

**Charakterisierung ferroelektrischer Eigenschaften
von ultradünnen epitaktischen BaTiO₃-Schichten
mittels Rastersondenuntersuchungen**

Charakterisierung ferroelektrischer Eigenschaften von ultradünnen epitaktischen BaTiO₃-Schichten mittels Rastersondenuntersuchungen

Dissertation

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

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Maik Christl
geb. am 11.03.1983 in Querfurt

Gutachter:

1. Prof. Dr. Wolf Widdra
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
2. Prof. Dr. Kathrin Dörr
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
3. Prof. Dr. Lukas M. Eng
Technische Universität Dresden

Eröffnung des Promotionsverfahrens: 05. Mai 2017

Tag der öffentlichen Verteidigung: 17. Oktober 2017

„Der Urquell aller technischen Errungenschaften
ist die göttliche Neugier
und der Spielbetrieb des bastelnden und grübelnden Forschers
und nicht minder die konstruktive Phantasie
des technischen Erfinders.“

Albert Einstein

Für meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	III
Abkürzungsverzeichnis	VII
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1. Ferroelektrizität	6
2.2. Materialeigenschaften von Bariumtitanat und der verwendeten Metall-Substrate	8
2.3. Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie	15
2.3.1. Allgemeine Funktionsweise der Rastertunnelmikroskopie	15
2.3.2. dI/dU -Tunnelspektroskopie	19
2.4. Rasterkraftmikroskopie	21
2.4.1. Allgemeine Funktionsweise der Rasterkraftmikroskopie	21
2.4.2. Piezorasterkraftmikroskopie	26
2.5. Beugung niederenergetischer Elektronen	30
2.6. Auger-Elektronenspektroskopie	32
3. Experimentelles	35
3.1. Die UHV-Anlage	36
3.2. Das UHV-Rastersondenmikroskop	38
3.3. Probenpräparation und -transfer	45
3.4. Das Luft-Rasterkraftmikroskop	46
3.5. Verwendete Abtastsonden	48
4. Ergebnisse	51
4.1. Herstellung ultradünner BaTiO ₃ (001)-Schichten auf Pt(001) und Au(001)	52
4.2. Ferroelektrische Charakterisierung einer 10 nm dicken BTO-Schicht auf Pt(001) mittels AFM-Techniken	57
4.2.1. Vergleich von Luft- und UHV-PFM-Messungen	58
4.2.2. Leitfähigkeitsmessungen im UHV	63
4.3. Schreiben, Abbilden und Löschen von c^+/c^- -Domänenstrukturen mittels STM	67

4.4.	Analyse des STM-Schreibens von ferroelektrischen Domänen sowie der Stabilität der geschriebenen Domänen	71
4.4.1.	Theoretische Betrachtung zum STM-Schreiben von ferroelektrischen Domänen	71
4.4.2.	STM-Schreiben von c^- - und c^+ -Domänen	77
4.4.3.	Hystereseverhalten	86
4.4.4.	Langzeitstabilität geschriebener Domänen	89
4.5.	Analyse des dI/dU -Domänenkontrastes an einer geschriebenen Domänenstruktur am Schichtdickenlimit von 2 EZ	91
4.5.1.	STM-Schreiben und -Abilden von c^+/c^- -Domänenstrukturen an 2 EZ BTO	91
4.5.2.	Lokale Spektroskopie zur Erklärung des dI/dU -Domänenkontrastes . .	95
4.6.	STM-Untersuchungen der inhärenten Domänenstruktur verspannter BTO-Schichten	97
4.6.1.	Domänen am Dünnschichtlimit (BTO/Pt(001))	99
4.6.2.	Temperaturabhängigkeit der Domänengröße	102
4.6.3.	Schichtdickenabhängigkeit der Domänengröße	104
4.6.4.	Vergleich der Domänenstrukturen expandierter und komprimierter BTO-Schichten auf Au(001) und Pt(001)	107
5.	Zusammenfassung	111
A.	Anhang	115
A.1.	Hintergrundsignal beim VT-AFM	115
A.2.	Lock-In-Verstärker	117
A.3.	Veranschaulichung des PFM-Messprinzips	119
A.4.	Allgemeinere Betrachtungen zum dI/dU -Domänenkontrast	120
A.5.	BTO/Pt(001): Ergänzende STM-Experimente	122
A.5.1.	Schreib-Abfrage-Experimente von ferroelektrischen Domänenstrukturen mittels STM zur Demonstration des Umpolens	122
A.5.2.	Schreiben und Abbilden von ferroelektrischen Domänen bei Temperaturen oberhalb T_C	125
A.5.3.	Nanodomänenstruktur im dI/dU -Bild bei unterschiedlichen Spannungen	126
A.5.4.	Nanodomänenstruktur bei RT	127
A.5.5.	Nanodomänenstruktur im STM-Topographiebild bei RT	128
	Literatur	129

Abbildungsverzeichnis

1.1. Veröffentlichte Werte der kritischen Dicke d_k einer stabilen ferroelektrischen Phase in Perowskiten im Zeitverlauf.	2
2.1. Erste am Rochelle-Salz gemessene Hysteresekurve.	6
2.2. Die Perowskitstruktur von $\text{BaTiO}_3(001)$ im Kugelmodell für den kubischen und tetragonalen Fall.	8
2.3. Strukturphasendiagramm von BaTiO_3	9
2.4. Temperaturabhängigkeit der Polarisierung für BaTiO_3	9
2.5. Ferroelektrische Domänen und -übergänge der $\text{BaTiO}_3(001)$ -Oberfläche.	11
2.6. Die Oberflächenterminierungen von $\text{BaTiO}_3(001)$ im Kugelmodell.	12
2.7. Berechnete Zustandsdichte eines idealen BaTiO_3 -Kristalls.	12
2.8. Kugelmodell von $\text{BaTiO}_3(001)$ auf $\text{Pt}(001)$ bzw. $\text{Au}(001)$	14
2.9. Schematischer Aufbau eines STMs mit Regelschleife und Datenausgabe.	15
2.10. Potentialverlauf zwischen einer metallischen Spitze und einem Metall bzw. für den Fall einer dünnen Oxidschicht auf einem Metallsubstrat.	16
2.11. Das Lennard-Jones-Potential (U_{LJ}) zur Beschreibung der Kraftwechselwirkung zwischen Cantilever und Probe.	22
2.12. Veranschaulichung der möglichen Verbiegungen des Cantilevers und der resultierenden Verschiebung der Laserstrahlposition auf der PSD.	23
2.13. Idealer Verlauf einer Kraft-Abstands-Kurve.	24
2.14. Schematische Darstellung des PFM-Messaufbaus.	26
2.15. Vektor-Darstellung des PFM- x_{LIV} - und $-y_{\text{LIV}}$ -Signals des Lock-In-Verstärkers für den Fall einer nach außen bzw. innen gerichteten spontanen Polarisierung.	28
2.16. Der schematischer Aufbau einer 4-Gitter-LEED-Optik.	30
2.17. Veranschaulichung des Beugungsbildes im LEED-Bild mittels Konstruktion der Ewald-Kugel.	31
2.18. Schematische Darstellung des Auger-Prozesses.	32
2.19. Energieverteilung der Sekundärelektronen mit dessen Ableitung.	33
3.1. Die UHV-Anlage mit Bezeichnung der wichtigsten Komponenten.	36
3.2. Sicht auf die beiden Probenfächer des Manipulators.	37
3.3. Detailabbildung des VT-SPMs.	38
3.4. Atomar aufgelöste STM-Messung der $\text{Ag}(001)$ -Oberfläche zur Kalibrierung des VT-SPMs.	39
3.5. Schematischer Aufbau des UHV-AFMs.	40

3.6. Omicron AFM-Spitzenträger mit Cantilever.	40
3.7. Versiegelung des AFM-Vorverstärkers für dessen UHV-Tauglichkeit.	41
3.8. Sicht auf den selbstkonstruierten AFM-Vorverstärker im eingebauten Zustand.	42
3.9. Schema zur technischen Umsetzung der eingesetzten SPM-Techniken.	43
3.10. Luft-AFM/PFM (MFP-3D) mit Gehäuse und Tisch für Schall- und Schwingungsisolierung.	46
3.11. Wolfram-Spitze und Pt-Ir-Spitze aufgenommen unter dem Lichtmikroskop.	48
3.12. Probenfach des Manipulators mit eingesetzter STM-Spitze und Spitzenheizung.	49
3.13. Schematische Darstellung der verwendeten Cantilever.	49
4.1. Mittels Magnetronsputterdeposition hergestellte 10 nm dicke BaTiO ₃ (001)Schicht auf Pt(001) mit LEED-, AES- sowie Topographiemessungen.	52
4.2. Präparation einer glatten und unrekonstruierten Pt(001)-(1 × 1)-Oberfläche.	54
4.3. LEED-Aufnahme der hexagonal rekonstruierten Au(001)-hex und der BaO-Au(001)-(1 × 1)-Oberfläche.	55
4.4. STM-Bilder mit atomarer Auflösung und LEED-Bilder von ultradünnem BaTiO ₃ auf Pt(001) und Au(001) sowie übereinandergelegter Beugungsreflexe.	56
4.5. PFM-Untersuchungen an Luft an einer 10 nm dicken BaTiO ₃ (001)-Schicht auf Pt(001) im DART-Modus.	58
4.6. PFM im UHV an einer 10 nm-BaTiO ₃ (001)-Schicht auf Pt(001).	60
4.7. Schematische Darstellung des χ_{LIV} -PFM-Signals für eine $c^+ c^- c^+ \varnothing$ -Domänenfolge mit einem nicht-ferroelektrischen Bereich \varnothing	62
4.8. C-AFM-Messungen an einer 10 nm dicken BaTiO ₃ (001)-Schicht auf Pt(001) im UHV.	64
4.9. STM-Topographie-Bild einer geschlossenen 3 nm dicken BaTiO ₃ (001)-Schicht auf Pt(001).	67
4.10. STM-Aufnahme und gleichzeitig aufgenommenes dI/dU -Bild des Bereiches aus Abb. 4.9 nach Schreibexperimenten.	68
4.11. STM-Aufnahme und gleichzeitig aufgenommenes dI/dU -Bild des Bereiches aus Abb. 4.9 nach Schreib- und Löschexperimenten.	69
4.12. Kondensator-Modell zur Abschätzung des elektrischen Feldes im Oxid-Film im STM-Tunnelkontakt.	72
4.13. Charakteristische Abstand-Spannungs-Kennlinie einer 1 nm dicken BaTiO ₃ (001)-Schicht auf Pt(001) gemessen bei 50 pA mit simulierten Kurven.	73
4.14. Graphische Darstellung des berechneten Spitzen-Probe-Abstandes z_0 sowie des berechneten elektrischen Feldes E_{Oxid} im Oxid-Film in Abhängigkeit typischer STM-Tunnelparameter.	75
4.15. Verwendetes Schema zum STM-Schreibexperiment von neun c^- -Domänen mit dem STM.	77

4.16. STM-Topographie-Aufnahme mit dazugehörigem dI/dU -Bild eines 1 nm dicken $BaTiO_3$ -Films auf $Pt(001)$ nach dem Schreiben von c^- -Domänen mit verschiedenen Tunnelparametern.	78
4.17. Chronologische Abfolge von dI/dU -Aufnahmen des manipulierten Bereiches aus Abb. 4.16.	79
4.18. Schema der Datenanalyse am Beispiel von Feld 7 der Abb. 4.16.	79
4.19. Relativer dI/dU -Domänenkontrast K_{rel} zwischen geschriebenen c^- -Domänen und inhärenter Domänenstruktur in Abhängigkeit der Messung.	80
4.20. Relativer dI/dU -Domänenkontrast K_{rel} zwischen geschriebenen c^- -Domänen und inhärenter Domänenstruktur für einige ausgewählte Abfrage-Messungen in Abhängigkeit der Schreibparameter.	82
4.21. Schema zum STM-Schreibexperiment von c^+ -Domänen mit dem STM.	84
4.22. STM-Aufnahmen mit dazugehörigem dI/dU -Bild nach dem Schreibexperiment an einer 0,8 nm dicken $BaTiO_3(001)$ -Schicht auf $Pt(001)$	85
4.23. Zusammenstellung der Ergebnisse der Schreib-Abfrage-Experimente mit dem STM.	86
4.24. Überprüfung der Langzeitstabilität geschriebener ferroelektrischer Domänen an einer 1 nm dicken $BaTiO_3$ -Schicht auf $Pt(001)$	89
4.25. STM-Bilder, aufgenommen bei Tunnelspannungen außerhalb (2,8 V) und innerhalb (0,8 V) der BTO-Bandlücke einer 1 nm dicken $BaTiO_3(001)$ -Schicht auf $Pt(001)$	91
4.26. Höhenprofillinien der STM-Bilder aus Abb. 4.25 sowie charakteristische Strom-Spannungs-Kennlinien von BTO und Pt.	92
4.27. Modell der Bedeckung der 1 nm dicken $BaTiO_3(001)$ -Schicht auf $Pt(001)$ aus Abb. 4.25.	93
4.28. Farbkodierte Darstellung der lokalen Dicke des Probenbereiches aus Abb. 4.25 mit dazugehörigen dI/dU -Bildern bei verschiedenen Tunnelspannungen vor und nach zwei Schreibexperimenten.	94
4.29. dI/dU -Kennlinien geschriebener c^+ - und c^- -Domänen.	95
4.30. Berechnetes Strukturphasendiagramm für dünne pseudomorph gespannte $BaTiO_3(001)$ -Schichten in Abhängigkeit von der Temperatur und der Gitterfehl-anpassung zum Substrat mit simulierten Domänenstrukturen.	97
4.31. Inhärente c^+ / c^- -Nanodomänenstruktur einer 0,8 nm (2 EZ) dicken $BaTiO_3(001)$ -Schicht auf $Pt(001)$ bei $T = 440$ K.	99
4.32. Zweidimensionale Autokorrelationstransformation des dI/dU -Bildes aus Abb. 4.31 zur Bestimmung der Domänenengröße.	100
4.33. Entwicklung der c^+ / c^- -Nanodomänenstruktur einer 2 EZ dicken $BaTiO_3(001)$ -Schicht auf $Pt(001)$ in Abhängigkeit Temperatur. Die jeweilige mittlere Größe der Domäne w ist im Diagramm dargestellt.	102
4.34. Inhärente c^+ / c^- -Nanodomänenstruktur einer 10 nm (2 EZ) dicken $BaTiO_3(001)$ -Schicht auf $Pt(001)$	104

4.35. Darstellung des <i>Landau-Lifschitz-Kittel-Gesetzes</i> mit Literaturwerten und den Resultaten dieser Arbeit.	105
4.36. Übersichts-STM-Bilder einer 1 nm dicken BaTiO ₃ (001)-Schicht auf Au(001) aufgenommen bei 3,3 V und -0,1 V zeigen jeweils die Topographie bzw. eine streifenartige Struktur.	107
4.37. Hochaufgelöste STM-Bilder von BTO auf (a) Au(001)- und (b) Pt(001)-Substrat, aufgenommen mit domänenempfindlicher Spannung.	108
A.1. Bestimmung des Hintergrundsignals F_{eff} beim VT-AFM.	115
A.2. Vereinfachtes Blockschema eines Lock-In-Verstärkers mit Veranschaulichung der Ausgangssignale x_{LIV} und y_{LIV} im Zeigerdiagramm. Erklärung siehe Text. .	117
A.3. Funktionsweise der PFM-Methodik dargestellt am Beispiel einer c^+ - und c^- -Domäne.	119
A.4. Darstellung der berechneten Domänenkontrastdifferenz U_{diff} in Abhängigkeit von der Tunnelspannung U_{gap} und dem Polarisationsunterschied zwischen einer c^+ - und c^- -Domäne U_{versch} für eine BTO-Schicht Basierend auf den Spektren in Abb. 4.29 (a).	120
A.5. Veranschaulichung des verwendeten Schemas zum großflächigen Schreiben und Abfragen ferroelektrischer Domänen mittels STM.	122
A.6. STM-Aufnahme und gleichzeitig aufgenommenes dI/dU -Bild einer 0,8 nm dicken BaTiO ₃ (001)-Schicht auf Pt(001) nach dem ersten Schreibexperiment. . .	123
A.7. STM-Topographie-Bild mit dazugehörigem dI/dU -Bild einer 0,8 nm dicken BaTiO ₃ (001)-Schicht auf Pt(001) nach dem zweiten Schreibexperiment.	124
A.8. Schreib-Lese-Experiment an einer 0,8 nm dicken BaTiO ₃ (001)-Schicht auf Pt(001) bei 425 K.	125
A.9. Hochaufgelöste dI/dU -Bilder der gleichen Probenposition auf 0,8 nm dicker BaTiO ₃ (001)-Schicht auf Pt(001) jeweils bei 2,5 V und 1,8 V bei 440 K gemessen. .	126
A.10. Inhärente c^+/c^- -Nanodomänenstruktur eines 1,0 nm dicken BaTiO ₃ (001)-Films auf Pt(001) gemessen bei RT.	127
A.11. STM-Topographie-Bilder einer 1,6 nm dicken BaTiO ₃ (001)-Schicht auf Pt(001) bei -0,2 V und 3,2 V bei RT an der gleichen Probenposition aufgenommen. . .	128

Abkürzungsverzeichnis

AES	Auger-Elektronenspektroskopie
AFM	atomic force microscopy (Rastertunnelmikroskopie, auch das Rasterkraftmikroskop)
AFMPRE	AFM-Vorverstärker
b. E.	beliebige Einheiten
BTO	Bariumtitanat (BaTiO_3)
C-AFM	conductive atomic force microscopy (Leitfähigkeitsrasterkraftmikroskopie)
CMA	cylindrical mirror analyser (Zylinder-Spiegel-Analysator)
FTJ	ferroelectric tunnel junction (ferroelektrische Tunnelbarriere)
IZM	Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften
konst.	konstant
LDOS	local density of states (lokale elektronische Zustandsdichte)
LEED	low-energy electron diffraction (Beugung niederenergetischer Elektronen)
LIV	Lock-In-Verstärker
MBE	molecular beam epitaxy (Molekularstrahlepitaxie)
MFTJ	multiferroic tunnel junction (multiferroischer Tunnelübergang)
MLU	Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
PEEM	photoemission electron microscopy (Photoemissions-Elektronenmikroskopie)
PFM	piezoresponse force microscope (Piezorasterkraftmikroskopie)
PLL	phase-locked loop (Phasenregelschleife)
PSD	position sensitive detector (Vier-Quadranten-Photodiode)
RT	Raumtemperatur
SPA-LEED	spot profile analysis low-energy electron diffraction
STM	scanning tunneling microscopy (Rastertunnelmikroskopie, auch das Rastertunnelmikroskop)
STMPRE	STM-Vorverstärker
St-Pr	Standard-Probenträger
STS	scanning tunneling spectroscopy (Rastertunnelspektroskopie)
TER	tunneling electroresistance (elektrischer Tunnelwiderstand)
UHV	Ultrahochvakuum
VT-Pr	VT-Probenträger
VT-SPM	variable temperature scanning probe microscope (VT-Rastersondenmikroskop für variable Temperaturen)
XPS	x-ray photoelectron spectroscopy (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)

1. Einleitung

Seit der Entdeckung der Ferroelektrizität vor ungefähr einem Jahrhundert ist daraus ein intensiv untersuchtes Forschungsfeld entstanden. Im Mittelpunkt dieser Untersuchungen stehen insbesondere die ferroelektrischen Perowskite. Die hohe Dielektrizitätszahl sowie die piezoelektrischen Eigenschaften dieser oxidischen Materialklasse bilden den Ausgangspunkt für zahlreiche Anwendungen. Ferroelektrische Perowskite werden z. B. in der Steuer- und Regelungstechnik als Aktoren, für elektronische Anwendungen als Keramikkondensatoren sowie für akustische Empfänger als Signalwandler, Messwertgeber, usw. und Sensoren eingesetzt [1, 2]. Der Fortschritt in der Herstellung perfekt strukturierter dünner oxidischer Schichten um die Jahrtausendwende revolutionierte die Anwendungsmöglichkeiten dieser Materialien [3, 4]. Dies schuf insbesondere die Möglichkeit, ihre Eigenschaften auch im Mikro- bis hin in den Nanobereich nutzbar zu machen. Im Mittelpunkt aktueller Forschungen hierzu steht die Entwicklung elektrokalorischer Kühler für Computer, piezoelektrischer Nanoröhrchen für mikrofluidische Systeme sowie nichtflüchtiger ferroelektrischer Schreib-Lese-Speicher (engl.: ferroelectric random access memory - FeRAM), die eine höhere Schreibgeschwindigkeit und eine größere Maximalzahl an Schreib-Lösch-Zyklen als die bisher üblichen Direktzugriffsspeicher (engl.: dynamic random access memory - DRAM) haben [5]. Ein weiteres vielversprechendes Feld ist die Kombination von dünnen ferroelektrischen mit ferromagnetischen Oxidschichten, bei denen beide ferroische Phasen an der Grenzfläche zu einer magnetoelektrischen Kopplung miteinander verknüpft sind [6]. Aus diesen sogenannten extrinsischen Multiferroika lassen sich neue elektronische multifunktionelle Baugruppen herstellen, die als energiesparende Datenspeicher und als Funktionselemente in der Spinelektronik eingesetzt werden können [7, 8]. BaTiO₃ als ein typischer Repräsentant der ferroelektrischen Perowskite hat hierbei das Potential, eine tragende Rolle bei der Entwicklung multiferroischer Materialien zu übernehmen [9].

Für die genannten Zukunftstechnologien ist die Kontrolle der ferroelektrischen Domänenstruktur entscheidend. So wird für die meisten technologischen Anwendungen eine Domänenstruktur gefordert, bei der die Polarisationsrichtung der Domänen senkrecht zur Schichtebene liegt, um zwischen zwei lesbaren Zuständen (Feldrichtung parallel oder antiparallel zur Schichtnormalen) schalten zu können [10, 11]. Von zentraler Bedeutung ist hierbei die Frage, bis zu welcher minimalen Schichtdicke eine ferroelektrische Phase überhaupt vorliegen kann, da die Dicke der ferroelektrischen Schicht die Größe der Bauelemente bestimmt. Noch vor einigen Jahrzehnten glaubte man, dass die kritische Dicke d_k , bei der die ferroelektrische Phase noch erhalten bleibt, eine eher mesoskopische Größe sein dürfte. Inzwischen hat sich die Meinung darüber geändert. In Abb. 1.1 sind die publizierten d_k -Werte über dem jeweiligen

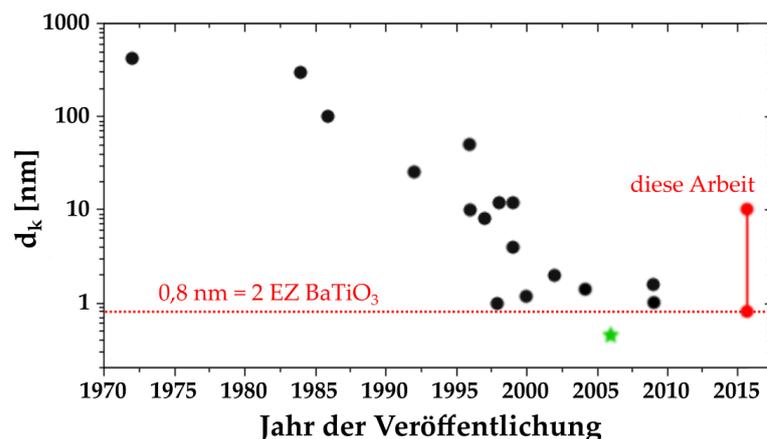


Abb. 1.1.: Veröffentlichte Werte der kritischen Dicke d_k einer stabilen ferroelektrischen Phase in Perowskiten im Zeitverlauf (Basierend auf [12]). Die Kurve näherte sich in den letzten Jahren der Einheitszellenbegrenzung an. Das ultimative Minimum einer einzelnen Einheitszelle konnte in einer Supergitterstruktur verwirklicht werden (grüner Stern) [13]. Der rote Balken markiert den in dieser Arbeit erstmals mit dem STM geprüften Größenbereich.

