3</sub> surfaces. *ACS Nano* 7(5), 4403–4413 (2013) 27, 53, 54, 55, 56, 57, 73
- [79] G. RIJNDERS, D. H. A. BLANK, J. CHOI and C.-B. EOM: Enhanced surface diffusion through termination conversion during epitaxial SrRuO<sub>3</sub> growth. *Applied Physics Letters* 84(4), 505–507 (2004) 27, 35, 66, 70, 71
- [80] C. W. JONES, P. D. BATTLE, P. LIGHTFOOT and W. T. A. HARRISON: The structure of SrRuO<sub>3</sub> by time-of-flight neutron powder diffraction. *Acta Crystallographica Section C* 45(3), 365–367 (1989) 28
- [81] Q. GAN, R. A. RAO, C. B. EOM, L. WU and F. TSUI: Lattice distortion and uniaxial

magnetic anisotropy in single domain epitaxial (110) films of SrRuO<sub>3</sub>. *Journal of Applied Physics* 85(8), 5297–5299 (1999) 28, 39

- [82] R. ASO, D. KAN, Y. SHIMAKAWA and H. KURATA: Atomic level observation of octahedral distortions at the perovskite oxide heterointerface. *Scientific Reports* 3, 2214 (2013)
- [83] J. M. RONDINELLI and N. A. SPALDIN: Structure and properties of functional oxide thin films: Insights from electronic-structure calculations. *Advanced Materials* 23(30), 3363–3381 (2011) 28, 53
- [84] S. H. CHANG, Y. J. CHANG, S. Y. JANG, D. W. JEONG, C. U. JUNG, Y.-J. KIM, J.-S. CHUNG and T. W. NOH: Thickness-dependent structural phase transition of strained SrRuO<sub>3</sub> ultrathin films: The role of octahedral tilt. *Phys. Rev. B* 84, 104101 (2011) 28
- [85] H. KOBAYASHI, M. NAGATA, R. KANNO and Y. KAWAMOTO: Structural characterization of the orthorhombic perovskites: [ARuO<sub>3</sub> (A = Ca, Sr, La, Pr)]. *Materials Research Bulletin* 29(12), 1271–1280 (1994) 28, 53
- [86] J. M. RONDINELLI, N. M. CAFFREY, S. SANVITO and N. A. SPALDIN: Electronic properties of bulk and thin film SrRuO<sub>3</sub>: Search for the metal-insulator transition. *Phys. Rev. B* 78, 155107 (2008) 28, 29, 68, 69
- [87] J. C. JIANG, X. Q. PAN and C. L. CHEN: Microstructure of epitaxial SrRuO<sub>3</sub> thin films on (001) SrTiO<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters* 72(8), 909–911 (1998) 29, 40
- [88] J. C. JIANG, W. TIAN, X. Q. PAN, Q. GAN and C. B. EOM: Domain structure of epitaxial SrRuO<sub>3</sub> thin films on miscut (001) SrTiO<sub>3</sub> substrates. *Applied Physics Letters* 72(23), 2963–2965 (1998) 29, 39, 40
- [89] M. ZIESE, I. VREJOIU and D. HESSE: Structural symmetry and magnetocrystalline anisotropy of SrRuO<sub>3</sub> films on SrTiO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B* 81, 184418 (2010) 29, 40
- [90] J. S. LEE, Y. S. LEE, T. W. NOH, K. CHAR, J. PARK, S.-J. OH, J.-H. PARK, C. B. EOM, T. TAKEDA and R. KANNO: Optical investigation of the electronic structures of Y<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CaRuO<sub>3</sub>, SrRuO<sub>3</sub>, and Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Phys. Rev. B* 64, 245107 (2001) 29, 66
- [91] M. TAN, X. TAO and J. HE: First-principles study on the electronic and magnetic properties of perovskite ruthenate SrRuO<sub>3</sub>. *Physica B: Condensed Matter* 307(1-4), 22–27 (2001)
- [92] C. ETZ, I. V. MAZNICHENKO, D. BÖTTCHER, J. HENK, A. N. YARESKO, W. HERGERT, I. I. MAZIN, I. MERTIG and A. ERNST: Indications of weak electronic correlations in SrRuO<sub>3</sub> from first-principles calculations. *Phys. Rev. B* 86, 064441 (2012) 29
- [93] K. FUJIOKA, J. OKAMOTO, T. MIZOKAWA, A. FUJIMORI, I. HASE, M. ABBATE, H. J. LIN, C. T. CHEN, Y. TAKEDA and M. TAKANO: Electronic structure of SrRuO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B* 56(11), 6380–6383 (1997) 29, 68, 69