Veröffentlichungsjahr aufgetragen. Wie man sieht, konnte d_k infolge der zunehmenden Perfektion der Präparations- und Analysetechniken mit der Zeit um vier Größenordnungen herabgesetzt werden [14]. Insbesondere die Herstellung epitaktisch verspannter Schichten als auch die Kombination von Oxid-Metall-Grenzflächen ermöglichten, dass heute ferroelektrische Eigenschaften bis in den Nanometerbereich stabilisiert werden können [15–17]. Tenne *et al.* konnten anhand von $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Übergitterstrukturen mittels temperaturabhängiger Beugungsuntersuchungen der Kristallstruktur zeigen (grüner Stern), dass sich die kritische Dicke im Prinzip selbst bis in den atomaren Bereich reduzieren lässt [13]. Mit der Verringerung der Schichtdicke verringert sich auch die intrinsische Domänengröße. Entsprechend des *Landau-Lifschitz-Kittel-Gesetzes*, das den Zusammenhang von Domänenbreite und Schichtdicke beschreibt, wird für ultradünne Filme eine Breite erwartet, die sich im Bereich von einigen Nanometern befindet [18]. Die Domänenstruktur an dieser ultradünnen Grenze abzubilden und zu manipulieren ist jedoch schwierig. Die aktuell gebräuchlichste Methode der Domänenabbildung, die Piezorasterkraftmikroskopie (engl.: piezoresponse force microscopy - PFM), kann hier nicht angewendet werden. Einerseits ist es praktisch nicht möglich ultradünnen Filme zerstörungsfrei abzubilden, da die Methode auf dem Kontaktmodus der Rasterkraftmikroskopie (engl.: atomic force microscopy - AFM) basiert. Andererseits begrenzt das beschränkte Auflösungsvermögen der PFM, das im Bereich des AFM-Spitzenradius von 15–30 nm liegt, die Abbildungsmöglichkeiten am Dünnschichtlimit [19]. Zusätzlich erweist sich das für gewöhnlich unter Umgebungsbedingungen durchgeführte PFM-Experiment als nachteilig, da atmosphärische Einflüsse, wie beispielsweise Feuchtigkeit, mit abnehmender Schichtdicke an Bedeutung gewinnen.

In dieser Arbeit sollen daher die Möglichkeiten der Rastertunnelmikroskopie (engl.: scanning tunneling microscopy - STM) und -spektroskopie (engl.: scanning tunneling spectroscopy - STS) für die Charakterisierung der ferroelektrischen Eigenschaften von ultradünnen Filmen untersucht werden. Dieser neuartige Untersuchungsansatz vereint die Vorteile einer

atomaren Auflösung mit einer zerstörungsfreien kontaktlosen Messung unter definierten Ultrahochvakuum (UHV)-Bedingungen. Mit dieser neuen Methodik werden im Folgenden die Ferroelektrizität sowie die intrinsische Domänenstruktur epitaktisch gewachsener ultradünner BaTiO₃(001)-Filme auf Pt(001)- und Au(001)-Substrate untersucht. Hierbei werden zur Überprüfung der Zusammensetzung und strukturellen Perfektion der Schichten die oberflächenphysikalischen Messmethoden, die Auger-Elektronenspektroskopie (AES), die Beugung niederenergetischer Elektronen (engl.: low-energy electron diffraction - LEED) sowie STM und STS verwendet. Die Schichten wurden mittels Molekularstrahlepitaxie (engl.: molekular beam epitaxy - MBE) und Magnetronsputterdeposition innerhalb der Fachgruppe hergestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Gitterfehlpassungen zum Substrat, die eine laterale Kompression bzw. Expansion der jeweiligen Schicht bewirken, werden verschiedene inhärente Domänenstrukturen erwartet [20]. Die Domänen werden mittels dI/dU -Tunnelspektroskopie abgebildet. Für ultradünne BaTiO₃-Schichten bis zu einer Dicke von zwei Einheitszellen auf Pt(001) erfolgt eine schichtdicken- als auch temperaturabhängige Analyse (roter Balken in Abb. 1.1). Die Ferroelektrizität der Schichten wird mittels STM-Schreiben und -Abbilden von ferroelektrischen Domänen geprüft. Anhand der geschriebenen Domänenstrukturen wird sowohl der dI/dU -Domänenkontrast als auch das Hystereseverhalten der Schicht untersucht. Zum Vergleich wurden dickere BTO-Schichten (Schichtdicke 10 nm) auf Pt(001) mit der herkömmlichen PFM-Methodik charakterisiert. Mit diesen Untersuchungen sollten auch die Grenzen konventioneller Verfahren dokumentiert werden. Die ferroelektrischen Eigenschaften der Schichten wurden sowohl *in situ*, d. h. im UHV, als auch *ex situ* an Luft analysiert. Der Einfluss der Atmosphäre auf die ferroelektrischen Eigenschaften sowie auf die Messungen selbst konnte so über den Vergleich zu den UHV-Untersuchungen erfasst werden. Zur Bestimmung des elektrischen Tunnelwiderstands dieser Schichten würde die Leitfähigkeitsrasterkraftmikroskopie (engl.: conductive atomic force microscopy - C-AFM) *in situ* eingesetzt. Hierbei konnte erstmals unter UHV-Bedingungen der Zusammenhang zwischen dem Tunnelwiderstand und der Polarisationsrichtung (sogenannter TER-Effekt, für engl.: tunneling electroresistance) an einer wohldefinierten ferroelektrischen Schicht auf metallischem Substrat überprüft werden. Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert; In Kapitel 2 werden nach die wesentlichen Materialeigenschaften von BaTiO₃ und der verwendeten Substrate besprochen sowie die eingesetzten Methoden der Rastersondenmikroskopie, LEED und AES erklärt. Die experimentellen Grundlagen in Kapitel 3 beinhalten neben der Beschreibung des genutzten UHV-Systems und des Luft-Rasterkraftmikroskops auch Details zur Proben- und Spitzenpräparation. In Kapitel 4 werden die Ergebnisse zur Herstellung von epitaktischen ultradünnen BaTiO₃(001)-Schichten wohldefinierter Struktur und Stöchiometrie auf Pt(001) und Au(001) vorgestellt. Danach werden die mittels PFM und C-AFM an einer dickeren 10 nm BaTiO₃-Schicht durchgeführten Vergleichsmessungen aufgeführt. Der größte Themenblock beinhaltet die neuartigen STM-Untersuchungen, in dem die am Einheitszellenlimit gefundenen Eigenschaften der BTO-Schichten beschrieben und diskutiert werden. Eine kurze Zusammenfassung beschließt die Arbeit. Detailspekte der Untersuchungen sind in einem Anhang zusammengefasst.

2. Grundlagen

In diesem Kapitel wird zunächst die Ferroelektrizität kurz erläutert. Danach werden die verwendeten Probenmaterialien vorgestellt. Hierbei wird in Kap. 2.2 Bariumtitanat BaTiO_3 (BTO) mit Hinblick auf dessen ferroelektrische Eigenschaften besprochen. Zudem werden die wesentlichen Strukturmerkmale der Pt(001)- bzw. Au(001)-Substrate vorgestellt, die für die Herstellung epitaktisch komprimierter und expandierter ultradünner BaTiO_3 -Schichten zum Einsatz kamen. In Kap. 2.3 und Kap. 2.4 erfolgt eine Beschreibung der in dieser Arbeit zur ferroelektrischen Charakterisierung verwendeten Analysemethoden, nämlich der Rastertunnel- und die Rasterkraftmikroskopie. Nach einer Einführung in ihre allgemeinen Funktionsweisen werden die speziellen Analysevarianten, die zur Charakterisierung der ferroelektrischen Eigenschaften genutzt wurde vorgestellt. Abschließend wird kurz auf die Elektronenbeugung mittels LEED (Kap. 2.5) und die Auger-Elektronenspektroskopie eingegangen (Kap. 2.6), die zur Analyse der Struktur- und chemischen Zusammensetzung der Proben Verwendung fand.

2.1. Ferroelektrizität

Unter Ferroelektrizität versteht man das Phänomen, dass Materialien, die ein elektrisches Dipolmoment besitzen, durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes die Richtung der spontanen Polarisation ändern. Die Vorsilbe „Ferro“ bezieht sich hierbei auf die Analogie zum Ferromagnetismus. Zu den ferroelektrischen Eigenschaften zählen eine temperaturabhängige Anomalie im dielektrischen Verhalten, die auf einen Phasenübergang bei der Curie-Temperatur T_C zurückzuführen ist, die Ausbildung von Bereichen unterschiedlicher Polarisation (ferroelektrische Domänen) und das Vorhandensein eines Hystereseverhaltens, also dem Bestehenbleiben einer spontanen Polarisierung nachdem das verursachende von außen angelegte elektrische Feld wegfällt. Dieses charakteristische Umpolverhalten konnte erstmals 1921 von J. Valasek nachgewiesen werden, der Experimente am Rochelle-Salz^I ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - Kaliumnatriumtartrat) durchführte. Er hatte damit auch als erster das Phänomen der Ferroelektrizität entdeckt. Abb. 2.1 zeigt die von ihm veröffentlichte Hysteresekurve.

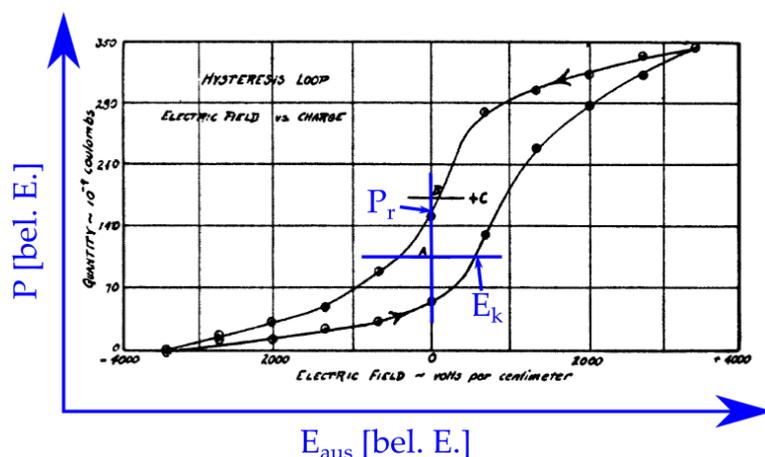


Abb. 2.1.: Erste am Rochelle-Salz gemessene Hysteresekurve mit in blau hinzu gezeichneter Achsenbeschriftung [21]. Die Ladungsänderung Q an den Kristallelektroden (Originalzeichnung) bzw. die Polarisation P (blau eingezeichnet) ist in Abhängigkeit des elektrischen Feldes E_{aus} aufgetragen.

In der Originalarbeit ist zwar die an den Kristallelektroden gemessene Ladung Q in Abhängigkeit von E_{aus} aufgetragen, aber da mit der dielektrischen Verschiebung D nach

$$Q = A \cdot D \quad , \text{ mit } D = \epsilon_0 E_{\text{aus}} + P \quad (2.1)$$

der proportionale Zusammenhang zwischen Q und Polarisation P in einem parallelen Plattenkondensator der Flächen A und der Permittivität des Vakuums ϵ_0 besteht, kann in Abb. 2.1 die zusätzliche Achsenbeschriftung (in blau) mit beliebigen Einheiten (b. E.) eingezeichnet werden. Für isotrope Medien lässt sich D auch mit

$$D = \epsilon_0 \epsilon_r E_{\text{aus}} \quad (2.2)$$

^I Rochelle-Salz wird auch als Seignettesalz bezeichnet, d. h. es wird sowohl nach dem Fundort La Rochelle als auch nach dem Erstbeschreiber E. Seignette benannt.

angeben, womit ein direkter Zusammenhang mit der materialspezifischen Größe ϵ_r (Permittivität des Materials) hergestellt ist. Als Koerzitivfeldstärke E_K in Abb. 2.1 wird die Feldstärke bezeichnet, die notwendig ist, um das Ferroelektrikum umzupolarisieren. Die remanente Polarisation P_r bleibt auch bei Abwesenheit des äußeren elektrischen Feldes erhalten.

Ferroelektrika gehören gleichzeitig zu den Pyroelektrika, die wiederum den Piezoelektrika unterstellt sind. In letzterer Materialklasse tritt der piezoelektrische Effekt auf, der die Änderung der Polarisation durch eine mechanische Spannung σ und damit einhergehender elastischer Verformung beschreibt. Pyroelektrika verfügen zusätzlich über den pyroelektrischen Effekt, bei dem das Material auf eine homogene Temperaturänderung ΔT mit einer Ladungstrennung reagiert. Zudem existiert für beide Phänomene auch der jeweils inverse Effekt, bei dem die Polarisationsänderung, hervorgerufen durch ein äußeres elektrisches Feld \vec{E} , mit einer Temperatur- ΔT bzw. Verformungsänderung gekoppelt ist. Ferroelektrika mit einer spontanen Polarisierung \vec{P}^s weisen all diese Eigenschaften auf, was mit der dielektrischen Verschiebung \vec{D}

$$D_i = \epsilon_{ij} \cdot E_j + d_{ik} \cdot \sigma_k + p_i \cdot \Delta T + P_i^s \quad (2.3)$$

zusammengefasst werden kann. Die einzelnen Summanden beschreiben jeweils von links nach rechts den dielektrischen, piezoelektrischen, pyroelektrischen und ferroelektrischen Anteil, wobei ϵ_{ij} , d_{ik} und p_i die jeweiligen Koeffizienten des dielektrischen, piezoelektrischen und pyroelektrischen Tensors bezeichnen. Der inverse piezoelektrische Effekt ist in dieser Arbeit von besonderem Interesse, da dieser zur Charakterisierung der ferroelektrischen Eigenschaften mit dem PFM genutzt wird. Auf den inversen piezoelektrischen Effekt wird in Kap. 2.4.2 näher eingegangen.

2.2. Materialeigenschaften von Bariumtitanat und der verwendeten Metall-Substrate

Seit der Entdeckung von Bariumtitanat als erstes Ferroelektrikum mit Perowskitstruktur im Jahre 1946 ist es zu einem der intensivsten untersuchten Ferroelektrika überhaupt aufgestiegen [22]. Seine relativ einfache Struktur machten es zu einem oft genutzten Modellsystem der Ferroelektrizität [23]. Das in den letzten Jahren entstandene Interesse an dünnen Perowskitfilmen als Ausgangspunkt neuer technischer Anwendungen rückte BaTiO_3 erneut in das Zentrum der aktuellen Forschung. Die Eigenschaften der Substrate sind hierbei von entscheidender Bedeutung für das ferroelektrische Verhalten. Perowskite setzen sich nach der Summenformel ABO_3 zusammen, wobei es sich bei A um ein Metall der seltenen Erden oder Erdalkalimetall und bei B um ein Übergangsmetall handelt. Im einfachsten Fall ergibt sich eine kubische Struktur, wie in Abb. 2.2 am Beispiel des BTOs im Kugelmodell veranschaulicht ist.

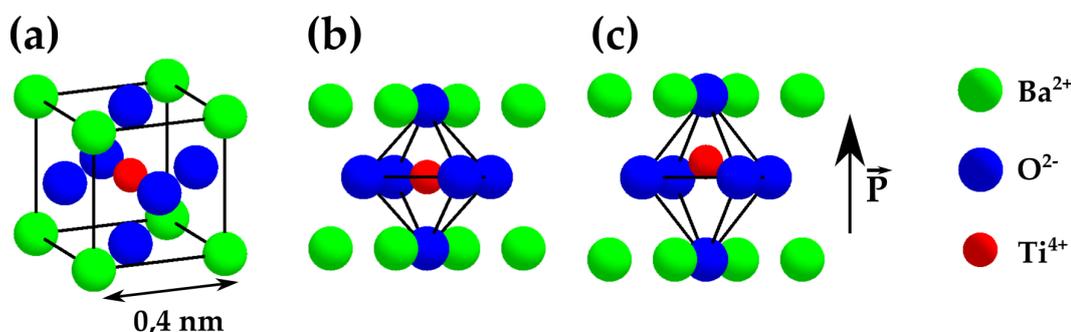


Abb. 2.2.: Die Perowskitstruktur von $\text{BaTiO}_3(001)$ im Kugelmodell, wobei (a) und (b) die kubische Einheitszelle aus zwei Perspektiven veranschaulichen. In (a) sind die zweifach positiv geladenen Ba-Ionen zur Darstellung der kubischen Struktur durch Striche verbunden, wohingegen in (b) der Sauerstoffoktaeder mit den zweifach negativ geladenen O-Ionen eingezeichnet ist. In (c) ist die Ausbildung der spontanen Polarisation in der ferroelektrischen Phase durch eine tetragonale Verzerrung der Einheitszelle und einer Verschiebung des vierfach positiv geladenen Ti-Ions in einer der $\langle 001 \rangle$ -Richtungen verdeutlicht.

Sie wird in der paraelektrischen Phase oberhalb der Curie-Temperatur des BTO-Festkörpers von $T_{C,F} = 393 \text{ K}$ beobachtet [24], wobei sich eine zentralsymmetrische Einheitszelle mit kubischer Symmetrie ($Pm\bar{3}m$) ausbildet. Diese ist in Abb. 2.2 (a) und (b) aus zwei unterschiedlichen Perspektiven dargestellt. Die zweifach positiv geladenen Barium-Kationen befinden sich an den Ecken und die zweifach negativ geladenen Sauerstoff-Anionen an den flächenzentrierten Positionen. Das vierfach positiv geladene Titan-Kation im Zentrum des Kubus sorgt in der paraelektrischen Phase für Ladungsneutralität. In der ferroelektrischen Phase unterhalb $T_{C,F}$ nimmt die Einheitszelle eine tetragonale Struktur ($P4mm$) mit einer Verzerrung um $\approx 1\%$ entlang einer $\langle 001 \rangle$ -Richtung an (Abb. 2.2). Dies geht einher mit einer Verschiebung des Ti-Ions entlang der gleichen Achse, so dass es seine zentrale Position innerhalb des Sauerstoffoktaeders verlässt. Die Verschiebung der Ladungsschwerpunkte zueinander bewirkt letztlich die Ausbildung der spontanen Polarisation. Je nach Richtung der Verzerrung sind sechs mögliche Polarisationsrichtungen im Einkristall möglich. Durch Anlegen eines elektrischen

Feldes können diese in eine dieser Richtungen ausgelenkt werden und verharren bei Abwesenheit des Feldes in dieser Orientierung. Das Strukturphasendiagramm in Abb. 2.3 zeigt, dass noch weitere strukturelle Phasen des BTOs bei niedrigeren Temperaturen mit geänderter Polarisationsrichtung existieren.

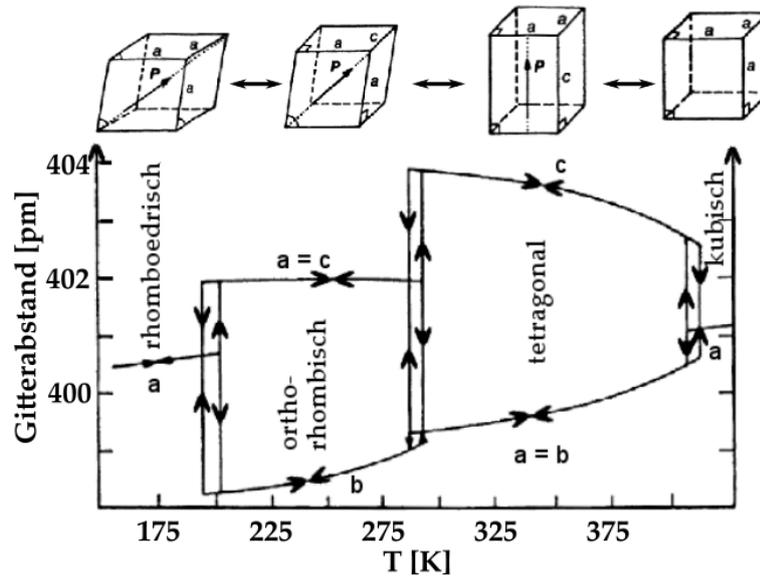


Abb. 2.3.: Strukturphasendiagramm von BaTiO₃ mit den jeweils eingezeichneten Strukturen: Die Gitterparameter a , b und c sind in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt [25].

In der orthorhombischen Phase dreht die polare Achse aus der $\langle 001 \rangle$ - in eine der $\langle 011 \rangle$ -Richtungen [26] und in der rhomboedrischen Phase verläuft sie entlang einer der $\langle 111 \rangle$ -Richtungen [25]. Genauere temperaturabhängige Strukturparameter sind z. B. in [27] zu finden. Die von der Struktur abhängige Polarisationsstärke ist in Abb. 2.4 gezeigt.

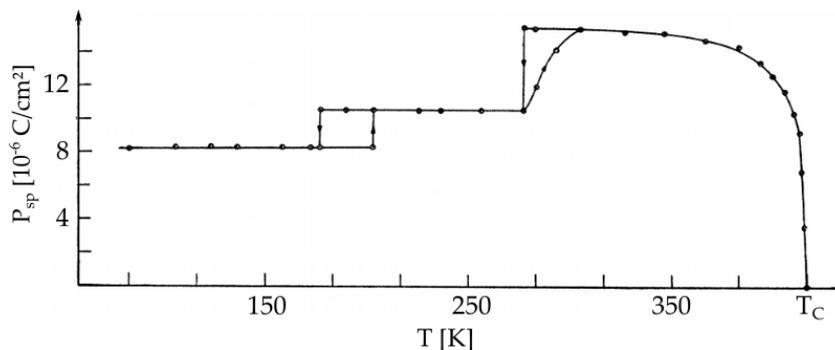


Abb. 2.4.: Temperaturabhängigkeit der Polarisation für BaTiO₃[24].

Die sprunghaften Polarisationsänderungen an den Phasenübergängen korrelieren mit den Strukturänderungen. Der ferroelektrische-zu-paraelektrische Phasenübergang am Curie-Punkt ist in dieser Arbeit von besonderem Interesse, da die hier durchgeführten Experimente in dessen Nähe zwischen 300–550 K lagen.

Der Phasenübergang kann mit Hilfe der phänomenologischen Ginzburg-Landau-Theorie beschrieben werden. Ursprünglich zur Beschreibung der Supraleitung entwickelt [28], konnte

sie auch auf andere Systeme, bei denen ein Ordnungsparameter den jeweiligen Zustand eines makroskopischen Systems beschreibt, übertragen werden. Als Ordnungsparameter für den ferroelektrischen Phasenübergang wird die Polarisation P gewählt [29]. Die freie Energie F des Systems wird nach den Potenzen des Ordnungsparameters P um T_C entwickelt

$$F(P, T) = \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 - \frac{1}{2}PE_{\text{aus}} \quad (2.4)$$

und die stationäre Lösungen der freien Energie gesucht. Durch Festlegung der Entwicklungsparameter (α , β und γ) kann ein Phasenübergang erster Ordnung, bei der sich die Polarisation sprunghaft ändert, bzw. zweiter Ordnung, bei kontinuierlicher Änderung, nach der Ehrenfest-Klassifizierung beschrieben werden [30]. BaTiO₃ besitzt aufgrund der sprunghaften Änderung des Ordnungsparameters einen Phasenübergang erster Ordnung. Für den ferroelektrischen Fall folgt aus Gl. 2.4 für die spontane Polarisation P_{Sp} :

$$P_{\text{Sp}} = \pm \sqrt{\frac{|\beta| + \sqrt{\beta^2 - 4\gamma\chi^{-1}(T)}}{\gamma}}, \quad \text{mit} \quad \chi(T) = \frac{C}{T - T_C} \quad (2.5)$$

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Suszeptibilität $\chi(T)$ entspricht für $T > T_C$ dem Curie-Weiss-Gesetz, mit der Curie-Konstante C . Eine genauere Darstellung dieser phänomenologischen Ableitung findet sich in [31]. Neben dieser grundsätzlichen Beschreibung gibt es noch zwei weitere Modelle, mit denen die Dynamik dieses Phasenüberganges auf atomarer Ebene verstanden werden kann: der Ordnungs-Unordnungs- und der Verschiebungsübergang [1]. Das erste Modell basiert auf einer energetischen Betrachtung. Es geht davon aus, dass die Ionenpositionen innerhalb der BTO-Einheitszelle unterschiedliche Potenzialminima besitzen. Im paraelektrischen Fall ist die mittlere Aufenthaltswahrscheinlichkeit aller möglichen Ti-Positionen hierbei das Zentrum des Kubus. Demnach sind zwar lokale spontane Polarisierungen der Einheitszellen in diesem Modell erlaubt, jedoch im Mittel Null. Erst die Begünstigung einer Verschiebung der Ti-Ionen entlang einer der $\langle 001 \rangle$ -Richtungen unterhalb T_C führt zu einer langreichweitigen Ordnung und zu einer Polarisation $\neq 0$. An den Phasenübergängen bei tieferen Temperaturen verringert sich die Anzahl der Potenzialminima weiter, was auch die Symmetrie der Kristallstruktur reduziert. Im Verschiebungsübergangmodell werden die Moden der Gitterschwingungen betrachtet. In der paraelektrischen Phase oszillieren die Ionen um die nichtpolaren Plätze des kubischen Gitters. Bei Annäherung an T_C geht die Frequenz einer transversalen optischen Schwingungsmode¹ gegen Null und die Ionen verschieben sich in eine der $\langle 001 \rangle$ -Richtungen. Zur Beschreibung experimenteller Ergebnisse werden meist beide Modelle herangezogen, da insbesondere BaTiO₃ nicht vollständig nur durch eines der Modelle beschrieben werden kann. Vielmehr müssen beide Phänomene berücksichtigt werden [32]. Des Weiteren gibt es z. B. auch Hinweise, dass oberhalb $T_{C,F}$ bereits polare Vorläuferbereiche existieren, die bei Annäherung an den Übergangsbereich immer größer werden und schließlich zusammen wachsen [33]. An BaTiO₃-Einkristallen konnte kürzlich gezeigt werden, dass an der Oberfläche diese Bereiche bis fast 100 K über $T_{C,F}$ aus-

¹ Der sog. *soft phonon*-Mode

gebildet sein können [34]. Entscheidend für die Ausbildung der BaTiO₃-Ferroelektrizität bei Raumtemperatur (RT) ist nach Rechnungen auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie eine Hybridisierung zwischen Titan-3d-Zuständen und den Sauerstoff-2p-Zuständen, sowie Gitterspannungen in der tetragonalen Phase [35, 36]. Die spontane Polarisierung ist in dieser Phase im allgemeinen nicht im gesamten Kristall gleich. Das der Polarisierung entgegengerichtete Depolarisationsfeld E_{dep} wird durch Ausbildung ferroelektrischer Domänen reduziert. Diese makroskopischen Bereiche einheitlicher Polarisierung sind eng mit der Kristallsymmetrie verbunden, so dass der Verlauf der Domänengrenzen nur in bestimmten Richtungen erlaubt ist. Im idealen BaTiO₃(001)-Einkristall sind benachbarte Domänen entweder um $\approx 90^\circ$ oder um 180° zueinander orientiert¹ und verlaufen jeweils entlang der {011}- bzw. der {001}-Ebenen. Beim ersten Fall ist die sog. *head-to-tail*-Anordnung bevorzugt, d.h. an der Domänengrenze richten sich die Polarisierungen so aus, dass die Ladungen gegenseitig kompensiert werden.

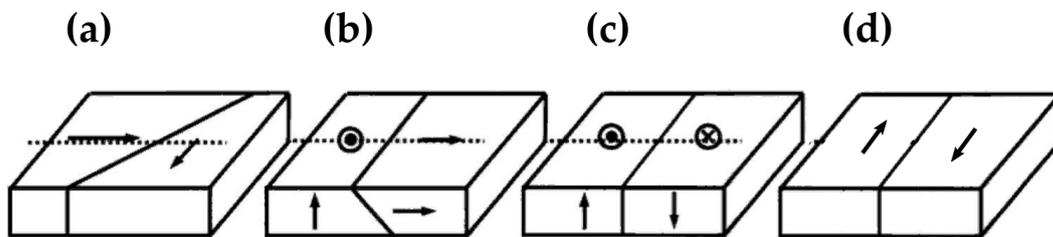


Abb. 2.5.: Ferroelektrische Domänen und -übergänge der BaTiO₃(001)-Oberfläche. Die Pfeile repräsentieren die Orientierung der Polarisierung. (a) 90° -a-a-, (b) 90° -c⁺-a-, (c) 180° -c⁺-c⁻- und 180° -a-a-Übergang (nach [37]).

An der (001)-Oberfläche werden in der Ebene liegende Bereiche gleicher Polarisierungen als a-Domänen und senkrecht zur Ebene stehende je nach außen oder innen zeigend als c⁺ oder c⁻-Domäne bezeichnet. Die 90° -Domänengrenze trennt an der Oberfläche entweder zwei a-Domänen (Abb. 2.5 (a)) oder eine a- mit einer c-Domäne (Abb. 2.5 (b)), wohingegen in der 180° -Grenze sowohl auch zwei a- (Abb. 2.5 (d)), als auch zwei c-Domänen (Abb. 2.5 (c)) ineinander übergehen können. Experimentelle und theoretische Arbeiten zeigen, dass die Domänenwandbreite in Ferroelektrika einige Gitterkonstanten beträgt [11, 38]. Die reale Domänenstruktur bildet sich im thermodynamischen Gleichgewicht unter Minimierung der Gesamtenergie aus [39]. Externe elektrische Felder, mechanische Verspannungen, mikroskopische Defekte als auch Dotierungen sind hier von Bedeutung. Des Weiteren kostet auch die Ausbildung von Domänengrenzen Energie, da in deren Umgebung die Gitterstruktur sowie die Ladungsverteilung verändert ist [40]. Beides beeinflusst wiederum die lokale Polarisierung sowie elastische Verspannungen.

Schnitte entlang der {001}-Ebenen entsprechen den stabilsten freien Grenzflächen von BaTiO₃. Die hierbei möglichen TiO₂- bzw. BaO-Terminierungen dieser Oberfläche sind in Abb. 2.6 im Kugelmodell veranschaulicht. Ältere *ab initio*-berechnete Oberflächenenergien beider Terminierungen konnten keine Bevorzugung einer bestimmten Oberflächenstruktur nachweisen [41]. Der Energiegewinn durch eine Relaxation der Oberflächenatome wird mit 10 % angegeben.

¹ Im Fall des 90° -Domänenübergangs passen die Gitter der längeren c⁻- nicht mit der kürzeren a-Seite auf Grund der Tetragonalität der Einheitszelle aneinander, so dass der Winkel bei RT $\approx 89,4^\circ$ beträgt [31].

Neuere Rechnungen zeigen eine geringfügige Tendenz zu Gunsten der TiO_2 -terminierten (Abb. 2.6 (a)) gegenüber der BaO-terminierten (Abb. 2.6 (b)) Oberfläche [42, 43]. Beide Grenzflächen sind jeweils ladungsneutral, wobei in der TiO_2 -Lage das Ti-Ion 5-fach O-koordiniert und in der BaO-Lage das Ba-Ion nur 8-fach O-koordiniert ist. Das jeweils übrige Kation weist die entsprechende Volumenkonfiguration auf. Folglich bleibt im ionischen Bild die formale vierfach-positive Ladung am Ti-Kation erhalten, was den ferroelektrischen Charakter der Grundstruktur nicht unterbricht.

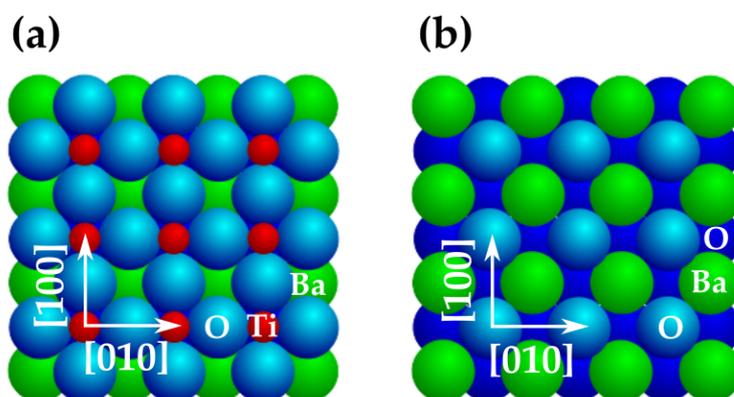


Abb. 2.6.: Die Oberflächenterminierungen von $\text{BaTiO}_3(001)$ im Kugelmodell. (a) TiO_2 - und (b) BaO-terminiert.

Die elektronische Struktur im Bereich der Fermienergie E_F ist zur Beschreibung der Leitfähigkeit und für STM-Messungen von entscheidender Bedeutung. Sie lässt sich im Ionenmodell mit lokalisierten Ladungen beschreiben. Eine Zusammenstellung der verschiedenen Arbeiten zur theoretischen Berechnung der Bandstruktur und elektronischen Zustandsdichte findet sich in [44]. In Abb. 2.7 ist die mittels *full-potential linearized augmented plane wave*-Methode berechnete Zustandsdichte eines idealen BaTiO_3 -Kristalls dargestellt.

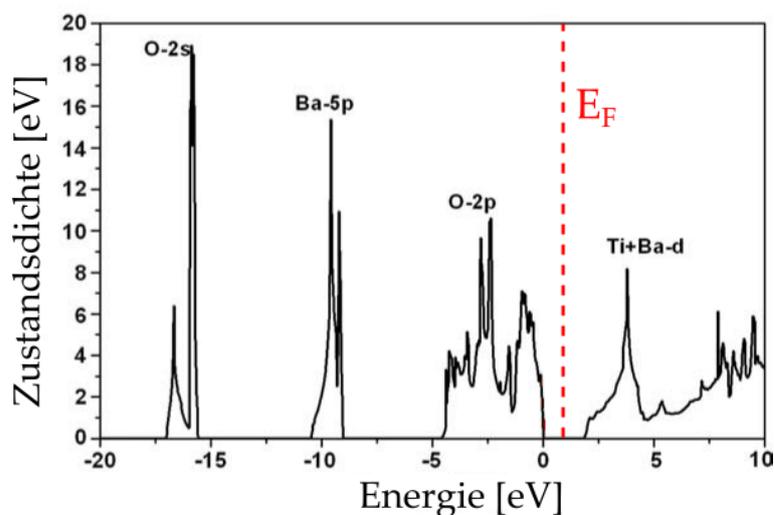


Abb. 2.7.: Mittels *full-potential linearized augmented plane wave*-Methode berechnete Zustandsdichte eines idealen BaTiO_3 -Kristalls (aus [44]).

Das unterhalb E_F liegende Valenzband wird hauptsächlich durch O-2p-Zustände gebildet. Die etwas energetisch tiefer liegenden Ba-5p- und O-2s-Zustände sind im Rahmen dieser Arbeit, d. h. bei STM-Untersuchungen, nicht relevant. Auf der unbesetzten Seite besteht das Leitungsband nahe E_F im wesentlichen aus Ti-3d-Zuständen. Im energetisch höher liegenden Teil befinden sich Ba-5d-Zustände. Die berechnete Bandlücke beträgt hier 1,8 eV. Andere mit *density functional theory* (DFT) durchgeführten Rechnungen liefern einen deutlich höheren Wert von bis zu 3,6 eV [45]. Experimentell bestimmte Werte liegen bei 3,2 eV [46]. Sie sind jedoch stark von der realen Stöchiometrie des Kristalls abhängig. Diese kann zu einer Verschiebung des Leitungsbandes sowie zu einer Verkleinerung der Bandlücke führen, was wiederum eine Erhöhung der Leitfähigkeit zur Folge hat.

Pt(001) und Au(001)-Substrat und erwartetes Schichtwachstum von BaTiO₃

Platin ist ein Edelmetall und gehört zur Gruppe der Übergangsmetalle. Die katalytische Selektivität von Pt bei der Hydrierung sowie der CO-Oxidation und seine hohe chemische Stabilität stellen Grundlage zahlreicher Einsatzmöglichkeiten dar. In der Industrie finden sich z. B. Anwendungen in Fahrzeugkatalysatoren, Thermoelementen und medizinischen Implantaten [47, 48]. Des Weiteren ist Pt aufgrund seiner hohen Schmelztemperatur von 2040 K und der Möglichkeit der gezielten Präparation sauberer wohlgeordneter Oberflächen als Substratmaterial in der Grundlagenforschung geeignet.

Die kubisch flächenzentrierte (engl.: face centered cubic - fcc) Kristallstruktur von Pt ist mit einer Gitterkonstante von $a_{Pt} = 3,923 \text{ \AA} \approx 2 \%$ kleiner als die von BTO [49].

Gold gehört ebenfalls zu den Übergangsmetallen. Die hohe Schmelztemperatur von 1337 K sowie die chemische Stabilität machen es zu einem geeigneten Substrat für UHV-Präparationen. Das Edelmetall besitzt im Volumen wie Pt eine fcc-Struktur, jedoch mit $a_{Au} = 4,08 \text{ \AA}$ eine um 2 % größere Gitterkonstante als BTO [49]. Bei beiden Substraten ist die Gitterfehlpassung zum BTO gering, was erwarten lässt, dass sich auf ihnen epitaktische BTO-Schichten mit hoher struktureller Perfektion herstellen lassen, wie auch für Pt(001)-Substrate bereits gezeigt wurde [50].

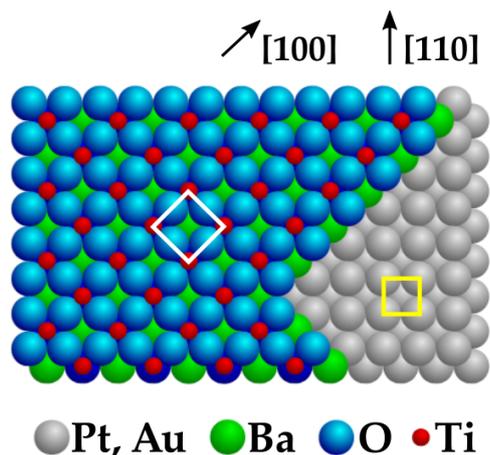


Abb. 2.8.: Kugelmodell von BaTiO₃(001) auf Pt(001) bzw. Au(001) mit eingezeichneten Einheitszellen. Im Modell ist nach [51] eine Ti-Terminierung angenommen.

Das Kugelmodell der Schichtbildung von BaTiO₃(001) auf dem Pt(001)- bzw. Au(001)-Substrat ist in Abb. 2.8 dargestellt. Die Beziehung zwischen der Einheitszelle von BTO (weiß) und dem Substrat (gelb) ist eingezeichnet. Die Gittervektoren der Einheitszelle des primitiven Gitters der Pt(001)- bzw. Au(001)-Oberfläche verlaufen aufgrund der fcc-Struktur entlang den $\langle 110 \rangle$ -Richtungen mit einem Gitterparameter von $a_{\text{Pt,Au}} / \sqrt{2}$. Die BaTiO₃-Einheitszelle hingegen richtet sich entlang den $\langle 110 \rangle$ -Richtungen aus und hat bei pseudomorphem Wachstum den Gitterabstand von $a_{\text{Pt,Au}}$. Demnach bildet die BaTiO₃(001)-(1 × 1)-Struktur bezogen auf das Pt- bzw. Au-Gitter eine $c(2 \times 2)$ -Übergitterstruktur. Die Grenzfläche zum Substrat kann sowohl BaO-, wie im Modell in Abb. 2.8 angenommen, als auch TiO₂-terminiert sein. Bei beiden Substraten wird ein pseudomorphes BTO-Wachstum erwartet, und zwar aufgrund der gleichen fcc-Struktur und des geringen Misfits. Die unterschiedlichen Vorzeichenwerte der Gitterfehlanspassungen von Pt und Au erlauben die Präparation leicht komprimierter bzw. leicht expandierter BTO-Gitterstrukturen, was für das ferroelektrische Verhalten der BTO-Schichten entscheidende Konsequenzen haben sollte. Darauf wird in Kap. 4.6 näher eingegangen.

Allerdings ist bei Pt(001) bzw. Au(001) noch zu berücksichtigen, dass bei beiden Oberflächen eine Oberflächenrekonstruktion vorliegt. Hierbei zeigt die oberste Atomlage eine hexagonale statt einer quadratischen Atomanordnung (Pt(001)-hex bzw. Au(001)-hex). Die meist als (5 × 20)-Rekonstruktion bezeichnete Oberflächenrekonstruktion der Pt(001)-hex bzw. Au(001)-hex [52–54] konnte in der Arbeitsgruppe Widdra genauer beschrieben werden. Durch Kombination von STM und hochaufgelöstem SPA-LEED (engl.: spot profile analysis low-energy electron diffraction) gelang es, diese auf eine Moiré-artige Höhenmodulation der hexagonalen Top-Lage zurückzuführen, wodurch Pt(001)- $c(26 \times 118)$ - bzw. Au(001)- $c(28 \times 48)$ -Superstrukturen entstehen [55, 56]. Allerdings stellte sich heraus, dass die hexagonale Rekonstruktion das Wachstum von BTO ungünstig beeinflusst. Statt der erwarteten (001)-Struktur zeigten die Filme ein hexagonales Beugungsbild. Erst nach der gezielten Aufhebung der Rekonstruktion gelang es, ein (001)-Wachstum zu erzwingen [57]. Auf die entsprechende Substratpräparation wird in Kap. 4.1 näher eingegangen.

2.3. Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie

Die Rastertunnelmikroskopie (STM) wurde um 1980 von Binnig und Rohrer am IBM Forschungslabor Zürich entwickelt [58], wofür sie 1986 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurden. Inzwischen hat sich STM zur wichtigsten abbildenden Untersuchungstechnik der Oberflächenphysik entwickelt. Mit ihr ist es heute routinemäßig möglich, Abbildungen mit höchster Auflösung bis in den atomaren Bereich zu erreichen. Nach einer kurzen Beschreibung der allgemeinen Funktionsweise des STMs wird auf die Variante der Rastertunnelspektroskopie (STS) eingegangen, die zum Messen der differentiellen Leitfähigkeit (dI/dU) genutzt wird. Die STS gibt Aufschluss über die lokale elektronische Zustandsdichte (engl.: local density of states - LDOS). Dies erlaubt, wie erstmals in dieser Arbeit gezeigt wird, die gezielte Untersuchung ferroelektrischer Domänenstrukturen ultradünner Filme.

2.3.1. Allgemeine Funktionsweise der Rastertunnelmikroskopie

Die Rastertunnelmikroskopie ist Teil der inzwischen weitverzweigten Familie der Rastersondententechniken. Hierbei tastet eine Messsonde mit Hilfe von Piezoaktuatoren die Oberfläche zeilenweise ab, um lokale Oberflächeneigenschaften zu bestimmen. Im Fall des STMs wird in der Regel die Oberflächenmorphologie untersucht. Als Messsonde dient eine atomar scharfe metallische Spitze, die einen Tunnelstrom I_{tun} bei Annäherung an die Probe und angelegter Spannung U_{gap} fließen lässt. In Abb. 2.9 ist das Prinzip des STMs schematisch dargestellt. Über einen Verstärker (Strom-Spannungs-Wandler) wird I_{tun} gemessen, in eine Äquivalenzspannung umgewandelt und der Steuerelektronik zugeführt. Diese regelt im aktiven Zustand den Abstand zwischen Spitze und Probe auf einen konstanten I_{tun} . Hierzu werden im üblichen Konstantstrommodus beim Abrastern Piezoaktuatoren angesteuert, die die Höhe der Spitze über der Probe in z-Richtung entsprechend variieren. Die Höhenänderung wird dann orts aufgelöst als Graustufenkontrast (Datenausgabe) dargestellt. Der für die Abbildungsprinzip des STMs wesentliche Tunnelstrom beruht auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt. Dieser beschreibt die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Elektron durch eine Potentialbarriere endlicher Höhe hindurchtunneln kann, obwohl ein Aufenthalt in dieser Zone klassisch verboten ist. Eine ausführliche quantentheoretische Beschreibung des Tunneleffektes findet sich bei Nolting [59].

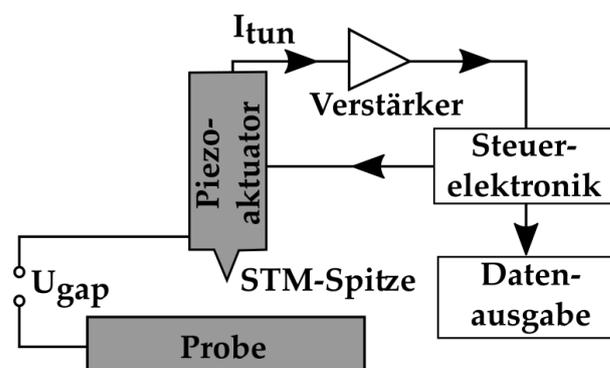


Abb. 2.9.: Schematischer Aufbau eines STMs mit Regelschleife und Datenausgabe. Der Tunnelstrom I_{tun} wird durch die zwischen Spitze und Probe angelegten Spannung U_{gap} erzeugt.