- [94] P. B. ALLEN, H. BERGER, O. CHAUVET, L. FORRO, T. JARLBORG, A. JUNOD, B. REVAZ and G. SANTI: Transport properties, thermodynamic properties, and electronic structure of SrRuO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B* 53(8), 4393–4398 (1996) 29, 30
- [95] G. SANTI and T. JARLBORG: Calculation of the electronic structure and the magnetic properties of SrRuO<sub>3</sub> and CaRuO<sub>3</sub>. *Journal of Physics: Condensed Matter* 9(44), 9563–9584 (1997) 29
- [96] D. J. SINGH: Electronic and magnetic properties of the 4d itinerant ferromagnet SrRuO<sub>3</sub>. *Journal of Applied Physics* 79(8), 4818–4820 (1996) 29
- [97] M. R. CHOI, W. JO, Y. S. OH, K. H. KIIN, Y. M. KANG, S. I. YOO, S. H. MOON, H. S. HA and S. S. OH: Structural and electrical properties of SrRuO<sub>3</sub> thin films for buffer layers of coated conductors. *Physica C - Superconductivity and Its Applications* 463-465, 584–588 (2007) 30
- [98] Z. SEFRIQUI, M. L. DE LA TORRE, D. ARIAS, M. NAVACERRADA, M. VARELA, M. LUCÍA, J. SANTAMARÍA and F. SÁNCHEZ-QUESADA: Disorder and damage effects in SrRuO<sub>3</sub> thin films. *Physica B: Condensed Matter* 259-261, 938–939 (1999) 30
- [99] W. SIEMONS, G. KOSTER, A. VAILIONIS, H. YAMAMOTO, D. H. A. BLANK and M. R. BEASLEY: Dependence of the electronic structure of SrRuO<sub>3</sub> and its degree of correlation on cation off-stoichiometry. *Physical Review B* 76(7), 075126 (2007)
- [100] P. T. BARTON, R. SESHADRI and M. J. ROSSEINSKY: Electrical and magnetic properties of the complete solid solution series between SrRuO<sub>3</sub> and LaRhO<sub>3</sub>: Filling t<sub>2g</sub> versus tilting. *Physical Review B* 83(6), 064417 (2011) 30
- [101] H. A. JAHN and E. TELLER: Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences* 161(905), 220–235 (1937) 30
- [102] H. A. JAHN: Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. II. Spin degeneracy. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences* 164(916), 117–131 (1938) 30
- [103] H. S. LU and S. JUA: Evolution of itinerant ferromagnetism in Sr<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>RuO<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 1): Interplay between Jahn-Teller distortion and A-site disorder. *Applied Physics Letters* 98(12), 122503 (2011) 30
- [104] P. MAHADEVAN, F. ARYASETIWAN, A. JANOTTI and T. SASAKI: Evolution of the electronic structure of a ferromagnetic metal: Case of SrRuO<sub>3</sub>. *Physical Review B* 80(3), 035106 (2009) 30
- [105] D. BADT: Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen zwischen 80K und Raumtemperatur zur Analyse des c(4x2)/(2x1)-Phasenübergangs an Si(100). Ph.D. thesis, Ruhr-Universität Bochum (1994) 31