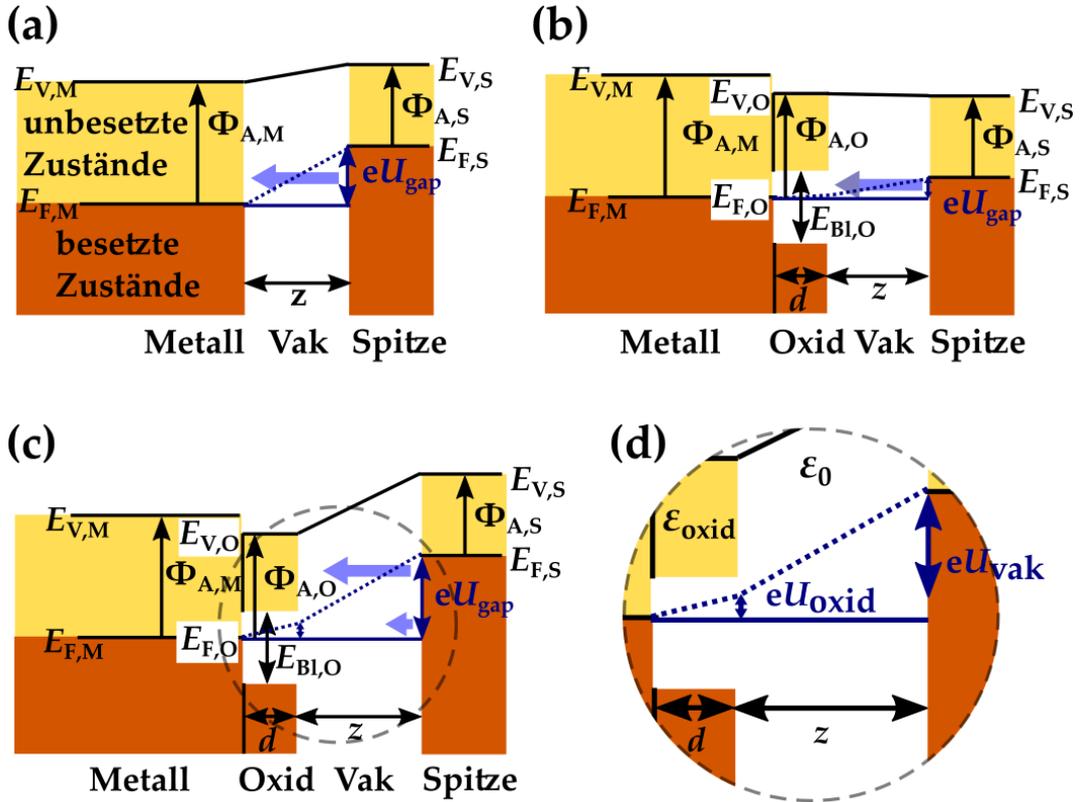


Abb. 2.10.: Potentialverlauf zwischen einer metallischen Spitze und (a) einem Metall bzw. (b) und (c) für den Fall einer dünnen Oxidschicht auf einem Metallsubstrat. Die Fermienergien von Metall, Oxid und Spitze sind mit $E_{F,M}$, $E_{F,O}$ und $E_{F,S}$, die Vakuumniveaus mit $E_{V,M}$, $E_{V,O}$ und $E_{V,S}$ und die Austrittsarbeiten mit $\Phi_{A,M}$, $\Phi_{A,O}$ und $\Phi_{A,S}$ bezeichnet. $E_{Bl,O}$ ist die Breite der Bandlücke des Oxids, d die Filmdicke und z der Tunnelabstand. Die Barrierehöhe eU_{gap} ist durch die Tunnelspannung bestimmt. (d) Aus (c) entnommenes Detailbild des Tunnelübergangs mit eingezeichnetem Spannungsabfall im Vakuum eU_{vak} und im Oxid eU_{oxid} sowie den Permittivitäten des Vakuums ϵ_0 und des Oxids ϵ_{oxid} . Erklärung siehe Text.

In Abb. 2.10 (a) wird gezeigt, welche Potentialverhältnisse zwischen einer STM-Spitze und einer metallischen Probe vorliegen. Der Potentialverlauf ist hier im Fall einer positiv an die Probe angelegten Spannung dargestellt. $E_{F,M}$ und $E_{F,S}$ markieren die jeweiligen Fermienergien der beiden Materialien, bis zu deren Energien die Zustände mit Elektronen besetzt sind (Valenzband, braun gezeichnet). Oberhalb der Fermienergien befinden sich die Leitungsbänder (gelb). Die Austrittsarbeiten $\Phi_{A,M}$ und $\Phi_{A,S}$ entsprechen den Differenzen zwischen den jeweiligen Fermienergien und Vakuumentalenergien ($E_{V,M}$ und $E_{V,S}$). Im Tunnelkontakt werden $E_{F,M}$ und $E_{F,S}$ durch den Bias (eU_{gap}) zueinander verschoben, so dass die Elektronen der besetzten Zustände der Spitze in die unbesetzten Zustände der Probe tunneln. Eine Spannung umgekehrter Polarität bewirkt ein entgegengesetztes Tunneln. Der resultierende Strom kann auf der Basis des Tersoff-Hamann-Modells [60], dass für kleine Tunnelspannungen ($U_{gap} \ll \Phi_B/e$) gilt und auf einer Beschreibung der Spitze durch eine ungestörte s-förmige Wellenfunktion basiert, mit dem Integral

$$I_{tun} \propto \int_0^{eU_{gap}} \rho_P(r, E) \cdot \rho_S(r, \pm eU_{gap} \mp E) \cdot T(E, eU_{gap}, r) dE \quad (2.6)$$

beschrieben werden. Der Transmissionskoeffizient $T(E, eU_{\text{gap}}, r)$ stellt mit

$$T(E, eU_{\text{gap}}) = \exp\left(-\frac{2z\sqrt{2m_e}}{\hbar}\sqrt{\Phi_B + \frac{eU_{\text{gap}}}{2} - E}\right) \quad (2.7)$$

ein Maß für die Tunnelwahrscheinlichkeit dar [61]. Hierbei entspricht z dem Abstand zwischen Spitze und Probe, ρ_P und ρ_S der lokale Elektronenzustandsdichte bei der Energie E relativ zum Fermineau E_F am Ort r der Probe, m_e der Elektronenmasse, \hbar dem Planckschen Wirkungsquantum und Φ_B der mittleren Potentialbarrierenhöhe mit $\Phi_B = (\Phi_{A,M} + \Phi_{A,S})/2$. Gl. 2.6 verdeutlicht, dass alle Zustände bis zur Energie eU_{gap} zum Tunnelstrom beitragen. Eine vereinfachte Lösung des Integrals kann mit

$$I_{\text{tun}} \propto U_{\text{gap}} \cdot \rho_P(E_{FS}) \cdot e^{-2qz} \quad , \text{ wobei} \quad (2.8)$$

$$q = \sqrt{\frac{2m\Phi_B}{\hbar^2}} \quad .$$

angegeben werden [60]. In Gl. 2.8 wird angenommen, dass ausschließlich Elektronen vom Fermineau der Spitze in die Zustände der Probe ρ_P bei der Energie E_{FS} zum Tunnelprozess beitragen. Die atomare Empfindlichkeit des STMs resultiert letztlich aus der in Gl. 2.8 erkennbaren exponentiellen Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Probenabstand. Bereits eine Halbierung des Abstandes bewirkt eine Stromänderung um eine Größenordnung. Aufgrund dessen tragen lediglich die vordersten Atome der Spitze zum Gesamtstrom bei, der im Idealfall durch die Wellenfunktion eines einzelnen Atoms bestimmt wird. Im Weiteren ist der ohmsche Charakter des Tunnelns bei kleinen Spannungen in Gl. 2.8 mit $I_{\text{tun}} \propto U_{\text{gap}}$ ersichtlich. Den Tunnelprozess bei höheren Spannungen, insbesondere für $eU_{\text{gap}} > \Phi_{A,M}$ (bzw. $\Phi_{A,S}$), kann das Tersoff-Hamann-Modell nicht erklären. Ein derartiger Prozess ist mit dem Tunneln durch eine trapezförmige Potentialstufe, wie es Gundlach 1966 beschrieb [62], näherungsweise vergleichbar und stellt eine Feldemission von Elektronen durch dieses Potential dar. Der Tunnelstrom $I_{\text{tun, FN}}$ des als Fowler-Nordheim-Tunneln bezeichneten Prozesses kann mit

$$I_{\text{tun, FN}} \propto U_{\text{gap}}^2 \cdot e^{c_{\text{FN}} \cdot U_{\text{gap}}} \quad (2.9)$$

beschrieben werden [60], wobei c_{FN} einer spannungsunabhängigen Konstanten entspricht. Im Gegensatz zum Tunneln bei kleinen Spannungen (Gl. 2.8) weist der Vorgang unter Fowler-Nordheim-Bedingungen keinen ohmschen Charakter auf, was beide Situationen klar voneinander unterscheidbar macht. Des Weiteren bilden sich beim Tunneln oberhalb $\Phi_{A,M}$ im Potentialtopf zwischen dem trapezförmigen Potential und der Probe bzw. Spitze stehende Elektronenwellen mit diskreten Energiezuständen aus. Diese Feldemissionsresonanzen können auch als energetisch verschobene Bildpotentialzustände angesehen werden, wobei der erste Zustand, je nach Spitzenzustand, die ungefähre Position von $\Phi_{A,M}$ angibt [63]. In der Literatur finden sich weitere Modelle mit detaillierteren theoretischen Beschreibung des STMs, die z. B. in [64] zu finden sind.

Der deutlich komplexere Potentialverlauf beim Tunnelübergang durch eine Oxidschicht in ein

metallisches Substrat ist in Abb. 2.10 (b) und (c) dargestellt. Die zusätzliche Bandlücke $E_{\text{Bl,O}}$ des Oxides beeinflusst sowohl den Spannungsabfall als auch den Kontrastmechanismus der Abbildung. So ist die STM-Abbildung von Oxiden aufgrund möglicher Aufladungseffekte schwieriger als von Metallen. Spitzen-Proben-Kollisionen, insbesondere bei hohen Tunnelströmen, sind die Folge und bewirken durch Aufnahme oxidischen Materials chemische Spitzenveränderungen, die reproduzierbares Messen erschweren. Dennoch können dünne Oxidschichten durch Wahl geeigneter Tunnelparameter reproduzierbar abgebildet werden. Je nach Spannung ergeben sich unterschiedliche Tunnelsituationen. In Abb. 2.10 (b) und (c) ist dies für Spannungen innerhalb und oberhalb der Bandlücke gezeigt. In Abb. (a) tunneln die Elektronen nicht nur durch die Vakuumbarriere in das Metall, sondern haben zusätzlich die Bandlücke des Oxides zu überwinden. Damit fließt ein geringerer Tunnelstrom bei gleichem Abstand z zur Probenoberfläche im Fall einer zusätzlichen Oxidschicht als ohne. Im Konstant-Strom-Modus nähert sich daher die Spitze der Probenoberfläche näher an als bei einer Metalloberfläche. Für kleine Spannung zeigen daher Oxidinseln auf Metallsubstraten im STM Bild eine scheinbar verringerte Höhe zur Umgebung. Im Vergleich dazu tunneln bei großen Spannungen oberhalb der Bandlücke die Elektronen direkt in das Valenzband des Oxides und nur ein kleiner Teil durch die Bandlücke. Diese Abbildungsbedingungen eignen sich, um das tatsächliche Höhenverhältnis von Oxidinseln zu bestimmen.

In beiden Situationen fällt ein Teil der angelegten Spannung U_{gap} in der Oxidschicht ab, da das Feld zwischen Spitze und Substrat eine Polarisation im Dielektrikum bewirkt. Dies ist in Abb. 2.10 (b) und (c) durch den veränderten Anstieg des Potentialgefälles angedeutet. Zur besseren Darstellung ist in Abb. 2.10 (d) ein Detailausschnitt von (c) gezeigt. In Kap. 4.4.1 wird anhand eines einfachen Modells besprochen, wie dieser Effekt zum Schreiben von Domänen genutzt werden kann.

2.3.2. dI/dU -Tunnelspektroskopie

Die Tunnelspektroskopie ermöglicht eine detaillierte Untersuchung der elektronischen Oberflächenstruktur, woraus sich Informationen z. B. über die energetische Position einer Bandlücke bestimmen lassen [65]. Die Abbildung von Oberflächenzuständen oder chemischen Bindungen stellt weitere mögliche Anwendung dar [66]. In Gl. 2.6 ist bereits der proportionale Zusammenhang zwischen Tunnelstrom und Zustandsdichte der Probe $I_{\text{tun}} \propto \int_0^{eU_{\text{gap}}} \rho_P(r, E) dE$ ersichtlich. Allerdings wird hier über sämtliche Zustände in einem Energieintervall von 0 – eU_{gap} integriert. Die Ableitung von Gl. 2.6 liefert hingegen mit

$$\frac{dI_{\text{tun}}}{dU}(U_{\text{gap}}) \propto \rho_P(r, eU_{\text{gap}})T(eU_{\text{gap}}) \quad (2.10)$$

eine Proportionalität der differentiellen Leitfähigkeit dI/dU zur lokalen Zustandsdichte der Probe ρ_P am Ort r bei einer definierten Energie (eU_{gap}). Mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers (LIV), dessen Funktionsweise im Anhang A.2 erläutert wird, ist die Ableitung dI/dU experimentell zugänglich [63]. Hierzu wird der Tunnelspannung eine Wechselfrequenz $U_{\text{mod,tun}} = \Delta U_{\text{mod,tun}} \cdot \sin(\omega_{\text{mod,tun}})$ mit der Amplitude $\Delta U_{\text{mod,tun}}$ und der Frequenz $f_{\text{mod,tun}} = \frac{\omega_{\text{mod,tun}}}{2\pi} > f_G$ aufaddiert. $f_{\text{mod,tun}}$ befindet sich hierbei oberhalb der Grenzfrequenz der Regelschleife, so dass die Abstandsregelung der Modulation des Tunnelstromes nicht folgen kann. Bei Phasenabgleich liefert die Auswertung des LIV ein Ausgangssignal $x_{\text{tun}}(U_{\text{gap}})$ von:

$$x_{\text{tun}}(U_{\text{gap}}) = \Delta I_{\text{mod,tun}}(U_{\text{gap}}) \cdot \Delta U_{\text{mod,tun}} \quad (2.11)$$

Aus der 2-fachen Division der rechten Seite der Gl. 2.11 mit $\Delta U_{\text{mod,tun}}$ erhält man den für die Spektroskopie wichtigen Zusammenhang:

$$\frac{\Delta I_{\text{mod,tun}}}{\Delta U_{\text{mod,tun}}}(U_{\text{gap}}) \stackrel{\Delta U_{\text{mod,tun}} \rightarrow 0}{=} \frac{dI_{\text{tun}}}{dU}(U_{\text{gap}}) \propto x_{\text{tun}}(U_{\text{gap}}) \quad (2.12)$$

Die Grenzwertbildung $\Delta U_{\text{mod,tun}} \rightarrow 0$ ergibt die differentielle Leitfähigkeit, die wie erwartet proportional zu x_{tun} ist. Im realen Experiment verursachen zusätzliche parasitäre Verschiebungsströme aufgrund von Kapazitäten im Aufbau, die insbesondere zwischen Spitze und Probe unvermeidlich auftreten, einen Offset im x_{tun} -Signal. Eine aktive kapazitive Kompensationsschaltung eliminiert diese Anteile größtenteils. Näheres dazu findet sich im experimentellen Teil der Arbeit in Kapitel 3.2. Ein weiterer limitierender Faktor stellt die mit der Lock-In-Technik erreichbare Energieauflösung dar. Diese ist nach Gl. 2.12 von $U_{\text{mod,tun}}$ abhängig und wird mit $\Delta E_{\text{el}} \approx 2,5eU_{\text{mod,tun}}$ abgeschätzt [67]. Addiert man die thermisch bedingte Verbreiterung $E_{\text{th}} = 4k_B T \approx 0,1 \text{ eV}$ bei Raumtemperatur hinzu [68], beträgt die Energieverbreiterung ΔE_{sts} bei einer Modulationsamplitude von $\Delta U_{\text{mod,tun}} = 0,1 \text{ V}$:

$$\Delta E_{\text{sts}} = \sqrt{\Delta E_{\text{el}}^2 + E_{\text{th}}^2} \approx 0,27 \text{ eV} \quad (2.13)$$

Das dI/dU -Signal kann sowohl als Punktspektroskopie zur energieaufgelösten Bestimmung

von elektronischen Zuständen an einer definierten Position auf der Oberfläche als auch zur Aufzeichnung der flächenmäßigen Verteilung der Zustände bei einer festen Energie (dI/dU -Bild) genutzt werden. Im Fall der Punktspektroskopie wird für kleine Spannungen der Abstand z der Spitze zur Probe konstant gehalten und U_{gap} variiert. Diese Methode eignet sich, um die Bandlücke des Oxids auszumessen. Da beim spektroskopieren oberhalb der Bandlücke bei konstantem z sehr schnell hohe Ströme fließen ($I \propto U_{\text{gap}}^2$ nach Gl. 2.9), wird hier das dI/dU -Signal bei einem konstanten I , also bei aktivierter Abstandsregelung, aufgenommen. Somit lässt sich das dI/dU -Signal über einen größeren Spannungsbereich bestimmen. Des Weiteren wird bei konstantem I auch die flächenmäßige Verteilung des dI/dU -Signals bei einer definierten Energie aufgezeichnet. Dies geschieht parallel während der Aufnahme der Oberflächentopographie.

2.4. Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) wurde 1986 von Binnig, Quate und Gerber entwickelt und basiert wie das STM auf einer Messsonde, die die Oberfläche zur Topographiebestimmung abtastet [69]. Aufgrund des großen Vorteils, mit AFM auch nicht leitfähige Proben untersuchen zu können, entwickelte sich das AFM neben dem STM zu einer der wichtigsten experimentellen Methoden zur Charakterisierung von Oberflächen. Die zahlreichen Messmodi ermöglichen teilweise einzigartige Zugangsmöglichkeiten zu den verschiedensten physikalischen Messgrößen auf der Nanometerskala; u. a. die Untersuchung der lokalen magnetischen Feldstärke auf Oberflächen mit der Magnetkraftmikroskopie (engl.: magnetic force microscopy - MFM) [70] als auch die Abbildung ferroelektrischer Domänen mittels Piezorasterkraftmikroskopie (PFM) [71, 72]. Nach einer allgemeinen Beschreibung der Funktionsweise des AFMs in Kap. 2.4.1 wird in Kap. 2.4.2 der PFM-Modus zur Abbildung ferroelektrischer Domänen vorgestellt.

2.4.1. Allgemeine Funktionsweise der Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie ist wie die Rastertunnelmikroskopie eine Rastersondentechnik, allerdings mit dem Unterschied, dass der Abstand zwischen Messsonde und Probe über eine Kraftwechselwirkung bestimmt wird. Hierbei rastert der sogenannte Cantilever, eine Blattfeder mit nanoskopisch kleiner Messspitze an deren vorderen Unterkante, die Probe ab. Die Blattfeder bildet einen elastisch biegsamen Balken (Federkonstante k_C) und reagiert auf die ortsabhängige Kraft zwischen Spitze und Probe. Die Biegung dient dabei als Messgröße zur Kartografierung der Oberfläche. Aufgrund der vielfältigen Wechselwirkungsmöglichkeiten, die zwischen Spitze und Probe auftreten können (z. B. magnetische oder elektrostatische Kraftwechselwirkungen), ergeben sich unterschiedliche Abbildungsmöglichkeiten. Grundsätzlich hängen diese vom Material des Cantilevers sowie dem Abstand der Messspitze zur Probe ab. Am gebräuchlichsten sind auf Silizium basierende Blattfedern, die zusätzlich mit einer dünnen Metallschicht versehen sein können.

Die Kraft zwischen Cantileverspitze und Probe lässt sich im einfachsten Fall näherungsweise durch ein Lennard-Jones-Potential U_{LJ} beschreiben. In Abb. 2.11 (a) ist sowohl U_{LJ} in Abhängigkeit des Spitzen-Probe-Abstandes $z_{S,P}$ [73] als auch die sich daraus ergebenden beiden Arbeitsbereiche des AFMs dargestellt.

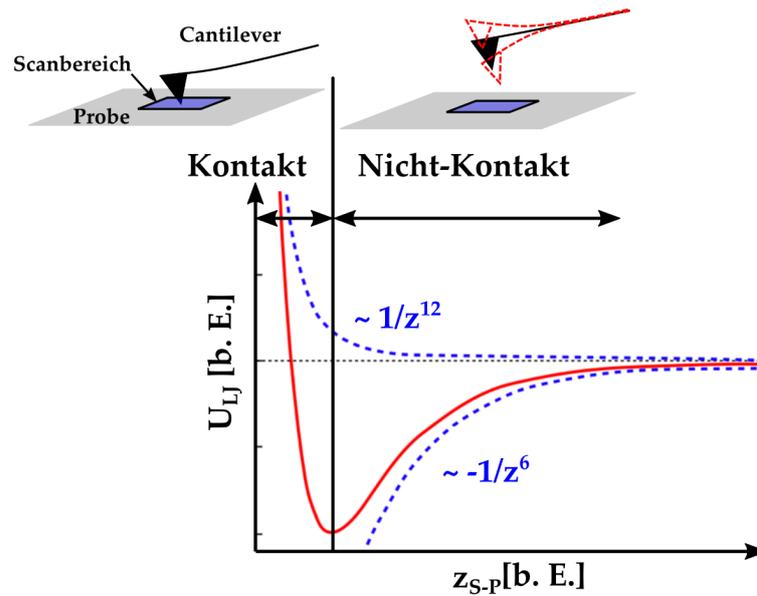


Abb. 2.11.: Das Lennard-Jones-Potential (U_{LJ}) als Funktion des Abstandes z_{S-P} zur Beschreibung der Kraftwechselwirkung zwischen Cantilever und Probe. Die beiden Arbeitsbereiche des AFMs sind veranschaulicht.

Das Lennard-Jones-Potential besteht aus einem repulsiven ($\sim 1/z^{12}$) und einem attraktiven ($\sim -1/z^6$) Anteil. Der repulsive Anteil ist mit 0,1 nm extrem kurzreichweitig und beruht darauf, dass bei Annäherung der Atomhüllen aufgrund des Pauli-Prinzips die Elektronen teilweise auf energetisch höhere Orbitale ausweichen müssen. Dieser Bereich dient als Kontaktmodus des AFMs, indem die Messsonde auf die Probenoberfläche gedrückt wird. Beim Abrastern der Probe in einem bestimmten Scanbereich kann die gemessene Kraft einer Regelschleife zur Abstandskontrolle zugeführt werden. Im Gegensatz dazu beruht der attraktive Teil des Lennard-Jones-Potentials auf einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung [73], die unter Vernachlässigung höherer Multipolelemente einer langreichweitigen Van-der-Waals-Wechselwirkung im Bereich von 1–100 nm vor der Probe entspricht [74]. In diesem attraktiven Teil der Wechselwirkung arbeitet der Nicht-Kontakt-Modus des AFMs [75, 76]. Dieser wird aber nicht weiter besprochen, da er für diese Arbeit nicht verwendet wurde.

Als Maß für die Kraft zwischen Spitze und Oberfläche dient die Biegung des Cantilevers. Zur Bestimmung der Auslenkung stehen eine Reihe von Methoden zur Verfügung, wie z. B. die piezoresistive Methode [77], die piezoelektrische Methode [78] sowie eine Methode, die auf Kapazitätsänderungen basiert [79]. Wegen ihrer universellen und einfachen Verwendung ist die gebräuchlichste Methode die von Binnig *et al.* vorgestellte optische Detektion [69]. Sie wurde in der vorliegenden Arbeit verwendet und wird in Kap. 3.2 in der schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus des AFMs näher erläutert. Im allgemeinen trifft das reflektierte Signal eines auf die spiegelnde Rückseite des Cantilevers fokussierten Laserstrahles (meist Diodenlaser) auf eine Vier-Quadranten-Photodiode (engl.: position sensitive detector-PSD). Dieser Detektor besteht typischerweise aus vier unabhängigen Photodioden (A, B, C und D, Vergleich Abb. 2.12 (d)). Aus der vertikalen und lateralen Position des Laserstrahles

auf dem Sensor werden über die Gleichungen

$$F_N = (A + B) - (C + D) \quad \text{und} \quad (2.14)$$

$$F_L = (B + C) - (A + D) \quad (2.15)$$

jeweils die vertikalen (F_N) bzw. die horizontalen (F_L) Auslenkungen vom Sensormittelpunkt berechnet [80]. Die möglichen Verbiegungsarten des Cantilvers, die in Abb. 2.12 (a)–(c) veranschaulicht sind, werden anhand dieser Messgrößen (Vergleich Abb. 2.12 (d)) bestimmt.

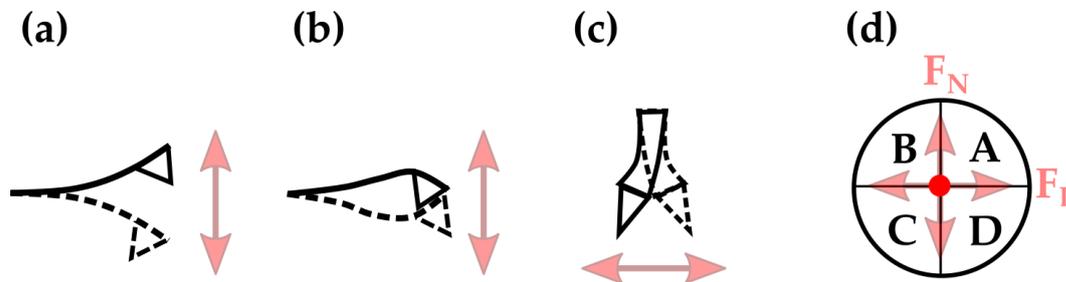


Abb. 2.12.: Veranschaulichung der möglichen Verbiegungen des Cantilvers (a–c) und der resultierenden Verschiebung der Laserstrahlposition auf der PSD.

Eine Verbiegung des Cantilvers senkrecht zur Oberfläche (Abb. 2.12 (a)) ist proportional zur vertikalen Bewegung des Laserstrahls auf dem Detektor (F_N). Eine vertikale Positionsveränderung wird allerdings auch durch laterale Kräfte verursacht, die parallel zum Cantilever auf die Spitze wirken (Abb. 2.12 (b)). Dies führt zur Stauchung (engl.: buckling) des Cantilvers und tritt insbesondere dann auf, wenn in paralleler Richtung zum Federbalken gescannt wird. Dieser Effekt wird reduziert, indem die schnelle Scanrichtung (Vorwärts- und Rückwärtsfahren) senkrecht zur Blattfeder gewählt wird. Laterale Kräfte wirken hier demzufolge senkrecht zum Cantilever auf die Spitze (Abb. 2.12 (c)). Diese Torsion des Hebelarmes verschiebt den Laserspot nach rechts oder links auf dem Detektor und wird mit F_L aufgezeichnet. Damit können z. B. aufgrund von lokal unterschiedlich starken Wechselwirkungen mit der Spitze Rückschlüsse auf die Oberflächenzusammensetzung gezogen werden [81].

Das F_N -Signal stellt die maßgebliche Regelgröße für den Kontakt-Modus des AFMs dar. Es liegt als Spannungswert vor, der vom Verstärkersystem aus dem Photodiodensignal gewonnen wird. Zu seiner Kalibrierung und Umrechnung in eine Kraft ist die Bestimmung der Kraft-Abstands-Kurve des jeweiligen Cantilvers notwendig.

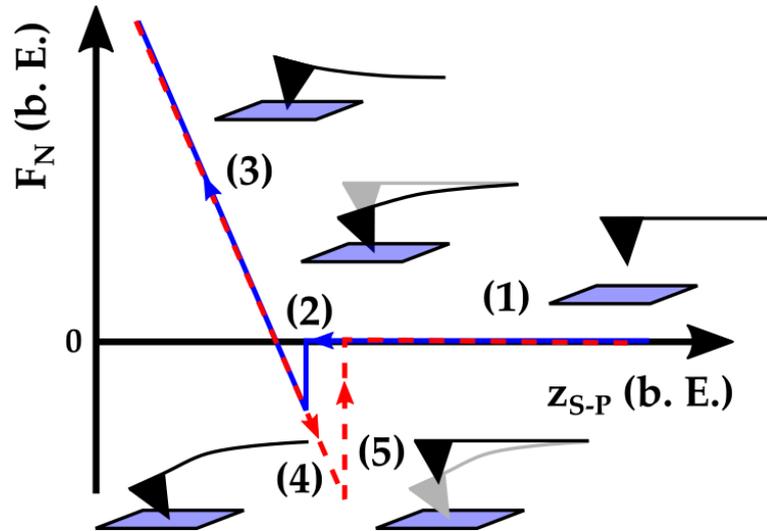


Abb. 2.13.: Idealer Verlauf einer Kraft-Abstands-Kurve nach [82] mit Markierung der wichtigen Bereiche. Beschreibung siehe Text.

Die Kalibrierkurve ist in Abb. 2.13 mit ihren wesentlichen Merkmalen charakterisiert. Weit vor der Oberfläche (1) sind die auf die Spitze wirkenden langreichweitigen attraktiven Van-der-Waalskräfte (siehe Lennard-Jones-Potential in Abb. 2.11) klein gegenüber der Rückstellkraft der Blattfeder, so dass der Cantilever nicht ausgelenkt wird ($F_N = 0$). Bei Verringerung des Abstandes z_{S-P} zur Probe (blaue Linie) nimmt die attraktive Kraft zu und überwiegt ab dem Punkt (2) die Rückstellkraft. Das hat eine sprunghafte Annäherung der Messsonde an die Probe zur Folge („jump on contact“) und der Cantilever biegt sich nach unten ($F_N < 0$). Bei weiterer Annäherung an die Probe biegt sich der Cantilever nach oben (3), da jetzt die repulsiven Kräfte zu einer Abstoßung der Spitze führen ($F_N > 0$). Beim Wegfahren des Cantilevers von der Probe (rot gestrichelte Kurve) dominieren ab $F_N < 0$ wieder die attraktiven Kräfte (4), die die Spitze an der Oberfläche halten. Durch den bereits vorhandenen Kontakt zur Probe tritt der „jump off contact“ (5, Spitze verliert den Kontakt zur Probe) in größerem Abstand zur Probe ein, als der „jump on contact“. Im Kontakt-Modus des AFMs (Arbeitsbereich (3)) gilt näherungsweise das Hook'sche Gesetz. Aus dem Anstieg der Kraft-Abstands-Kurve in diesem Bereich $\Delta F_N / \Delta z_{S-P}$ und der Kenntnis der Federkonstante der Blattfeder k_C , die dem Datenblatt des Cantilevers entnommen werden kann, wird der Kalibrierwert F_{kal}

$$F_{kal}[nN/V] = k_C[nN/nm] \cdot \frac{1}{\Delta F_N / \Delta z_{S-P}[V/nm]} \quad (2.16)$$

berechnet [80]. Dieser wird dazu verwendet, das F_N -Signal von einer Spannung in eine absolute Kraft über

$$F_N[nN] = F_{kal}[nN/V] \cdot F_N[V] \quad (2.17)$$

umzurechnen. Letztlich kann F_N genutzt werden, um im Kontakt-Modus, je nach eingeschalteter oder ausgeschalteter Abstandsregelung, entweder die Probe mit einer definierten konstan-

ten Kraft^I oder einem definierten Abstand^{II} und gleichzeitiger Kraftmessung abzuscannen. Die topografischen AFM-Messungen erfolgten in dieser Arbeit ausschließlich mit eingeschalteter Regelung, also bei konstanter Kraft.

Im konstanten Kraftmodus kann zusätzlich die Leitfähigkeit der Probe gemessen werden, was als Leitfähigkeitsrasterkraftmikroskopie^{III} (engl.: conductive atomic force microscopy - C-AFM) bezeichnet wird. Eine zusätzlich zwischen Spitze und Probe angelegte Spannung erzeugt hierbei einen Strom. Als Strommessgerät diente in dieser Arbeit der Vorverstärker des STMs.

^I Konstanter Kraftmodus (engl.: constant-force-mode)

^{II} Modus mit konstantem Abstand (engl.: constant-height-mode)

^{III} Auch als Strom-Spannungs-Mikroskopie (engl.: current sensing atomic force microscopy - CS-AFM) bezeichnet.

2.4.2. Piezorasterkraftmikroskopie

Die Piezorasterkraftmikroskopie basiert auf dem Kontakt-AFM-Modus unter Verwendung eines leitfähigen Cantilevers und bei angelegter Spannung zwischen Spitze und Probe. Sie wurde erstmals von Günther und Dransfeld 1992 zur Untersuchung ferroelektrischer Polymerfilme eingeführt[83]. Seit dem hat sie sich zu einer Standardmethode zur Abbildung und Manipulation ferroelektrischer Domänen entwickelt [84, 85]. Aufgrund ihrer hohen Auflösung und hohen Empfindlichkeit stellt sie mittlerweile eine der effizientesten und meist benutzten Technik zum Nachweisen der Ferroelektrizität dünner Schichten dar [86].

Bei PFM macht man sich den inversen piezoelektrischen Effekt des zu untersuchenden Ferroelektrikums zu nutzen. Der Effekt beschreibt den Zusammenhang zwischen der Dehnung $\mathbf{S} = (S_1, S_2, S_3)$ eines piezoelektrischen Kristalls bei einem von außen wirkenden elektrischen Feld $\mathbf{E} = (E_1, E_2, E_3)$ und wird mit

$$\mathbf{S} = \mathbf{d}^t \cdot \mathbf{E} \quad (2.18)$$

ausgedrückt. Hierbei ist \mathbf{d}^t der Tensor für den inversen piezoelektrischen Effekt. Für PFM sind zwei Haupteffekte bedeutend, für die Gl. 2.18 vereinfacht werden kann. Beim piezoelektrischen Transversaleffekt (d_{31} -Effekt), bei dem die Dehnung quer zum angelegten Feld auftritt, gilt

$$S_1 = d_{31} \cdot E_3 \quad . \quad (2.19)$$

Tritt die Dehnung parallel zum angelegten Feld auf (piezoelektrischer Longitudinaleffekt - d_{33} -Effekt), gilt

$$S_3 = d_{33} \cdot E_3 \quad . \quad (2.20)$$

In Abb. 2.14 ist der PFM-Messaufbau schematisch dargestellt.

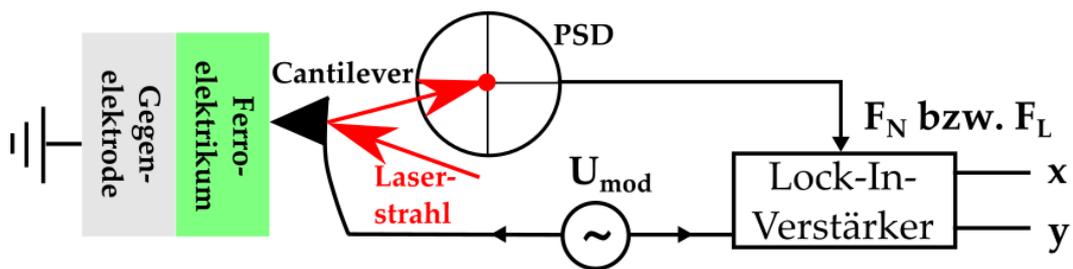


Abb. 2.14.: Schematische Darstellung des PFM-Messaufbaus.

Im Kontakt-AFM-Modus wird eine Spannung zwischen dem leitfähigen Cantilever und der Gegenelektrode angelegt, so dass näherungsweise ein homogenes elektrisches Feld im Ferroelektrikum erzeugt wird. Entsprechend des inversen piezoelektrischen Effektes, z. B. Transversal- oder Longitudinaleffekt, wird sich die Probe lokal unter der Spitze dehnen und entsprechend eine Stauchung bzw. Torsion der Blattfeder bewirken. Die resultierende Positionsveränderung des Laserspots auf der Vier-Quadranten-Photodiode (PSD) wird in F_L bzw. F_N ausgelesen. Um das Messsignal zu verstärken bedient man sich der Lock-In-Technik, bei

der eine Wechselspannung U_{mod} anstatt der Gleichspannung angelegt wird. Die anschließende Auswertung der Signale mit dem Lock-In-Verstärker ermöglicht es, sowohl die Richtung der Polarisation als auch effektive piezoelektrische Koeffizienten $d_{31,\text{eff}}$ bzw. $d_{33,\text{eff}}$ zu bestimmen. Eine nahezu vollständige Vermessung der lokalen ferroelektrischen Domänenstruktur ist mit einer lateralen Auflösung von typischerweise $\approx 20\text{--}60$ nm möglich [19]. Im Folgenden wird der in dieser Arbeit auftretende Fall einer zur Oberflächennormalen parallel^I bzw. antiparallel^{II} orientierten spontanen Polarisation $\vec{P} = (0, 0, P_3)$ (piezoelektrischer Longitudinaleffekt) einer dünnen ferroelektrischen Schicht auf einem metallischem Substrat untersucht. Das Anlegen einer Gleichspannung U_z zwischen Spitze und einer Gegenelektrode erzeugt näherungsweise ein homogenes elektrisches Feld $\vec{E}_z = E_3 \cdot \vec{e}_z$ in der ferroelektrischen Schicht, das senkrecht zur Polarisation steht. Ist E_3 größer als die Koerzitivfeldstärke wird die Polarisation an dieser Stelle entlang des Feldes ausgerichtet, was zum Schreiben von ferroelektrischen c^+ - und c^- -Domänen (\vec{P}_\uparrow bzw. \vec{P}_\downarrow) genutzt werden kann. Ferroelektrische Domänen können mit dieser Methode lokal auf der nm-Skala manipuliert werden. Bei Verwendung von kleineren Spannungen unterhalb der Koerzitivfeldstärke erfolgt das Abbilden der Domänenstruktur mit dem PFM. Je nach paralleler oder antiparalleler Orientierung der Polarisation zum elektrischen Feld ($\vec{E}_z \uparrow\uparrow \vec{P}$ bzw. $\vec{E}_z \uparrow\downarrow \vec{P}$) wird der Film unter der Spitze aufgrund des inversen piezoelektrischen Effektes expandieren oder komprimieren. Im idealisierten Fall, dass das elektrische Feld homogen zwischen Spitze und Gegenelektrode verläuft, kann das elektrische Feld mit $E_3 = \frac{U_z}{z_d}$ wie in einem Plattenkondensator beschrieben werden, wobei z_d der Schichtdicke des Ferroelektrikums entspricht. In Gl. 2.20 eingesetzt kann die lokale Deformation der Oberfläche Δz_d mittels

$$\Delta z_d = \begin{cases} +d_{33} \cdot U_z & , \quad \vec{E}_z \uparrow\uparrow \vec{P} \quad (\text{Expansion}) \\ -d_{33} \cdot U_z & , \quad \vec{E}_z \uparrow\downarrow \vec{P} \quad (\text{Kompression}) \end{cases} \quad (2.21)$$

beschrieben werden. Sie ist proportional zum piezoelektrischen Koeffizienten d_{33} der Schicht und für $\vec{E}_z \uparrow\uparrow \vec{P}$ größer und im Fall $\vec{E}_z \uparrow\downarrow \vec{P}$ kleiner Null. Die Werte für Δz_d liegen in der Größenordnung von wenigen Å für typische piezoelektrische Koeffizienten von $d_{33} \approx 100$ pm/V (vgl. $d_{33,\text{BTO}} = 90$ pm/V [87]) und einer angelegten Spannung (U_z) von einigen Volt. Diese Höhenänderung liegt im Bereich der Auflösungsgrenze des AFMs und wird für PFM-Messungen nutzbar gemacht. Hierbei wird an Stelle von U_z eine Wechselspannung $U_{\text{mod}} = \hat{U}_z \sin(\omega_{\text{mod}} t)$ angelegt, so dass sich Gl. 2.21 zu

$$\Delta z_d(t) = \begin{cases} +d_{33} \cdot \hat{U}_z \sin(\omega_{\text{mod}} t) & , \quad \vec{E}_z \uparrow\uparrow \vec{P} \quad (\text{in Phase}) \\ -d_{33} \cdot \hat{U}_z \sin(\omega_{\text{mod}} t) & , \quad \vec{E}_z \uparrow\downarrow \vec{P} \quad (180^\circ \text{ phasenverschoben}) \end{cases} \quad (2.22)$$

ändert und nunmehr eine oszillierende Oberflächendeformation beschreibt. Die Kreisfrequenz ω_{mod} wird hierbei wieder so gewählt, dass sie sich oberhalb der Regelfrequenz zur z-Abstandsregelung befindet. Im Fall $\vec{E}_z \uparrow\uparrow \vec{P}$ bewirkt nach Gl. 2.21 die positive Halbwelle der Schwingung eine Expansion und die negative eine Kompression bei angelegter U_{mod} an

^I $P_3 > 0$ für \vec{P}_\uparrow parallel

^{II} $P_3 < 0$ für \vec{P}_\downarrow antiparallel zur Oberflächennormalen

die Probe und geerdeter Spitze. In Gl. 2.22 wird diese Phasengleichheit mit dem positiven Vorzeichen von d_{33} ausgedrückt, wohingegen bei entgegengesetzter Polarisation ($\vec{E}_z \updownarrow \vec{P}$) die hier vorherrschende 180° Phasenverschiebung sich im negativen Vorzeichen¹ äußert. Dieser Zusammenhang wird zur Unterscheidung von Domänen mit PFM genutzt. Das Messprinzip ist im Anhang A.3 veranschaulicht. Die lokal oszillierende Oberflächendeformation $\Delta z_d(t)$ wird im F_N -Signal aufgezeichnet, so dass sich

$$\Delta F_N(t) = \hat{F}_N \cdot \sin(\omega_{\text{mod}} \cdot t + \Phi) \quad (2.23)$$

ergibt. Amplitude \hat{F}_N und Phase Φ von ΔF_N werden wie bereits erwähnt mit dem Lock-In-Verstärker bestimmt. Mit F_N als Eingangssignal und U_{mod} als Referenzsignal geben die Ausgangssignale

$$\begin{aligned} x_{\text{LIV}} &= \hat{F}_N \cdot \cos(\Phi) \quad \text{und} \\ y_{\text{LIV}} &= \hat{F}_N \cdot \sin(\Phi) \end{aligned} \quad (2.24)$$

eine vektorielle Darstellung von Amplitude \hat{F}_N und die Phase Φ an. Für die Grenzfälle $\Phi = 0^\circ$ (\vec{P}_\uparrow) und $\Phi = 180^\circ$ (\vec{P}_\downarrow) sind die jeweiligen PFM-Signale mit $x_{\text{LIV}} = \pm \hat{F}_N$ und $y_{\text{LIV}} = 0$ in den Abb. A.3 (a) und (b) graphisch dargestellt. Aus x_{LIV} und y_{LIV} können \hat{F}_N und die Phase Φ wie folgt berechnet werden:

$$\hat{F}_N = \sqrt{x_{\text{LIV}}^2 + y_{\text{LIV}}^2} \quad (2.25)$$

und

$$\Phi = \begin{cases} + \arccos \left(\frac{x_{\text{LIV}}}{\sqrt{x_{\text{LIV}}^2 + y_{\text{LIV}}^2}} \right) , & \text{für } x > 0 \\ - \arccos \left(\frac{x_{\text{LIV}}}{\sqrt{x_{\text{LIV}}^2 + y_{\text{LIV}}^2}} \right) , & \text{für } x < 0 \end{cases} \quad (2.26)$$

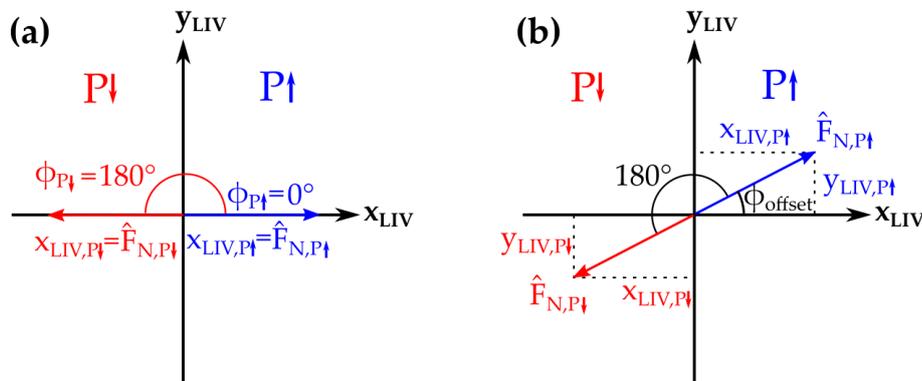


Abb. 2.15.: Vektor-Darstellung des PFM- x_{LIV} - und $-y_{\text{LIV}}$ -Signals des Lock-In Verstärkers für den Fall einer nach außen bzw. innen gerichteten spontanen Polarisation ($\vec{P} \uparrow$ bzw. $\vec{P} \downarrow$). (a) zeigt den Spezialfall, wenn Φ_{offset} für $\vec{P} \uparrow$ auf $\Phi_{\vec{P}\uparrow} = 0^\circ$ eingestellt ist, so dass $y_{\text{LIV}} = 0$ und $x_{\text{LIV},P\uparrow} = \hat{F}_{N,P\uparrow}$ gilt. (b) stellt den allgemeinen Fall mit $\Phi_{\text{offset}} \neq 0^\circ$ dar.