- [106] S. GROSSER: Wachstum und lokale elektronische Struktur von ultradünnen NiO- und CoO-Schichten auf einer Silberoberfläche. Ph.D. thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2008) 31, 33
- [107] J. T. CHEUNG: Epitaxial growth of  $\text{Hg}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Te}$  by laser-assisted deposition. *Applied Physics Letters* 43(3), 255–257 (1983) 34
- [108] R. K. SINGH and J. NARAYAN: Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: Physics and theoretical model. *Phys. Rev. B* 41(13), 8843–8859 (1990) 34
- [109] I. VREJOIU, G. LE RHUN, L. PINTILIE, D. HESSE, M. ALEXE and U. GÖSELE: Intrinsic ferroelectric properties of strained tetragonal  $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  obtained on layer-by-layer grown, defect-free single-crystalline films. *Advanced Materials* 18(13), 1657–1661 (2006) 34
- [110] A. W. HULL: The measurement of magnetic fields of medium strength by means of a magnetron. *Phys. Rev.* 22, 279–292 (1923) 36, 75
- [111] J. M. LONGO, P. M. RACCAH and J. B. GOODENOUGH: Magnetic properties of  $\text{SrRuO}_3$  and  $\text{CaRuO}_3$ . *Journal of Applied Physics* 39(2), 1327–1328 (1968) 37
- [112] C. H. AHN, R. H. HAMMOND, T. H. GEBALLE, M. R. BEASLEY, J.-M. TRISCONI, M. DECROUX, O. FISCHER, L. ANTOGNAZZA and K. CHAR: Ferroelectric field effect in ultrathin  $\text{SrRuO}_3$  films. *Applied Physics Letters* 70(2), 206–208 (1997) 37
- [113] A. P. MACKENZIE, J. W. REINER, A. W. TYLER, L. M. GALVIN, S. R. JULIAN, M. R. BEASLEY, T. H. GEBALLE and A. KAPITULNIK: Observation of quantum oscillations in the electrical resistivity of  $\text{SrRuO}_3$ . *Phys. Rev. B* 58(20), R13318–R13321 (1998) 37
- [114] C. B. EOM, R. J. CAVA, R. M. FLEMING, J. M. PHILLIPS, R. B. VANDOVER, J. H. MARSHALL, J. W. P. HSU, J. J. KRAJEWSKI and W. F. PECK: Single-crystal epitaxial thin films of the isotropic metallic oxides  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). *Science* 258(5089), 1766–1769 (1992) 37, 60
- [115] N. OKUDA, K. SAITO and H. FUNAKUBO: Low-temperature deposition of  $\text{SrRuO}_3$  thin film prepared by metalorganic chemical vapor deposition. *Japanese Journal of Applied Physics* 39(2R), 572 (2000) 37
- [116] H. FUNAKUBO, T. OIKAWA, N. HIGASHI and K. SAITO: Metal organic chemical vapor deposition growth of epitaxial  $\text{SrRuO}_3$  and  $\text{CaRuO}_3$  thin films with different orientations as the bottom electrode for epitaxial ferroelectric thin film. *Journal of Crystal Growth* 235(1-4), 401–406 (2002)
- [117] S. BIN ANOZ, J. SCHWARZKOPF, R. DIRSYTE, G. WAGNER and R. FORNARI: Effects of post-growth annealing on physical properties of  $\text{SrRuO}_3$  thin film grown by MOCVD. *Physica Status Solidi A-applications and Materials Science* 207(11), 2492–2498 (2010) 37