¹ $\sin(\omega t + 180^\circ) = -\sin(\omega t)$

In Abb. 2.15 ist eine Veranschaulichung des Zusammenhanges der Gleichungen 2.24, 2.25 und Gl. 2.26 in einem Zeigerdiagramm für den Fall einer nach außen bzw. nach innen gerichteten spontanen Polarisation ($\vec{P} \uparrow$ bzw. $\vec{P} \downarrow$) dargestellt. Das erste wichtige Resultat ist, dass die gemessene Phase Φ die Richtung der Polarisation mit 0° für $\vec{P} \uparrow$ bzw. 180° für $\vec{P} \downarrow$ eindeutig zuweist. Im allgemeinen führen die Kapazitäten der Zuleitungen im experimentellen Aufbau jedoch zu einer Phasenverschiebung Φ_{offset} zwischen U_{mod} und ΔF_N , was in Abb. 2.15 (b) gezeigt ist. Dies hat jedoch keine Auswirkung auf die 180° Phasendifferenz zwischen \vec{P}_\uparrow und \vec{P}_\downarrow und kann im Lock-In-Verstärker durch eine interne Phasenanpassung auf den Zustand von Abb. 2.15 (a) angeglichen werden. Dies hat den großen Vorteil, dass eine vollständige Beschreibung des PFM-Signales allein mit dem x_{LIV} -Signal möglich ist [19]. In der vorliegenden Arbeit kommt dieses Verfahren für quantitative PFM-Messungen im UHV zum Einsatz. Aus dem Vorzeichen von x_{LIV} kann auf die Richtung der Polarisation ($+ \Rightarrow \vec{P}_\uparrow$ und $- \Rightarrow \vec{P}_\downarrow$) geschlossen werden und aus dem Betrag die Amplitude \hat{F}_N . Letztlich ist die Darstellung nur eines PFM-Bildes (x_{LIV} -Signal) anstelle des Amplituden- und Phasenbildes möglich. Mittels x_{LIV} , was der Amplitude \hat{F}_N entspricht, kann ausgehend von Gl. 2.16 und 2.17 die Amplitude der Höhenänderung \hat{z} mit

$$\hat{z} = \frac{\hat{F}_N}{k_C} \propto d_{33} \quad (2.27)$$

berechnet werden. Division von Gl. 2.27 mit der Amplitude \hat{U}_z der Modulationsspannung liefert den piezoelektrischen Koeffizienten d_{33} . Im allgemeinen stellt der mit PFM ermittelte piezoelektrische Koeffizient allerdings nur einen effektiven Wert $d_{33,\text{eff}}$ dar. So haben z. B. elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Cantilever und Probe einen Einfluss auf das PFM-Signal [37], worauf im Abschnitt 4.2.1 näher eingegangen wird. Außerdem gelten die Gleichung 2.21 und 2.22 nur unter der Annahme eines homogenen elektrischen Feldes, das durch die AFM-Spitze als Elektrode nur näherungsweise gegeben ist [88]. Hinzu kommt eine starke Abhängigkeit des PFM-Signals von der Modulationsfrequenz, die vom Cantilever und dem experimentellen Aufbau abhängt [89]. Nahe der Kontaktresonanzfrequenz des Cantilevers lässt sich das PFM-Signal um mehrere Größenordnungen steigern [90]. Dies begünstigt zwar qualitative Messungen, da es eine Unterscheidung der Domänen erleichtert, quantitative Untersuchungen, z. B. die Bestimmung eines reproduzierbaren Wertes für $d_{33,\text{eff}}$, sind jedoch schwierig. Verschiedene Faktoren, wie die sich während einer Messung ständig ändernde Spitzengeometrie oder die lokal unterschiedlichen elastischen Eigenschaften der Oberfläche, beeinflussen sowohl die Resonanzfrequenz als auch deren Amplitude und folglich das PFM-Signal. Reproduzierbare Messungen lassen sich in einem Frequenzbereich bis maximal 10–20 kHz erzielen, da hier das PFM-Signal nahezu frequenzunabhängig ist.

2.5. Beugung niederenergetischer Elektronen

Die Beugung niederenergetischer Elektronen wurde in den frühen 1970ern zur systematischen Strukturuntersuchung von Oberflächen entwickelt [91]. Die Grundlage der Methode wurde bereits 1927 von Thomson und Davisson mit dem voneinander unabhängigen Nachweis von Elektronenwellen sowie deren experimentellen Entdeckung der Beugung von Elektronen durch Kristalle gelegt, für das beide 1937 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurden [92, 93]. Bei LEED werden Elektronen einer definierten kinetischen Energie $E_{\text{Kin},e}$ zwischen 10–500 eV auf die Oberfläche geschossen und das Beugungsbild der elastisch rückgestreuten Elektronen auf einem Fluoreszenzschirm sichtbar gemacht [94]. In diesem Energieintervall liegt die de Broglie Wellenlänge der Elektronen $\lambda_{\text{deBroglie},e}$, welche über

$$\lambda_{\text{deBroglie},e} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_{\text{Kin},e}}} \quad (2.28)$$

mit h dem *Planckschen Wirkungsquantum* und m_e der Elektronenmasse definiert ist, bei Werten zwischen $\approx 0,5\text{--}5 \text{ \AA}$. Damit ergibt sich eine Wellenlänge in der Größenordnung der Atomabstände von Festkörpern [95]. Des Weiteren ist die mittlere freie Weglänge bis zum inelastischen Verlust der Elektronen in diesem Energiebereich gemäß der „Universal Curve“ in der Regel kleiner als 10 \AA [96]. Die obersten Atomlagen sind somit maßgeblich für das mit elastisch reflektierten Elektronen erzeugte Beugungsbild.

Abbildung 2.16 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer 4-Gitter-LEED-Optik nach [97], wie sie auch in der eigenen Arbeit zum Einsatz kam.

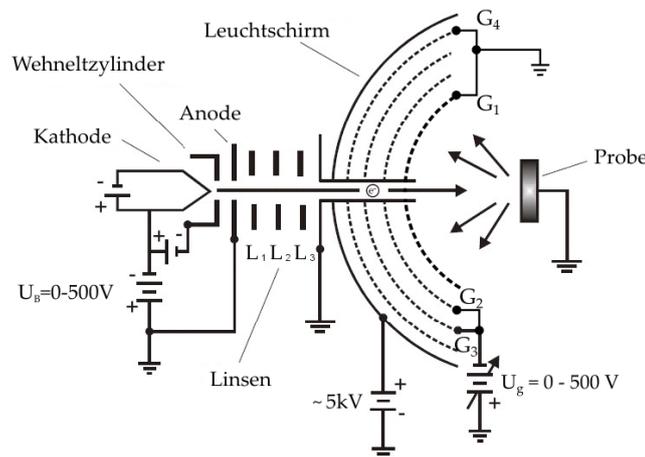


Abb. 2.16.: Der schematische Aufbau einer 4-Gitter-LEED-Optik [97].

Die Elektronen werden hierbei von der negativ geladenen Kathode emittiert und in Richtung positiver Anode (U_B) auf die vorgegebene Energie $E_{\text{Kin},e}$ beschleunigt. Der Elektronenstrahl wird mit Hilfe des Wehneltzylinders und elektrostatischer Linsen ($L_1\text{--}L_3$) auf die Probe gerichtet. Die am periodischen Atomgitter der Probe zurückgestreuten Elektronen fliegen durch vier feinmaschige Gitter auf den kalottenförmigen fluoreszierenden Leuchtschirm. Die geerdeten Gitter G_1 und G_4 sorgen für eine geradlinige Ausbreitung der Elektronen zwischen Probe und

Schirm. Ein zwischen Gitter G_2 und G_3 befindliches negatives Abbremspotential filtert den Anteil der inelastisch gestreuten Elektronen heraus. Mit Hilfe einer Hochspannung (≈ 5 kV) werden die nunmehr größtenteils elastisch gestreuten Elektronen auf den fluoreszierenden Leuchtschirm beschleunigt und das Beugungsbild sichtbar gemacht.

Die Elektronen interferieren konstruktiv, wenn die Wellenvektoren der einfallenden Elektronenwelle \vec{k}_i und der reflektierten Elektronenwelle \vec{k}_f die Laue-Bedingung erfüllen, d. h. ihre Differenz gleich einem reziproken Gittervektor \vec{G} entsprechen. An Oberflächen reduziert sich die Bedingung aufgrund der fehlenden Translationsinvarianz in Richtung der Oberflächennormalen auf eine zweidimensionale Beschreibung mit

$$\vec{k}_f^{\parallel} - \vec{k}_i^{\parallel} = \vec{G}^{\parallel} \quad , \quad (2.29)$$

da nur noch die Laue-Bedingung in der Oberflächenebene erfüllt sein muss. Veranschaulichen lässt sich Gl. 2.29 durch die Konstruktion der Ewald-Kugel im reziproken Raum. Im idealisierten Fall, dass die Elektronen nur an der ersten Atomlage gestreut werden, zeichnet man an den Positionen des reziproken Atomgitters senkrecht zur Oberfläche verlaufende Stäbe (Abb. 2.17 (a)). Von einem beliebigen Punkt des reziproken Gitters aus wird der Vektor $-\vec{k}_i^{\parallel}$ abgetragen. Der Endpunkt dieses Vektors entspricht dem Mittelpunkt der Ewald-Kugel. Die Schnittpunkte der Ewald-Kugel mit den Gitterstäben markieren die Positionen für konstruktive Interferenz. In diesem Fall ist die Laue-Bedingung erfüllt. Ein Schnitt durch die Ewald-Kugel senkrecht zur Oberfläche führt auf die zweidimensionale Darstellung in Abb. 2.17 (b). Der schwarze und der rote Halbkreis kennzeichnen hierbei zwei unterschiedliche Elektronenenergien. Unter Verwendung der höheren $E_{\text{Kin},e}$ (roter Halbkreis) sind zusätzliche Schnittpunkte höherer Beugungsordnungen vorhanden. Auf Grund der kalottenförmigen Gestalt des LEED-Leuchtschirms entsprechen die Beugungsreflexe direkt der Struktur des reziproken Gitters. Alternativ kann die 4-Gitter-LEED-Optik auch zur Auger-Elektronenspektroskopie genutzt werden. Auf diese Messmethode wird im Folgenden Abschnitt detailliert eingegangen.

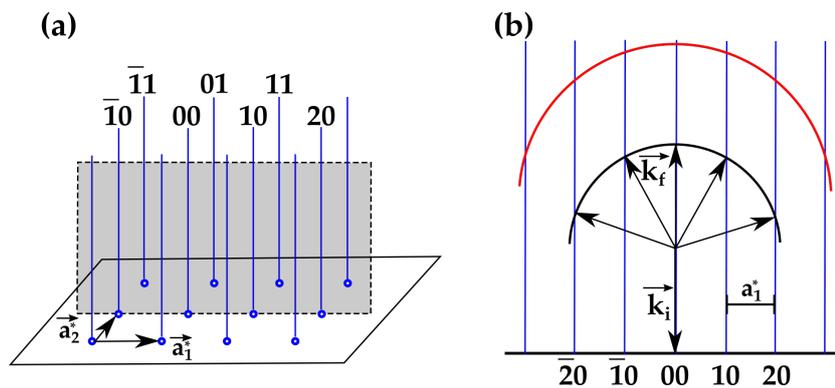


Abb. 2.17.: Veranschaulichung des Beugungsbildes im LEED-Bild mittels Konstruktion der Ewald-Kugel. (a) Darstellung des reziproken Raumes mit eingezeichneten Gitterstäben im idealisierten Fall, dass die Elektronen nur an der obersten Atomlage gestreut werden, mit senkrecht zur Oberfläche verlaufenden Gitterstäben. (b) Schnitt der Ewaldkugel durch diese Gitterstäbe entlang der grauen Ebene in (a) (schwarzer Halbkreis). Roter Halbkreis entspricht Schnitt durch die Ewaldkugel bei höherer Elektronenenergie.

2.6. Auger-Elektronenspektroskopie

Die Auger-Elektronenspektroskopie (AES) wird hauptsächlich dazu eingesetzt, um die chemische Zusammensetzung von Oberflächen zu bestimmen. Hierzu wird die kinetische Energie emittierter Elektronen vermessen. Die Grundlage dieser Messmethode bildet der Auger-Effekt, der von L. Meitner und P. Auger unabhängig voneinander in den 1920er Jahren entdeckt wurde [98–100]. Er beschreibt den strahlungsfreien Übergang energetisch angeregter Elektronen in tieferliegende Energieniveaus unter Aussendung der sogenannten Auger-Elektronen, die elementspezifische Energien besitzen.

In Abb. 2.18 ist das Prinzip des in drei Schritten ablaufenden Auger-Effektes schematisch dargestellt. Im ersten Schritt führt der Beschuss mit hochenergetischen Elektronen oder die Absorption eines Photons der Energie $\hbar\omega_1$ zu einer Ionisierung des Atoms, wobei ein Elektron die innere K-Schale verlässt (a). Das entstandene Loch wird von einem Elektron des höherliegenden $E(L_1)$ -Energieniveaus aufgefüllt (b), wobei die dabei freiwerdende Energie $E(K) - E(L_1) = \hbar\omega_1$ an ein Elektron im benachbarten Niveau $E(L_{2,3})$ übertragen wird. Dieses Elektron ist nun in der Lage, das Atom als Auger-Elektron mit der kinetischen Energie

$$E_{\text{kin}}(\text{KL}_1\text{L}_{2,3}) = E(K) - E(L_1) - E(L_{2,3}) \quad (2.30)$$

zu verlassen. Die kinetische Energie der Auger-Elektronen ist ein elementspezifischer Wert und befindet sich typischerweise im Bereich von 50–1000 eV [94]. Da die mittlere freie Weglänge bis zum inelastischen Verlust der Elektronen in diesem Energiebereich maximal 10–20 Å beträgt, eignet sich die Detektion der Auger-Elektronen für die Bestimmung der Zusammensetzung des oberflächennahen Bereiches [101].

Zusätzlich kann die hohe Oberflächenempfindlichkeit der Methode bei der Präparation ultradünner Schichten zur Bestimmung der Filmdicke d genutzt werden, vorausgesetzt, die Schicht wächst annähernd Lage-für-Lage. Die Abschwächung der Ausgangsintensität I_0 eines Substrat-Peaks wird dann näherungsweise mit

$$I = I_0 \cdot \exp\left(\frac{-d}{\lambda_e \cos(\theta)}\right) \quad (2.31)$$

beschrieben, wobei λ_e der mittleren freien Weglänge der Elektronen bis zum inelastischen

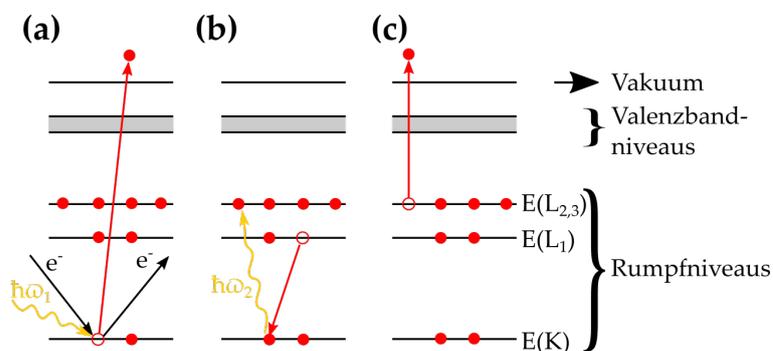


Abb. 2.18.: Schematische Darstellung des Auger-Prozesses nach [102].

Verlust und ϑ dem Raumwinkel des Analysators entspricht. Nach Umstellung von Gl. 2.31 zu $d = -\ln \frac{I}{I_0} \cdot \lambda_e \cdot \cos(\vartheta)$ kann die Schichtdicke d anhand des Verhältnisses $\frac{I}{I_0}$ abgeschätzt werden.

Zum Nachweis der Auger-Elektronen ist es erforderlich diese im Strom der Sekundärelektronen zu identifizieren. Hierzu wird mit einem Spektrometer die Energieverteilung der Elektronen gemessen. Dort erscheinen die Auger-Elektronen als kleine Peaks auf dem hohen Sekundärelektronenuntergrund (Abb. 2.19 (a)). Da letzterer stört, ermittelt man die differentielle Energieverteilung der Elektronen. Hier erscheinen die Auger-Peaks als markante Intensitätsoszillationen (Abb. 2.19 (b)). Zur Aufnahme der Auger-Spektren wird meist ein Zylinder-Spiegel-Analysator (engl.: cylindrical mirror analysator - CMA) benutzt. Alternativ lässt sich auch die in Kap. 2.5 beschriebene 4-Gitter-LEED-Optik zum Nachweis der Auger-Elektronen einsetzen.

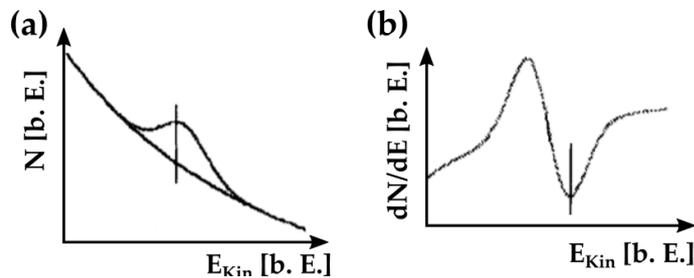


Abb. 2.19.: (a) Energieverteilung der Sekundärelektronen ($N(E)$) mit Auger-Elektronen-Peak und (b) deren Ableitung (dN/dE) zum Abzug des Sekundärelektronenuntergrundes mittels Lock-In-Technik (aus [103]).

Zur Bestimmung der Energieverteilung bzw. deren Ableitung wird die Lock-In-Technik (Anhang A.2) benutzt. Hierzu wird die Gegenspannung am Gitter mit einer Wechselfspannung ($U_{\text{mod},B}$) moduliert. Die erste harmonische Fourierkomponente des gemessenen Stromes, der mit dem Schirm während des Gegenspannungsdurchlaufes gemessen wird, entspricht der Energieverteilung $N(E)$. Die zweite harmonische Fourierkomponente ($I_{\text{AES},2\omega}$) entspricht demnach der abgeleitete Energieverteilung dN/dE und kann direkt mit dem LIV bestimmt werden.

3. Experimentelles

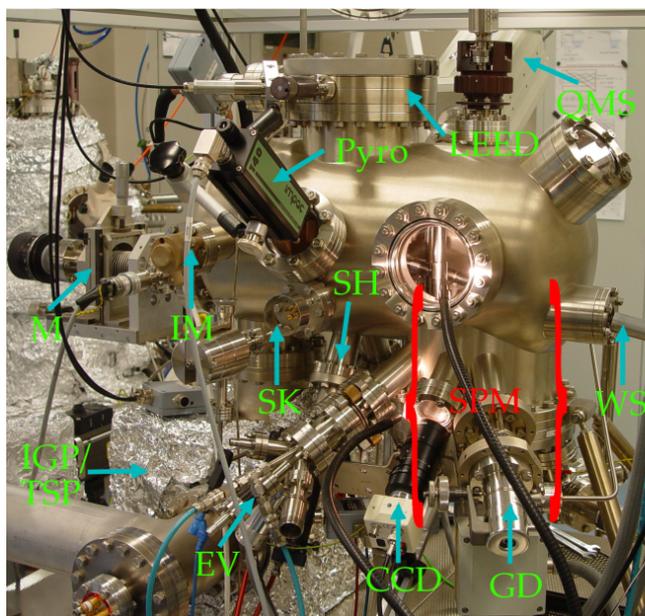
Der Großteil der Messungen erfolgte in einer Ultrahochvakuum (UHV)-Anlage, die in Kap. 3.1 kurz vorgestellt wird. Im darauffolgenden Abschnitt 3.2 wird auf das Kernstück der Apparatur, das VT-Rastersondenmikroskop für variable Temperaturen (engl.: variable temperature scanning probe microscope - VT-SPM), sowie dessen Anwendungsmöglichkeiten eingegangen. Wesentliche Beachtung finden hierbei die verbesserten Messmöglichkeiten des VT-SPM Systems, die durch mehrere apparative Umbauten erzielt wurden. Dazu gehörten insbesondere Modifikationen der Probenhalterung und Probenheizung, die es nunmehr ermöglichen, neben dem speziellen Probenträger der VT-SPM-Anlage auch das in der Fachgruppe gebräuchliche Standard-Probenträgersystem von *Omicron* zu nutzen. Dadurch können nunmehr mit Hilfe eines UHV-Koffers die Proben auch in anderen Apparaturen der Fachgruppe präpariert, gemessen und ohne Luftzutritt ins VT-SPM System transferiert und rücktransferiert werden. Die gesamten präparativen und analytischen Instrumente der Arbeitsgruppe konnten somit nutzbar gemacht werden. Des Weiteren wurde ein neuer UHV-tauglicher AFM-Vorverstärker^{II} installiert, mit dem es nun möglich ist, PFM-Messungen hoher Qualität im UHV durchzuführen.

In Kap. 3.3 wird auf die Präparation der BaTiO₃-Schichten eingegangen, die in anderen Apparaturen der Arbeitsgruppe vorgenommen wurden. Hier wird auch der Einsatz des Transferkoffers beschrieben, der den Probentransfer ohne Luftzutritt ermöglicht.

In Kap. 3.4 wird das Luft-Rasterkraftmikroskop der Firma Asylum Research vorgestellt mit dem Vergleichsmessungen unter Umgebungsbedingungen vorgenommen wurden und das als Standardgerät für Luft-PFM-Messungen zum Einsatz kommt. Zum Abschluss wird in Kap. 3.5 auf die Abtastsonden eingegangen, die für die STM- und AFM-Untersuchungen genutzt wurden.

^{II} Strom-Spannungswandler mit Verstärkungsfaktor von $1 \cdot 10^6$ V/A und einer Bandbreite von 1 MHz

3.1. Die UHV-Anlage



Rastersondenmikroskop - SPM
 Quadrupolmassenspektrometer - QMS
 Niederenergetische
 Elektronenbeugung - LEED
 Pyrometer - Pyro
 Spitzenheizung - SH
 Ionisationsmanometer- IM
 Manipulator - M
 Sputterkanone - SK
 Wobblestick - WS
 Ionengetter- und
 Titansublimationspumpe - IGP/TSP
 Elektronenstoß-
 verdampfer - EV
 CCD-Kamera - CCD
 O₂-Gasdosierer - GD

Abb. 3.1.: Die UHV-Anlage mit Bezeichnung der wichtigsten Komponenten [31].

In den Untersuchungen wurde das Variable Temperature-Scanning Probe Microscope System (VT-SPM System) der Firma *Oxford Instruments* (ehemals *Omicron*) genutzt. Es bietet die Möglichkeiten der Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie unter definierten Umgebungsbedingungen. Zur Schwingungsdämpfung, insbesondere im niederfrequenten Bereich und zur Entkopplung von Trittschall, ist die gesamte Anlage auf Luftfüßen gelagert und wurde zudem auf einem separaten Fundament im Erdgeschoss der Forschungseinrichtung platziert. Die UHV-Anlage besteht aus einer Schleusenkammer und einer Hauptkammer, die jeweils über ein eigenes Pumpsystem verfügen. Eine Verbindung der beiden Bereiche über ein manuelles Plattenventil ermöglicht das Einschleusen neuer Proben und Abtastsonden ohne Belüftung der UHV-Hauptkammer. Schleusenkammer und Hauptkammer werden mit Turbomolekularpumpen *Varian* TV 141 Modell 969^I bzw. TMU 261^{II} abgepumpt, die beide mit einer Drehschieberpumpe (RV5) der Firma *Edwards* mit dazwischen geschalteter Molekularsiebfalle (Modell KMST-100-2) betrieben werden. Ein Edelstahlfaß ($V_{\text{Faß}} = 50\text{ l}$) dient als zusätzliches Volumenreservoir, so dass die Turbomolekularpumpen auch ohne Drehschieberpumpe laufen konnten. Die Hauptkammer verfügte zudem über eine Ionengetterpumpe (Vaclon Plus 150 von *Varian*) sowie eine ST 22 Titansublimationspumpe der Firma *Vacuum Generators*. Nach dem Ausheizen bei ca. 400 K ergab sich ein Schleusendruck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar und in der Hauptkammer ein Basisdruck von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Der Druck wird mit einem Ionisationsmanometer (UHV-24) der Firma *Varian* (IM) gemessen. Die Restgasanalyse erfolgt mit einem Quadrupolmassenspektrometer (QPS) der Firma *Vacuum Generators*.