- [118] X. D. WU, S. R. FOLTYN, R. C. DYE, Y. COULTER and R. E. MUENCHHAUSEN: Properties of epitaxial SrRuO<sub>3</sub> thin films. *Applied Physics Letters* 62(19), 2434–2436 (1993) 37
- [119] C. L. CHEN, Y. CAO, Z. J. HUANG, Q. D. JIANG, Z. ZHANG, Y. Y. SUN, W. N. KANG, L. M. DEZANETI, W. K. CHU and C. W. CHU: Epitaxial SrRuO<sub>3</sub> thin films on (001) SrTiO<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters* 71(8), 1047–1049 (1997)
- [120] A. GUPTA, B. HUSSEY and T. SHAW: Epitaxial growth of thin films of SrTi<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> by pulsed laser deposition. *Materials Research Bulletin* 31(12), 1463–1470 (1996)
- [121] G. J. RIJNDERS, G. KOSTER, D. H. BLANK and H. ROGALLA: In-situ monitoring during pulsed laser deposition of complex oxides using reflection high energy electron diffraction under high oxygen pressure. *Applied Physics Letters* 70(14), 1888–1890 (1997) 37
- [122] L. W. MARTIN, Y.-H. CHU, Q. ZHAN, R. RAMESH, S.-J. HAN, S. X. WANG, M. WARUSAWITHANA and D. G. SCHLOM: Room temperature exchange bias and spin valves based on BiFeO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>/Si (001) heterostructures. *Applied Physics Letters* 91(17), 172513 (2007) 37
- [123] J. SHIN, S. KALININ, H. LEE, H. CHRISTEN, R. MOORE, E. PLUMMER and A. BADDORF: Surface stability of epitaxial SrRuO<sub>3</sub> thin films in vacuum. *Journal of Materials Research* 19(12), 3447–3450 (2004) 38, 47, 52, 58, 61
- [124] J. SHIN, A. Y. BORISEVICH, V. MEUNIER, J. ZHOU, E. W. PLUMMER, S. V. KALININ and A. P. BADDORF: Oxygen-induced surface reconstruction of SrRuO<sub>3</sub> and its effect on the BaTiO<sub>3</sub> interface. *ACS Nano* 4(7), 4190–4196 (2010) 39
- [125] D. E. SHAI, C. ADAMO, D. W. SHEN, C. M. BROOKS, J. W. HARTER, E. J. MONKMAN, B. BURGANOVA, D. G. SCHLOM and K. M. SHEN: Quasiparticle mass enhancement and temperature dependence of the electronic structure of ferromagnetic SrRuO<sub>3</sub> thin films. *Phys. Rev. Lett.* 110, 087004 (2013) 39
- [126] W. HONG, H. N. LEE, M. YOON, H. M. CHRISTEN, D. H. LOWNDES, Z. SUO and Z. ZHANG: Persistent step-flow growth of strained films on vicinal substrates. *Phys. Rev. Lett.* 95, 095501 (2005) 40
- [127] K. MEINEL, M. KLAUA and H. BETHGE: The influence of the substrate microtopography on the growth of thin films studied for the Au-Ag system by TEM and AES. *Journal of Crystal Growth* 89(4), 447–458 (1988) 43
- [128] H. BETHGE and K. KELLER: Evaporation rate of NaCl in a vacuum. *Journal of Crystal Growth* 23(2), 105–112 (1974) 43
- [129] D. TOYOTA, I. OHKUBO, H. KUMIGASHIRA, M. OSHIMA, T. OHNISHI, M. LIPPMAA, M. TAKIZAWA, A. FUJIMORI, K. ONO, M. KAWASAKI and H. KOINUMA: Thickness-dependent electronic structure of ultrathin SrRuO<sub>3</sub> films studied by in situ photoemission spectroscopy. *Applied Physics Letters* 87(16), 162508 (2005) 47, 68

- [130] K. SZOT and W. SPEIER: Surfaces of reduced and oxidized SrTiO<sub>3</sub> from atomic force microscopy. *Phys. Rev. B* 60(8), 5909–5926 (1999) 61, 72
- [131] M. TAKIZAWA, D. TOYOTA, H. WADATI, A. CHIKAMATSU, H. KUMIGASHIRA, A. FUJIMORI, M. OSHIMA, Z. FANG, M. LIPPMAA, M. KAWASAKI and H. KOINUMA: Manifestation of correlation effects in the photoemission spectra of Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>RuO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B* 72, 060404 (2005) 65, 66, 67, 68, 69
- [132] J. PARK, S.-J. OH, J.-H. PARK, D. M. KIM and C.-B. EOM: Electronic structure of epitaxial (Sr,Ca)RuO<sub>3</sub> films studied by photoemission and x-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B* 69, 085108 (2004) 65
- [133] J. OKAMOTO, T. MIZOKAWA, A. FUJIMORI, I. HASE, M. NOHARA, H. TAKAGI, Y. TAKEDA and M. TAKANO: Correlation effects in the electronic structure of SrRuO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B* 60(4), 2281–2285 (1999) 66, 68, 69
- [134] M. R. RAO, V. SATHE, D. SORNADURAI, B. PANIGRAHI and T. SHRIPATHI: Electronic structure of {ARuO<sub>3</sub>} (A=Ca, Sr and Ba) compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 62(4), 797–806 (2001) 67, 68, 69
- [135] M. ABBATE, J. GUEVARA, S. CUFFINI, Y. MASCARENHAS and E. MORIKAWA: Electronic structure and metal-insulator transition in SrTi<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>3</sub>. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems* 25(2), 203–208 (2002) 66, 68, 69
- [136] P. A. COX, R. G. EGDELL, J. B. GOODENOUGH, A. HAMNETT and C. C. NAISH: The metal-to-semiconductor transition in ternary ruthenium (IV) oxides: a study by electron spectroscopy. *Journal of Physics C: Solid State Physics* 16(32), 6221–6239 (1983) 66, 67, 69
- [137] S. GREBINSKIJ, S. MASYS, S. MICKEVICIUS, V. LISAIKAS and V. JONASKAS: Ab initio and photoemission study of correlation effects in SrRuO<sub>3</sub> thin films. *Phys. Rev. B* 87, 035106 (2013) 68, 69
- [138] H. SUDEROW, V. CRESPO, I. GUILLAMON, S. VIEIRA, F. SERVANT, P. LEJAY, J. P. BRISON and J. FLOUQUET: A nodeless superconducting gap in Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> from tunneling spectroscopy. *New Journal of Physics* 11(9), 093004 (2009) 69
- [139] R. A. RAO, Q. GAN and 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) 70
- [140] W. BENSCH, H. W. SCHMALLE and A. RELLER: Structure and thermochemical reactivity of CaRuO<sub>3</sub> and SrRuO<sub>3</sub>. *Solid State Ionics* 43, 171–177 (1990) 71
- [141] C. MALLIKA and O. SREEDHARAN: Potentiometric determination of the thermodynamic stability of SrO-RuO<sub>2</sub> system. *Journal of Alloys and Compounds* 191(2), 219–222 (1993) 71
- [142] R. MATZDORF, Z. FANG, ISMAIL, J. ZHANG, T. KIMURA, Y. TOKURA, K. TERAKURA

and E. W. PLUMMER: Ferromagnetism stabilized by lattice distortion at the surface of the p-wave superconductor  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ . *Science* 289(5480), 746–748 (2000) 72

- [143] Y. OKADA, D. WALKUP, H. LIN, C. DHITAL, T.-R. CHANG, S. KHADKA, W. ZHOU, H.-T. JENG, M. PARANJAPE, A. BANSIL, Z. WANG, S. D. WILSON and V. MADHAVAN: Imaging the evolution of metallic states in a correlated iridate. *Nature Materials* 12(8), 707–713 (2013) 72
- [144] C. HAGENDORF, K.-M. SCHINDLER, T. DOEGE and H. NEDDERMEYER: An STM, XPS and LEED investigation of the  $\text{BaTiO}_3(111)$  surface. *Surface Science* 402-404, 581–585 (1998) 75
- [145] C. HAGENDORF, K.-M. SCHINDLER, T. DOEGE and H. NEDDERMEYER: A scanning tunneling microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and low-energy electron diffraction investigation of the  $\text{BaTiO}_3(111)$  surface. *Surface Science* 436(1-3), 121–130 (1999)
- [146] S. FÖRSTER and W. WIDDRA: Growth, structure, and thermal stability of epitaxial  $\text{BaTiO}_3$  films on  $\text{Pt}(111)$ . *Surface Science* 604(23-24), 2163–2169 (2010) 75, 87
- [147] S. FÖRSTER, K. MEINEL, K.-M. SCHINDLER and W. WIDDRA: Oxygen-deficient ordered phases of ultrathin  $\text{BaTiO}_3$  films on  $\text{Pt}(111)$ . *Surface and Interface Analysis* 44(6), 628–634 (2012) 75, 87
- [148] M. RAYMOND and D. SMYTH: Defects and charge transport in perovskite ferroelectrics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 57(10), 1507–1511 (1996) 79
- [149] T. V. KOLODIAZHNYI and D. F. THOMAS: Hysteresis in the I-V tunneling characteristics of n-type  $\text{BaTiO}_3$  ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 83(1), 129–34 (2000) 80, 81
- [150] L. Y. KRAYA and R. KRAYA: Determination of the electronic structure of ferroelectric surfaces by scanning tunneling microscopy. *Journal of Applied Physics* 111(1), 013708 (2012) 81
- [151] R. COURTHS: Ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) and LEED studies of  $\text{BaTiO}_3(001)$  and  $\text{SrTiO}_3(100)$  surfaces. *physica status solidi (b)* 100(1), 135–148 (1980) 81
- [152] B. CORD and R. COURTHS: Photoemission study of  $\text{BaTiO}_3(100)$  surfaces. *Surface Science* 152-153, Part 2, 1141–1146 (1985) 81
- [153] L. T. HUDSON, R. L. KURTZ, S. W. ROBEY, D. TEMPLE and R. L. STOCKBAUER: Surface core-level shifts of barium observed in photoemission of vacuum-fractured  $\text{BaTiO}_3(100)$ . *Phys. Rev. B* 47(16), 10832–10838 (1993)
- [154] H. BANDO, T. SHIMITZU, Y. AIURA, Y. HARUYAMA, K. OKA and Y. NISHIHARA: Structure and electronic states on reduced  $\text{BaTiO}_3(100)$  surface observed by scanning tunneling microscopy and spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology B* 14(2), 1060–1063 (1996) 81