^I Saugleistung von 1051/s für N₂.

^{II} Saugleistung von 2101/s für N₂.

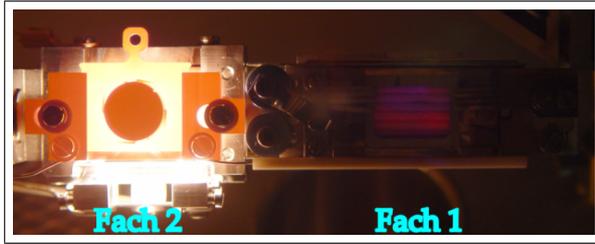


Abb. 3.2.: Sicht auf die beiden Probenfächer des Manipulators beim Elektronenstoßheizen eines mit einem Pt-Einkristall bestückten Standard-Probenträgers.

Im Manipulator (M), dessen beide Probenfächer in Abb. 3.2 zu erkennen sind, können die Proben durch Heizen und Beschuss mit Ar^+ -Ionen mit Hilfe einer Sputterkathode (SK) präpariert werden. Das Heizen erfolgt dabei typischerweise im UHV oder in einer Sauerstoffatmosphäre über den O_2 -Gasdosierer (GD). Wie bereits erwähnt, wurde der Probenmanipulator zur Aufnahme

der Standard-Probenträger St-Pr überarbeitet und um eine zusätzliche Probenaufnahme erweitert (Fach 2). Insbesondere wurde Fach 2 mit einer Elektronenstoßheizung versehen, so dass für den Standard-Probenträger auf ähnlich hohe Temperaturen geheizt werden kann wie beim VT-Probenträger (VT-Pr). Beim VT-Pr, der über eine eigene Elektronenstoßheizung verfügt, werden Temperaturen um 1400 K erreicht (Näheres zum VT-Pr in Kap. 3.2). Abb. 3.2 zeigt den in Fach 2 elektronenstoßgeheizten Standard-Probenträger, auf dem eine Pt-Probe befestigt ist. Bei typischen Betriebsparametern von 6,5 A Filamentstrom und Saugspannungen um 700 V lassen sich Temperaturen um 1300 K erreichen. Die Probentemperaturen werden mit Hilfe von zwei Pyrometern, dem Infrarot Thermometer Cyclops 52 von *Minolta/Land* (Arbeitsbereich 800–1580 K) und dem Pyrometer IPE 140 von *IMPAC* (Arbeitsbereich 350–830 K) bestimmt. Fach 1 wird hauptsächlich für LEED sowie AES genutzt. Für die LEED-Untersuchungen steht eine 4-Gitter-Optik von *Omicron* zur Verfügung. Das LEED-System erlaubt auch die Aufnahme von AES-Spektren mit Hilfe der Lock-In-Technik (Vergleich Kap. 2.6).

Kernstück der Anlage ist das VT-SPM. Sein Sockel ist mit Hilfe von vier Federn schwingungsentkoppelt aufgehängt. Zur Schwingungsdämpfung verfügt es über eine Wirbelstrombremse. Diese besteht aus einem Ring aus mehreren Dauermagneten außerhalb des Sockels. Diese Anordnung ist so konstruiert, dass kleine Kupferplatten, die am Rand des VT-SPM-Sockels angebracht sind, in den Ring aus Dauermagneten hindurch ragen können. Im Fall einer Bewegung des Sockels werden entsprechend der Lenz'schen Regel Wirbelströme im Kupfer induziert, die Magnetfelder erzeugen, die denen der Dauermagneten entgegengesetzt gerichtet sind. Das führt dazu, dass die Bewegung gebremst und Abklingzeiten von eingekoppelten mechanischen Schwingungen deutlich reduziert werden. Im Folgenden wird auf das VT-SPM näher eingegangen.

3.2. Das UHV-Rastersondenmikroskop

Das UHV-Rastersondenmikroskop erlaubt Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie sowie Rasterkraftmikroskopie im Nicht-Kontakt- und Kontaktmodus bei variablen Temperaturen. Aufbau und Funktionsbetrieb im STM-Modus sind in der Dissertation von B. Bochmann [104] und in meiner Diplomarbeit [31] detailliert beschrieben. Hier soll hauptsächlich auf den generellen Aufbau des STMs und die inzwischen durchgeführten Umbauten eingegangen werden. Zudem wird die Nutzung des Gerätes im AFM-Modus beschrieben, der im Rahmen dieser Arbeit erstmals zur Anwendung kam.

Allgemeines und Neuerungen am UHV-STM

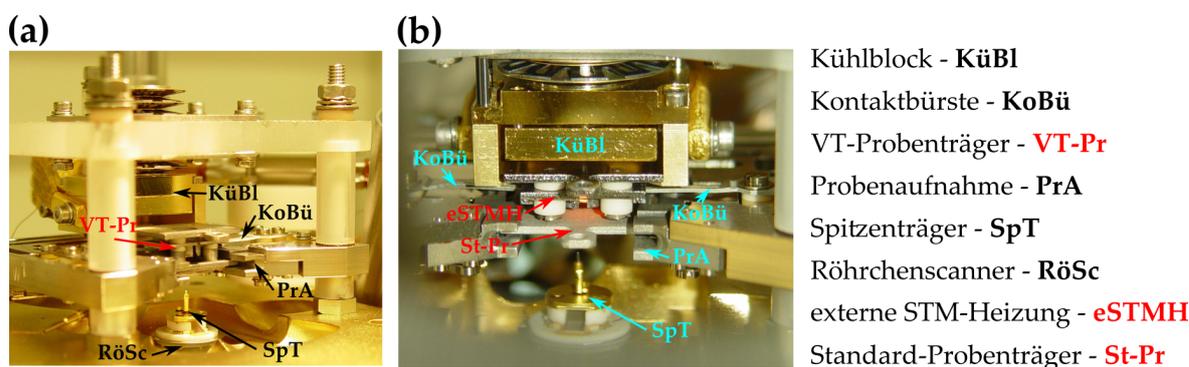


Abb. 3.3.: Detailabbildung des VT-SPMs. (a) Seitenansicht mit eingesetztem VT-Probenträger. (b) Frontalansicht mit eingesetztem Standardprobenträger und aktivierter externer STM-Heizung.

Das Rastersondenmikroskop kann je nach verwendeten Spitzenträgertyp als STM oder AFM genutzt werden. Der allgemeine Aufbau bleibt hierbei unverändert und wird im Folgenden für den STM-Modus beschrieben. Das STM besteht im Wesentlichen aus dem Probenaufnahmesystem und dem Scannersystem. In die Probenaufnahme kann der spezielle VT-Probenträger eingesetzt werden oder der Standard-Probenträger. Abb. 3.3 (a) zeigt den herkömmlichen Aufbau des STMs mit nach hinten geschobenem Kühlblock. In der Probenaufnahme (PrA) ist der VT-Probenträger eingesetzt. Der spezielle Probenträger besteht aus einer Proben- und einer Deckplatte, in dessen Mitte ein Glühfaden (Wolframdraht $\varnothing 0,3$ mm) isoliert angebracht ist. Die zwei Kontaktbürsten (KoBü) stellen die Verbindung zur Stromversorgungsquelle her, so dass beim Stromdurchfluss durch Strahlungswärme die Probentemperatur in einem Bereich von $RT < T \lesssim 550$ K stufenlos eingestellt werden kann. Abb. 3.3 (b) zeigt das STM mit eingesetztem Standardprobenträger. Der Kühlblock ist nach vorn geschoben. In diesem Zustand (Abb. 3.3 (b)) stellt der Kühlblock ein parallel zur Probenaufnahme verlaufendes zusätzliches Fach zur Verfügung. Dieses dient als Halterungsfach für eine neukonstruierte STM-Heizung und gewährleistet eine Verbindung zu den Kontaktbürsten. Die STM-Heizung besteht im wesentlichen aus einer einfachen Filamenthalterung. Sie ist in Abb. 3.3 (b) aktiv arbeitend zu sehen. Die Heizung kam sowohl für STM- als auch AFM-Messungen zum Einsatz und ermöglichte Hochtemperaturmessungen bis 550 K. Neben der Probenaufnahme lässt sich in Abb. 3.3 auch das Scannersystem erkennen. Die Abtastsonde nähert sich der horizontal gelagerten Probe von

unten. Die Sonde klemmt in einem Spitzenträger (SpT), der auf dem Röhrensanner (RöSc) aufsitzt. Der Röhrensanner ermöglicht einen maximalen Scanbereich von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ und lässt sich mittels einer Piezostapel-Grobpositionierung in alle drei Raumrichtungen bewegen (x- und y-Richtung jeweils $\pm 5 \text{ mm}$, z-Richtung 10 mm , Schrittweite $40\text{--}500 \text{ nm}$), wodurch alle Bereiche der Proben angefahren werden können. Zur Messung des Tunnelstroms wird ein Strom-Spannungswandler (STM-Vorverstärker bzw. STMPRE) mit einem Verstärkungsfaktor von $1 \cdot 10^8 \text{ V/A}$ verwendet. Das Mikroskop wird mit der Messsoftware Scala Pro in der Version 5.0 betrieben. Die Kalibrierung der Steuerung erfolgte mit Hilfe einer Ag(001)-Oberfläche,

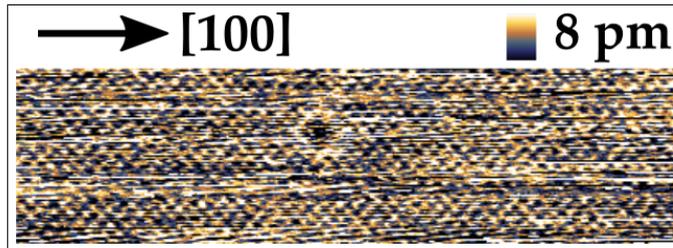


Abb. 3.4.: Atomar aufgelöste STM-Messung der Ag(001)-Oberfläche ($20 \times 5,35 \text{ nm}^2$, $-0,5 \text{ V}/4,7 \text{ nA}$) zur Kalibrierung des VT-SPMs.

die mit atomarer Auflösung gemessen wurde (Abb. 3.4). Ausgehend von den bekannten interatomaren Abständen konnten die x- und y-Scans kalibriert werden. Hierbei war eine Abweichung von 5,8% zwischen der x- und y-Skalierung wie auch darüber hinaus ein Längenunterschied zwischen schneller (x) und langsamer

Scann-Achse (y) festzustellen. Dies führt unweigerlich zu geringfügigen Bildverzerrungen. Die Verzerrungen sind insbesondere auf den Piezo Creep (Piezo Kriechen) und der Hysterese des Piezos zurückzuführen, was in der Masterarbeit von B. Schreck diskutiert wird [105]. Allerdings lassen sich diese Bildverzerrungen durch gezielte Drehung und Stauchung der Bilder leicht korrigieren. Die Kalibrierung in z-Richtung wurde durch Messung atomarer Ag-Stufen anhand der aus [49] bekannten Stufenhöhe der Ag(001)-Oberfläche¹ bestimmt. Jedoch unterliegen allen Kalibrierwerten thermisch bedingten Unsicherheiten von einigen Prozent. Sie sind darauf zurückzuführen, dass die Spannungsrampen, mit denen der Röhrensanner angesteuert wird, von temperaturabhängigen analogen Bauteilen erzeugt werden [106].

¹ $0,4086 \text{ nm}$
2

Verwendung als UHV-Rasterkraftmikroskop

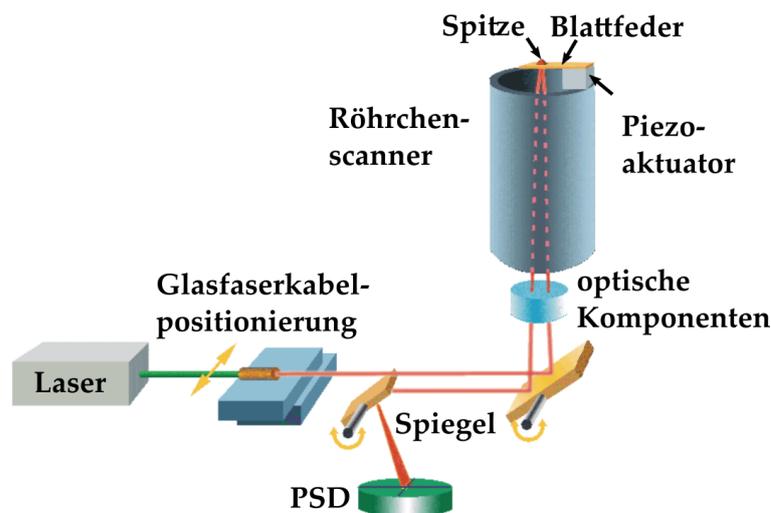


Abb. 3.5.: Schematischer Aufbau des UHV-AFM [80].

Mittels Austausch der Abtastsonde kann das VT-SPM vom STM-Modus in den AFM-Modus überführt werden, ohne die Kammer belüften zu müssen. Dazu wird der Spitzenträger für die STM-Spitze (Abb. 3.3), mittels eines Spitzenträgers für AFM-Cantilever, der in der Abbildung 3.6 gezeigt ist, mit Hilfe des Wobblesticks ausgetauscht. Ein Sonden-Transferträger (Abb. 3.12) dient der Übergabe der Spitzenträger. Der schematische Aufbau des UHV-AFM ist in Abb. 3.5 dargestellt. Die Detektion der Cantileververbiegung erfolgt optisch. Ein Laserstrahl (Laserdioden mit $\lambda = 830 \text{ nm}$) trifft über ein Umlenkensystem auf die Rückseite des Cantilevers. Dessen Reflexion wird nach Durchgang durch ein Spiegelsystem mit weiteren optischen Komponenten in der Mitte einer Vier-Quadranten-Photodiode (PSD) erfasst. Mit Hilfe verschiedener Piezomotoren werden Laserstrahl und Spiegel ausgerichtet. Während der Messung verbleiben diese Einstellungen konstant. Eine Biegung des Cantilevers resultiert in einer Verschiebung der Laserstrahlposition auf dem PSD, was letztlich in eine Normal- (F_N) und Lateralkraft (F_L) übertragen werden kann (siehe Abschnitt 2.4.1). Hierbei fährt der Cantilever die xy-Ebene ab, während die Probe Ortsfest bleibt. Da beim Scannen auch die Ausrichtung des Laserstrahls unverändert bleibt, verschiebt sich dessen Position auf der Cantileverrückseite. Dadurch ergibt sich ein ortsabhängiges Hintergrundsignal, das insbesondere die für AFM im Kontaktmodus verwendete Regelgröße F_N beeinflusst. Die Folge kann der Kontaktverlust zur Probe oder eine lokale Zerstörung der Oberfläche sein. Im Anhang A.1 wird dieser Effekt näher untersucht und eine Prozedur beschrieben, um das Hintergrundsignal sichtbar zu machen und deutlich zu verringern.

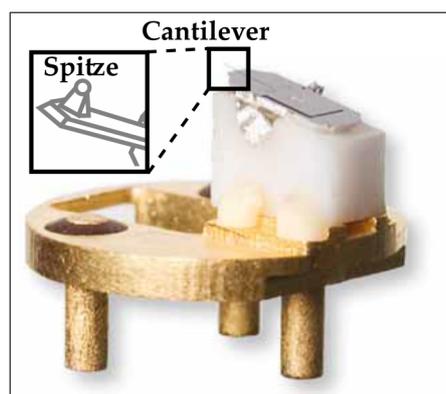


Abb. 3.6.: Omicron AFM-Spitzenträger mit Cantilever im gekennzeichnetem Bereich.

ermöglichen. Ursprünglich wurde es ausschließlich zur Bestimmung der Oberflächentopographie im Kontakt- oder Nicht-Kontaktmodus verwendet. Im Kontakt-AFM-Modus dient die Normalkraft als Regelgröße. Im Nicht-Kontaktmodus wird der Cantilever durch einen Piezoaktuator, der am oberen Ende des Röhrensanners montiert ist, nahe seiner Resonanzfrequenz angeregt. Zur Bildgebung kann entweder die Amplitude oder die Schwingungsfrequenz des Cantilevers verwendet werden. Für die AFM-Messungen kam ein von B. Bochmann entwickeltes AFM-Vorverstärkersystem (AFMPRE) mit Elektronik und UHV-Tauglichkeit

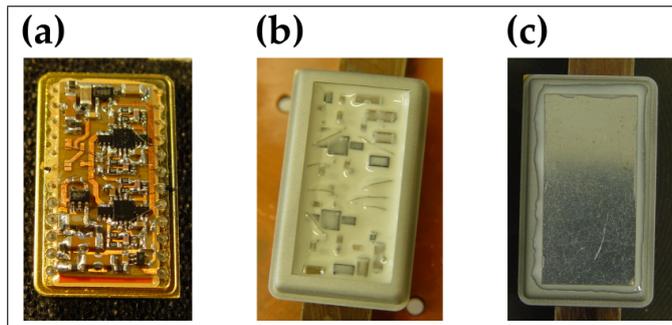


Abb. 3.7.: Versiegelung des AFM-Vorverstärkers für dessen UHV-Tauglichkeit.

in dieser Arbeit erstmals zum Einsatz. Dieses ermöglichte die hochempfindlichen PFM-Messungen, da das im PFM-Modus störende, von der Modulationsspannung erzeugte Wechselfeld nach dem Umbau effektiv von den empfindlichen Messsignalleitungen zwischen AFM-Vorverstärkersystem und PSD abgeschirmt werden konnte. Der Verstärker wandelt den

Photodiodenstrom aller vier Quadranten des PSD-Sensors in Spannungen um. Der Einbau des neuentwickelten Vorverstärkers sollte in-situ im UHV nahe des Sensors (Abb. 3.8 (a)) erfolgen. Dies gewährleistet ein besseres Signal-Rauschverhältnis um bis zu einer Größenordnung im Vergleich zur üblichen ex-situ Anordnung. Allerdings war der AFM-Vorverstärker noch nicht vollständig fertig gestellt. Insbesondere war noch die UHV-dichte Verkapselung der Elektronikplatine zu realisieren. Hierzu wurde wie folgt vorgegangen. Zunächst wurde die Platine mit nicht leitfähigem Epoxidharz EPO-TEK H77 ($R \geq 1 \cdot 10^{13} \Omega\text{cm}$) und einer dazwischen befindlichen Kaptonfolie elektrisch isoliert auf seinem Gehäuseboden geklebt (Abb. 3.7 (a)). Nach Verdrahtung der Zuführungen erfolgte die Aufklebung des Gehäuserahmens sowie die schrittweise Füllung mit Klebstoff (Abb. 3.7 (b)). Ein Abdeckblech vervollständigt das Gehäuse (Abb. 3.7 (c)). In einem letzten Schritt wurden die voneinander elektrisch getrennten Bereiche des Gehäuses (Gehäuseboden, -deckel und Abdeckblech) mit dem leitfähigen EPO-TEK H20E ($R \leq 4 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$) verbunden. Neben der UHV-Tauglichkeit des AFM-Vorverstärkers konnte damit, nach dem Prinzip des Faradayschen Käfigs, auch eine Abschirmung von Störsignalen realisiert werden.

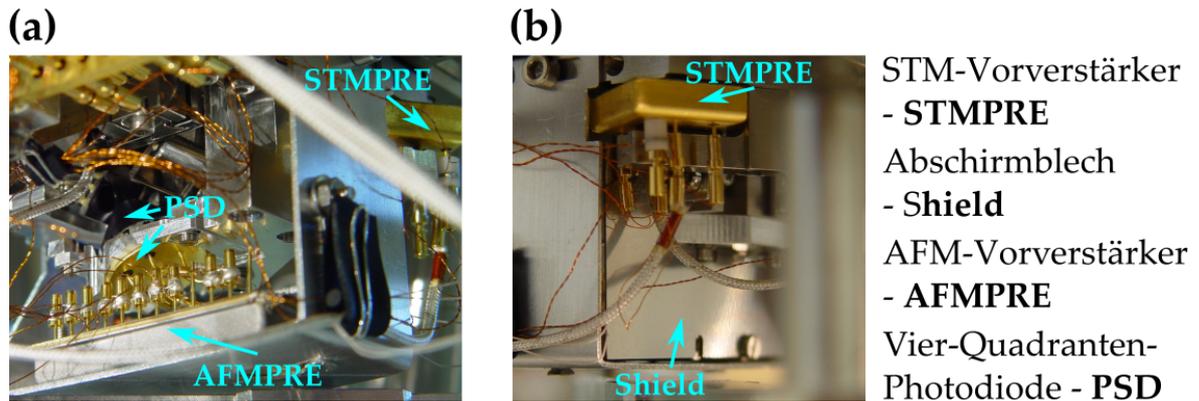


Abb. 3.8.: Sicht von zwei unterschiedlichen Seiten auf den selbstkonstruierten AFM-Vorverstärker im eingebauten Zustand.

Sowohl der AFM- als auch der STM-Vorverstärker sind in Abb. 3.8 (a) und (b) im eingebauten Zustand aus zwei unterschiedlichen Perspektiven zu erkennen. In Abb. (b) befindet sich der AFMPRE hinter einem Abschirmblech (Shield), das am Gehäuse des Verstärkers verschraubt wurde. Das Edelstahlblech schützt die Zuleitungen zwischen dem AFM-Vorverstärker und der PSD vor elektromagnetischen Feldern. Das größte Störfeld geht vom STM-Vorverstärker im Verlauf von PFM-Messungen aus. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass die für PFM-Messungen erforderliche Wechselspannung unmittelbar am Gehäuse des STMPREs anliegt und demzufolge an dieser Stelle ein elektrisches Feld ausgestrahlt wird. Die Abschirmung reduziert ein Übersprechen der Wechselspannung auf die Zuleitungen auf ein $\frac{1}{20}$. Eine Testmessung ohne und mit Abschirmblech hat ergeben, dass bei $U_{\text{mod}} = 1,99 \text{ V}_{\text{eff}}$ ein parasitäres Messsignal von jeweils $600 \mu\text{V}_{\text{eff}}$ bzw. $30 \mu\text{V}_{\text{eff}}$ zu verzeichnen ist. Zum Vergleich, ein echtes Messsignal befindet sich für $d_{33,\text{eff}} = 20 \text{ pm/V}$ im Bereich von $60 \mu\text{V}_{\text{eff}}$. Damit liegt dieses Messsignal mit Abschirmblech im Messbereich des AFMPREs. Die hohe Empfindlichkeit des Verstärkers und die nahezu vollständige Extinktion der Nebensignaleffekte stellen eine Performance für PFM-Messungen bereit, wie sie lediglich die derzeit führenden Geräte bieten können [107]. Die Verbesserungen im experimentellen Aufbau des AFMs schufen die Grundlage für neuartige Möglichkeiten zur Visualisierung ferroelektrischer Domänen unter UHV-Bedingungen, die im Folgenden vorgestellt werden.