- [155] J. M. P. MARTIREZ, E. H. MORALES, W. A. SAIDI, D. A. BONNELL and A. M. RAPPE: Atomic and electronic structure of the BaTiO<sub>3</sub>(001) (5×5)R26.6° surface reconstruction. *Phys. Rev. Lett.* 109, 256802 (2012) 81
- [156] T. SHIMIZU, H. BANDO, Y. AIURA, Y. HARUYAMA, K. OKA and Y. NISHIHARA: Scanning tunneling microscopy and spectroscopy observation of reduced BaTiO<sub>3</sub> (100) surface. *Japanese Journal of Applied Physics* 34(10A), L1305–L1308 (1995) 81
- [157] V. E. HENRICH, H. J. ZEIGER and T. B. REED: Ultraviolet photoemission measurements of the band structure of TiO<sub>x</sub> (0.93≤x≤1.15). *Phys. Rev. B* 17(10), 4121–4123 (1978) 81, 82, 98
- [158] S. ELLIALTIOĞLU, T. WOLFRAM and V. E. HENRICH: Surface states on n-type SrTiO<sub>3</sub>. *Solid State Communications* 27(3), 321–324 (1978) 81
- [159] P. PERTOSA and F. M. MICHEL-CALENDINI: X-ray photoelectron spectra, theoretical band structures, and densities of states for BaTiO<sub>3</sub> and KNbO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B* 17(4), 2011–2020 (1978) 81
- [160] P. PERTOSA, G. HOLLINGER and F. M. MICHEL-CALENDINI: Covalency effects in transition-metal perovskitelike compounds: Partial densities of *p* and *d* states and photoelectron valence-band spectra. *Phys. Rev. B* 18(10), 5177–5183 (1978) 81
- [161] T. DROUBAY, L. KONG, S. CHAMBERS and W. HESS: Work function reduction by BaO: Growth of crystalline barium oxide on Ag(001) and Ag(111) surfaces. *Surface Science* 632, 201–206 (2015) 83
- [162] S. PRADA, U. MARTINEZ and G. PACCHIONI: Work function changes induced by deposition of ultrathin dielectric films on metals: A theoretical analysis. *Phys. Rev. B* 78, 235423 (2008) 83
- [163] J. KEPLER: Harmonices mundi libri V, Congruentia Lib. II De Figurarum Harmon., Section XVII (1619) 88, 89
- [164] B. GRÜNBAUM and G. C. SHEPHARD: Tilings by regular polygons. *Mathematics Magazine* 50(5), 227–247 (1977) 88, 89
- [165] M. BAAKE and U. GRIMM: Mathematical diffraction of aperiodic structures. *Chem. Soc. Rev.* 41(20), 6821–6843 (2012) 88, 89, 93
- [166] F. C. FRANK and J. S. KASPER: Complex alloy structures regarded as sphere packings. II. Analysis and classification of representative structures. *Acta Crystallographica* 12(7), 483–499 (1959) 89, 93
- [167] A. EDDI, A. DECELLE, E. FORT and Y. COUDER: Archimedean lattices in the bound states of wave interacting particles. *Europhysics Letters* 87(5), 56002 (2009) 89

- [168] C. TSCHERSKE: Liquid crystal engineering - new complex mesophase structures and their relations to polymer morphologies, nanoscale patterning and crystal engineering. *Chem. Soc. Rev.* 36, 1930–1970 (2007) 89
- [169] D. ĚCIJA, J. I. URGEL, A. C. PAPAGEORGIU, S. JOSHI, W. AUWÄRTER, A. P. SEITSONEN, S. KLYATSKAYA, M. RUBEN, S. FISCHER, S. VIJAYARAGHAVAN, J. REICHERT and J. V. BARTH: Five-vertex archimedean surface tessellation by lanthanide-directed molecular self-assembly. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 110(17), 6678–6681 (2013) 89
- [170] J. I. URGEL, D. ĚCIJA, W. AUWÄRTER, A. C. PAPAGEORGIU, A. P. SEITSONEN, S. VIJAYARAGHAVAN, S. JOSHI, S. FISCHER, J. REICHERT and J. V. BARTH: Five-vertex lanthanide coordination on surfaces: A route to sophisticated nanoarchitectures and tessellations. *The Journal of Physical Chemistry C* 118(24), 12908–12915 (2014) 89, 95
- [171] D. V. TALAPIN, E. V. SHEVCHENKO, M. I. BODNARCHUK, X. YE, J. CHEN and C. B. MURRAY: Quasicrystalline order in self-assembled binary nanoparticle superlattices. *Nature* 461(7266), 964–967 (2009) 89, 94
- [172] J. H. ONUFERKO, D. WOODRUFF and B. HOLLAND: LEED structure analysis of the Ni{100} (2x2)c (p4g) structure; a case of adsorbate-induced substrate distortion. *Surface Science* 87(2), 357–374 (1979) 89
- [173] S. STOLBOV, S. HONG, A. KARA and T. S. RAHMAN: Origin of the C-induced p4g reconstruction of Ni(001). *Phys. Rev. B* 72, 155423 (2005) 89
- [174] J. VŘEŠT'ÁL, A. KROUPA and M. ŠOB: Application of ab initio electronic structure calculations for prediction of phase equilibria in superaustenitic steels. *Computational Materials Science* 38(2), 298–302 (2006) 90
- [175] J. MICHALSKA and M. SOZAŃSKA: Qualitative and quantitative analysis of  $\sigma$  and  $\chi$  phases in 2205 duplex stainless steel. *Materials Characterization* 56(4-5), 355–362 (2006) 90
- [176] J. ROTH and A. R. DENTON: Solid-phase structures of the Dzugutov pair potential. *Phys. Rev. E* 61(6), 6845–6857 (2000) 93
- [177] A. S. KEYS and S. C. GLOTZER: How do quasicrystals grow? *Phys. Rev. Lett.* 99, 235503 (2007)
- [178] S. LEE, M. J. BLUEMLE and F. S. BATES: Discovery of a Frank-Kasper  $\sigma$  phase in sphere-forming block copolymer melts. *Science* 330(6002), 349–353 (2010) 93
- [179] W. HORNFECK: Quasirandom quasicrystals. *Acta Crystallographica Section A* 69(3), 355–364 (2013) 93
- [180] J. MIKHAEL, J. ROTH, L. HELDEN and C. BECHINGER: Archimedean-like tiling on decagonal quasicrystalline surfaces. *Nature* 454(7203), 501–504 (2008) 94

- [181] G. RAKOTOVELO, P. S. MOUSSOUNDA, M. F. HAROUN, P. LÉGARÉ, A. RAKOTOMAHEVITRA and J. C. PARLEBAS: DFT study of BaTiO<sub>3</sub> (001) surface with O and O<sub>2</sub> adsorption. *The European Physical Journal B* 57(3), 291–297 (2007) 98



## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den Menschen bedanken, die mich auf vielfältigste Weise bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Wolf Widdra für die Überlassung des Themas und die Möglichkeit, meine Doktorarbeit in der Fachgruppe Oberflächen- und Grenzflächenphysik zu schreiben. Durch seinen ständigen Einsatz hat er es geschafft, eine hervorragende wissenschaftliche Umgebung zu formen. Die Balance zwischen Freiraum zur eigenen Forschung und steter fruchtbarer Diskussionen zur Planung der Experimente und Interpretation der Daten waren es, die zum Erfolg dieser Arbeit geführt haben. Dieser Austausch hat meine Art des wissenschaftlichen Arbeitens positiv beeinflusst. Ein großer Dank für die wissenschaftliche Unterstützung und die Einführung in die Rastertunnelmikroskopie gilt Konrad Gillmeister und René Hammer. Die gegenseitige Hilfe und die Abende auf der Parkbank haben dazu geführt, dass innerhalb weniger Monate nun auch der Dritte von uns seine Doktorarbeit abschließt.

Für die Hilfestellung bei technischen Problemen aller Art fand ich immer ein offenes Ohr beim Forschungsingenieur Ralf Kulla. Seine kreativen Ideen und seine Erfahrung haben dazu beigetragen, die im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführten Experimente zu ermöglichen. Und dank seiner Kaffeemaschine wurden auch mir einige kreative Momente beschert. Weiterhin möchte ich mich bei den Mitarbeitern der mechanischen und elektronischen Werkstätten bedanken, die in kürzester Zeit die gewünschten Bauteile oder Reparaturen hochpräzise durchgeführt haben. Viele Rädchen im Getriebe der Wissenschaft würden sich ohne ihre Hilfe nicht drehen.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Klaus Meinel ohne dessen Akribie, wissenschaftliche Erfahrung und Ratschläge die vorliegende Arbeit in dieser Form nicht zustande gekommen wäre. So einige wissenschaftliche Resultate wären ohne sein Nachhaken und den erhobenen Zeigefinger in der Schreibschublade verschwunden. Auch Dr. Stefan Förster möchte ich für seine Unterstützung bei der Ergreifung des Kepler-Approximanten danken. Viele Stunden wissenschaftlicher Diskussionen sind in diese Arbeit eingeflossen.

Zu guter Letzt möchte ich auch den weiteren Kollegen in der Fachgruppe Oberflächen- und Grenzflächenphysik danken, die hier nicht namentlich erwähnt sind. Das angenehme kollegiale Klima hat mir immer wieder einen guten Rückhalt gegeben und die wissenschaftlichen Diskussionen haben mir geholfen, auch über die eigenen Arbeit hinaus viele Aspekte der Oberflächenphysik näher zu verstehen. Neben der universitären Seite waren auch einige Menschen aus meinem privaten Umfeld in die Entstehung dieser Arbeit eingebunden. Danken möchte ich meiner Freundin Julia, vor allem dafür, dass es ihr immer wieder gelungen ist, den verworrenen Physikergeist zu entflechten. Auch Robert möchte ich danken, dessen schauspielerisches Talent meinen Alltag erheitert hat. Nicht zu Vergessen sind meine Eltern, deren allgegenwärtige Unterstützung es erst ermöglicht hat, bis zu diesem Punkt zu gelangen. Vielen Dank an meine Mutter Bärbel Trautmann für das Lektorat.

Dank für die musikalische Unterstützung bei der Erstellung der Abbildungen geht an Fettes Brot, Michael Jackson und Patrick Wehlmann.



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Martin Trautmann  
Geburtsdatum: 08. März 1984  
Geburtsort: Halle (Saale)  
Familienstand: ledig

## Bildungsweg

10/2009 - 11/2014 wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
10/2003 - 09/2009 Studium der Physik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
08/1994 - 05/2003 Gymnasium im Bildungszentrum in Halle (Saale)  
08/1990 - 05/1994 Grundschule Kastanienallee in Halle (Saale)

## Publikationsliste

J. Prempfer, M. Trautmann, J. Henk und P. Bruno

*Spin-orbit splitting in an anisotropic two-dimensional electron gas*

Physical Review B 76, 073310 (2007)

A. Chassé, S. Borek, K-M. Schindler, M. Trautmann, M. Huth, F. Steudel, L. Makhova, J. Gräfe und R. Denecke

*High-resolution x-ray absorption spectroscopy of BaTiO<sub>3</sub>: Experiment and first-principles calculations*

Physical Review B 84, 195135 (2011)

S. Förster, K. Meinel, R. Hammer, M. Trautmann und W. Widdra

*Quasicrystalline structure formation in a classical crystalline thin-film system*

Nature 502, 215-218 (2013)

Halle (Saale), den 23. Januar 2015





## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich gemäß dem § 5, Absatz 2b der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen-Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg vom 13.06.2012, 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), den 23. Januar 2015

---

Martin Trautmann