Übersicht der verwendeten Methoden zur Visualisierung ferroelektrischer Domänen mit dem VT-SPM

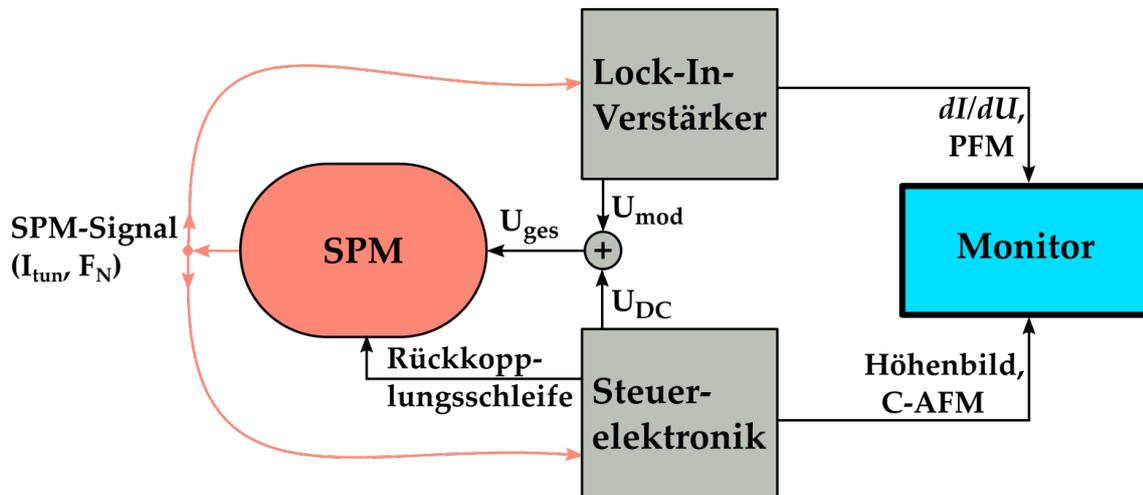


Abb. 3.9.: Übersichtsschema zur technischen Umsetzung der eingesetzten SPM-Techniken.

Zur Charakterisierung der ferroelektrischen Domänen kamen wie bereits erwähnt verschiedene SPM-Techniken im UHV zum Einsatz. Abb. 3.9 dient zur Veranschaulichung der technische Umsetzung dieser Techniken mit dem VT-SPM. Dazu gehören die dI/dU -Spektroskopie, die eine neue Möglichkeit zur Visualisierung von ferroelektrischen Domänenstrukturen mit dem STM darstellt sowie PFM als auch C-AFM. Ausgangspunkt ist die Steuerelektronik (Scala SPM und AFM CU). Diese gleicht beim zeilenweisen Abrastern der Probe das jeweilige SPM-Signal (I_{tun} oder F_N) auf einen vorab festgelegten Sollwert ab. Dazu reguliert die Elektronik über eine Rückkopplungsschleife den Abstand der Sonde zur Oberfläche. Der Monitor (Scala Pro 5.0) speichert den ortsabhängigen Abstand als Binärcode^I und visualisiert das resultierende Höhenbild in Echtzeit Linie für Linie. Alle topographischen und die jeweils dazugehörigen domänenempfindlichen Messungen wurden ausschließlich bei eingeschalteter Abstandsregelung fortlaufend vom unterem zum oberen Rand des Bildes aufgenommen. Die Steuerelektronik stellt zusätzlich eine Gleichspannung (U_{DC}) von $\pm 5 \text{ mV} \dots \pm 10 \text{ V}$ bereit, die über einen internen Generator zu einer externen Wechsellspannung ($U_{\text{mod}} = \hat{U} \cdot \sin \omega_{\text{mod}} t$) addiert und als Gesamtspannung ($U_{\text{DC}} + U_{\text{mod}}$) an die SPM-Spitze angelegt werden kann. Die Probe ist im Experiment geerdet^{II}. Die für die Lock-In-Technik erforderliche Spannung U_{mod} liefert der interne Sinusgenerator des Zwei-Phasen Lock-In-Verstärkers (LIV) von Signal Recovery (Model 5210 High Performance Dual Phase Analog Lock-in Amplifier). Die Kreisfrequenz (ω_{mod}) der Wechsellspannung wurde in allen SPM-Techniken so gewählt, dass sie einem Wert oberhalb der Maximalfrequenz der Rückkopplungsschleife entsprach. Der LIV wertet das Referenzsignal (U_{mod}) zusammen mit dem jeweiligen SPM-Signal aus und übergibt dem Monitor die berechneten Effektivwerte als Größen x_{LIV} und y_{LIV} (STM: $I_{\text{tun}} \Rightarrow dI/dU$ -Signal, PFM: $F_N \Rightarrow \text{PFM-Signal}$). Trotz des gemeinsamen Messprinzipes der einzelnen Methoden sind

^I Datenformate sind .par,tf*, .tb*, .sf* und .sb*

^{II} Die Polarität der Spannung wird in dieser Arbeit so angegeben, als wäre die Spitze geerdet und die Probe läge auf dem angegebenen Potential.

jeweilige Besonderheiten zu beachten.

Im Fall der Rastertunnelmikroskopie führen bei angelegter U_{mod} Kapazitäten der Apparatur, besonders der Kabel zwischen Spitze und STMPRE, zu Phasenverschiebungen und parasitären Verschiebungsströmen im Tunnelstrom. Mit Hilfe einer aktiven kapazitiven Kompensationsschaltung werden diese Störsignale größtenteils herausgefiltert, da diese sonst deutlich größer als das eigentliche Messsignal ausfallen können. Zur Messung der differentiellen Leitfähigkeit dI/dU wird ein Phasenabgleich zwischen Tunnelstrom und Referenzsignal mit dem Lock-In-Verstärker vorgenommen und auf dem x_{LIV} -Kanal ausgegeben. Im AFM-Modus, bei angelegter Wechselspannung, entstehen ebenfalls parasitäre Verschiebungsströme, die die PFM-Messung beeinflussen können. Da hier U_{mod} größer ist, kann dies zur Übersteuerung des STMPREs führen. Eine undefinierte Spannung zwischen Spitze und Probe wäre die Folge, da ein Teil der Spannung über den nun hochohmigen STMPRE abfällt. Mit Hilfe der gleichen aktiven kapazitiven Kompensationsschaltung wie beim STM, können die Störsignale soweit reduziert werden, dass keine Übersteuerung eintritt. Die C-AFM-Messungen erfolgen im AFM-Kontaktmodus, wobei der Strom bei angelegter Gleichspannung über den STMPRE gemessen wird¹.

Die gemessenen Daten werden mit den quelloffenen Programmen *JSTML* von M. Huth [108] und *Gwyddion* [109] ausgewertet. Weiterführende Analysen sowie die graphischen Darstellungen erfolgten mit *IgorPro* von WAVOMETRICS und *OriginPro* von OriginLab.

¹ Strommessung des STM-Vorverstärkers limitiert auf maximal 50 nA.

3.3. Probenpräparation und -transfer

Die Herstellung der epitaktischen BaTiO₃(001)-Schichten erfolgte in zwei unterschiedlichen Kammern innerhalb der Arbeitsgruppe [110–113]. In der ersten Kammer^I wurden ultradünne BTO-Schichten mit Hilfe der Molekularstrahlepitaxie hergestellt. Als Substrate dienten Pt(001) und Au(001). Die chemische Zusammensetzung und Struktur der wohl geordneten Schichten wurden mittels AES und LEED bestimmt. Die Intensitätsveränderung des Substratsignals im Auger-Spektrum während der Schichtpräparation wurde genutzt, um mit Hilfe des Lambert-Beerschem Abschwächungs-Gesetzes (siehe Kap. 2.6) die Filmdicke zu bestimmen. Vergleichsmessungen an einem stöchiometrischen BaTiO₃(001)-Einkristall zeigten, dass ein nahezu perfektes Ba : Ti : O-Verhältnis von annähernd 1 : 1 : 3 in den Filmen vorlag. Die Proben mit nominellen Schichtdicken von 0,8 nm und 1,0 nm wurden mittels einer mobilen UHV-Anlage (Vakuumtransportkoffer) in das VT-SPM zur weiteren Analyse der ferroelektrischen Eigenschaften transferiert. Eine Ionengetterpumpe (VacIon Plus 20 von *Varian*) hielt hier nach dem Ausheizen einen Basisdruck von $p_{\text{koffer}} < 1 \cdot 10^{-8}$ mbar aufrecht. Die Reinheit der Proben wurde nach dem Transfer mittels LEED-Messungen geprüft, die klare Reflexe einer BaTiO₃(001)-Struktur zeigten. Zur weiteren Präparation der Filme wurden diese schrittweise in O₂ geheizt und der Zustand mit LEED und STM-Messungen überwacht. Die Filme blieben bis zu Temperaturen um 1000 K stabil. Erst ab einer Temperatur von 1100 K wurde ein Entnetzen der Substrate beobachtet. Eine 1,0 nm dicke BaTiO₃(001)-Schicht auf Au(001) sowie eine 1,6 nm dicke BaTiO₃(001)-Schicht auf Pt(001) wurden direkt in der ersten Kammer hinsichtlich ihrer ferroelektrischen Eigenschaften mittels STM untersucht.

In der zweiten Kammer^{II} wurden dickere BTO-Schichten mit Hilfe von Magnetronspultern hergestellt (nominelle Schichtdicken 3 nm und 10 nm). Als Substrat diente hier ausschließlich Pt(001). Röntgenphotoelektronenspektroskopie- (engl.: x-ray photoelectron spectroscopy - XPS) sowie LEED-Messungen bestätigen die hohe Qualität von Stöchiometrie und Struktur der präparierten BTO(001)-Schichten. Die Probenpräparation stützte sich hierbei auch auf Untersuchungen zur Optimierung der Wachstumsparameter wohlgeordneter BTO-Schichten auf Pt (siehe Masterarbeit von A. Trützschler [112]). Der Transfer der mit Magnetronspultern hergestellten Proben erfolgte ohne Vakuumkoffer an Luft. Nach dem Transport waren zwar die Proben kontaminiert und das LEED-Bild diffus. Die Probe ließ sich aber durch Heizen in einer O₂-Atmosphäre ($p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar) bei 950 K insofern reinigen, dass die BaTiO₃(001)-Struktur im LEED wieder erkennbar war. Anhand der Schärfe der LEED-Reflexe ließ sich feststellen, dass die strukturelle Qualität der mit der Sputterdeposition hergestellten Schichten etwas schlechter ausfiel als die der MBE-Schichten.

^I Katalyse-Kammer (K. Meinel)

^{II} Große Omicron-Apparatur (S. Förster)

3.4. Das Luft-Rasterkraftmikroskop

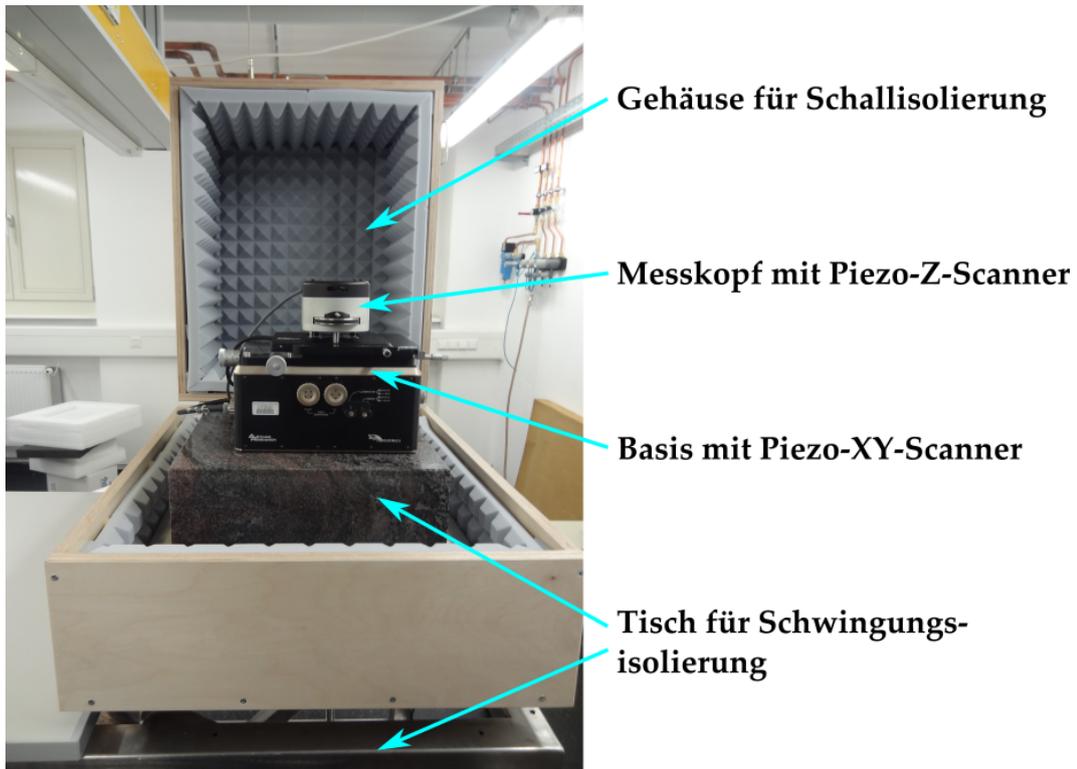


Abb. 3.10.: Luft-AFM/PMF (MFP-3D) mit Gehäuse und Tisch für Schall- und Schwingungsisolierung.

Das MFP-3D der Firma *Asylum Research* ist ein Luft-AFM mit verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten und stand als Standardmessgerät für PFM-Messungen unter Umgebungsbedingungen zur Verfügung. Das Gerät, im Folgenden als Luft-AFM/PMF bezeichnet, ist in Abb. 3.10 mit der selbstkonstruierten Schall- und Schwingungsisolierung abgebildet. Das Gerät besteht aus einem Messkopf, in dem sich ein Piezoscanner zur Abstandsregulierung zwischen Probe und Spitze befindet ($15\ \mu\text{m}$) und der Basis, auf der die Probe mit einem Piezo-XY-Scanner bewegt werden kann ($90 \times 90\ \mu\text{m}^2$). Im Kopf befindet sich zusätzlich die Laseroptik und die Photodiode, mit denen die Auslenkung des Cantilevers gemessen wird. Als Schallisolierung wurde ein aufklappbares Holzgehäuse, das im Innern mit Noppenschaumstoff verkleidet wurde, entworfen. Störgeräusche, verursacht durch Klimaanlage, Luftzufuhr und AFM-Steuerung (außerhalb Gehäuse), konnten somit effektiv gedämpft werden. Der Tisch steht zur Schwingungsisolierung des AFMs von Trittschall und Gebäudeschwingungen zum einen auf einem gesonderten Fundament und ist zum anderen aus abwechselnd harten und weichen Materialien aufgebaut. Er trägt eine $40\ \text{kg}$ schwere Granitplatte, die auf einer Gummimatte ruht, die wiederum abwechselnd auf mehreren Edelstahl- und Schaumstoffplatten aufliegt. Als Grundstativ dienen drei Luftfüße. Vertikale und laterale Schwingungen konnten anhand dieses Aufbaus auf ein Minimum reduziert werden^I, wobei das Rauschen des vertikalen F_N Kanals, der limitierende Parameter zum Messen von kleinen Änderungen im

^I im angenäherten Zustand, mit ausgeschalteter Regelung, $\Delta z_{\text{rauschen}} = 35\ \text{pm}$ und $\Delta F_{L,\text{rausch}} = 1,14\ \text{mV}$.

Topographie- und PFM-Kanal, unterhalb des angegebenen gerätespezifischen Rauschens des Z-Piezos ($\Delta z_{\text{rauschen}} < 60 \text{ pm}$) liegt [114]. Neben einem integrierten Auflichtmikroskop bietet das Gerät einen weiterentwickelten PFM-Modus, das sogenannte Dual AC Resonance Tracking (DART-Modus) [115, 116]. Hierbei wird das PFM-Signal nahe der Kontaktresonanz ($f_{0,\text{contact}}$) des Canilevers bestimmt, um ein größeres Signal zu erhalten. Bereits eine Verschiebung der Kontaktresonanz um wenige Hertz, wie sie typischerweise durch lokal unterschiedliche elastische Eigenschaften der Oberfläche sowie unvermeidbare Spitzenänderungen auftritt, kann dieses Signal um mehrere Größenordnungen variieren lassen. Der DART-Modus bietet die Möglichkeit, dass die Messung des PFM-Signals dieser Verschiebung folgen kann. Dazu werden im AFM-Kontaktmodus zwischen ferroelektrischer Probe und Cantilever zwei Sinusspannungen, jeweils mit einer Frequenz geringfügig über (f_1) und unter (f_2) der Kontaktresonanz, angelegt, so dass sie $f_{0,\text{contact}}$ flankieren. Die dazugehörigen PFM-Amplituden (A_1 und A_2) und die Phasenverschiebungen werden mit zwei separaten LIVs ermittelt. Die Frequenzen f_1 und f_2 werden des Weiteren so gewählt, dass $\Delta A = A_1 - A_2 \approx 0$ ist. Da eine Verschiebung von $f_{0,\text{contact}}$ eine Änderung von ΔA bewirkt, kann folglich diese Differenz als Eingangssignal einer Regelschleife verwendet werden. Diese regelt die Frequenzen f_1 und f_2 so, dass sie weiterhin $f_{0,\text{contact}}$ flankieren. Dabei wird darauf geachtet, dass $\Delta f = f_1 - f_2$ unverändert bleibt. Vorteil dieser Methode ist ein deutlich erhöhtes und von den elastischen Eigenschaften der Oberfläche entkoppeltes PFM-Signal.

3.5. Verwendete Abtastsonden

Während STM-Spitzen innerhalb der Fachgruppe selbst hergestellt werden, sind die AFM-Cantilever kommerziell erworben. Hierbei handelte es sich ausschließlich um leitfähige Cantilever. Die Herstellung und Präparation der STM-Spitzen sowie die Art der verwendeten Cantilever werden im Folgenden kurz besprochen.

STM-Spitzen

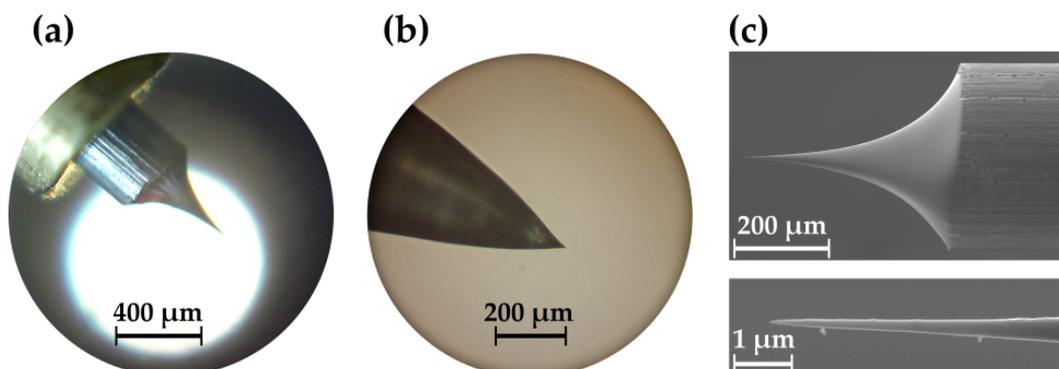


Abb. 3.11.: Wolfram-Spitze (a) und Pt-Ir-Spitze (b) aufgenommen unter dem Lichtmikroskop. Zwei verschiedene Vergrößerungen einer Wolfram-Spitze (c), abgebildet mit Rasterelektronenmikroskop im IZM.

Für die Rastertunnelmikroskopie kamen Wolfram- und Pt-Ir-Spitzen zum Einsatz. Die Wolfram-Spitzen werden durch elektrochemisches Ätzen mit Natriumhydroxid aus einem Wolframdraht (\varnothing 0,4 mm) mit einem Radius von 8–100 nm hergestellt [117, 118]. Details des Herstellungsvorgangs finden sich z. B. in meiner Diplomarbeit [31]. Im Auflichtmikroskop konnten die Spitzen hinsichtlich Reinheit und Form geprüft werden (Abb. 3.11 (a)). Zudem wurden die Spitzen am Interdisziplinären Zentrum für Materialwissenschaften (IZM) der MLU mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht (Abb. 3.11 (c)). Anhand der hier mit höherer Vergrößerung gewonnenen Aufnahmen konnten Spitzenradien von < 20 nm abgeschätzt werden. Des Weiteren wurden Pt-Ir-Spitzen (Abb. 3.11 (b)) auf Grund ihrer geringen Reaktivität mit oxidischen Proben verwendet [119]. Die Herstellung erfolgte unter Verwendung eines Pt-Ir-Drahtes (\varnothing 0,4 mm), der in eine Ätzlösung aus NaOH und NaNO_3 zyklisch (1 Hz) eingetaucht wird. Zur gleichen Zeit wurde jeweils eine Gleichspannung angelegt ($-11 \text{ V}_{\text{DC}}$), die mit einer Wechselspannung ($16 \text{ V}_{\text{AC,S-S}}$) überlagert wurde. Anschließend erfolgt eine Reinigung in einer Ethanolflamme. Näheres zum Ziehen von Pt-Ir-Spitzen findet sich z. B. in [120, 121]. Die Pt-Ir-Spitzen haben eine andere Form als die Wolfram-Spitzen, wie der Vergleich der beiden Auflichtmikroskopiebilder in Abb. 3.11 (a) und (b) zeigt. Dennoch waren atomar aufgelöste Messungen mittels Pt-Ir-Spitzen möglich. Im UHV sind weitere Schritte zur Reinigung der Spitzen notwendig. Dazu dienen neben STM-Messungen bei hohen Spannungen und Strömen auf einer reinen Silber-Oberfläche, das Sputtern und Heizen der Spitzen. Letzteres geschieht im Sondentransferhalter. Abbildung 3.12 zeigt, wie der Spitzenträger im Sonden-Transferträger auf dem dafür erforderlichen

spezifischen Probenträger (Sondenaufnahme) im Manipulatorfach 1 gehalten wird. Die Spitzenheizung besteht aus einem Filament, an das eine Hochspannung angelegt werden kann. Mittels einer Drehdurchführung wird das spulenartig gewickelte Filament von unten her an die Spitze angenähert bis sie diese umschließt. Die Spitze kann zudem vor die Sputterkanone gedreht und frontal mittels Ar-Ionenbeschuss gereinigt werden [122]. Neben dem Reinigen kann diese Spitzenbehandlung auch eine Schärfung der Spitzen bewirken [123, 124]. Beim Experimentieren zeigten sich die inerten Pt-Ir-Spitzen wie erwartet als langlebiger und robuster beim Tunneln auf BaTiO₃ als die Wolfram-Spitzen, insbesondere beim Schreiben und Abfragen von Domänen.

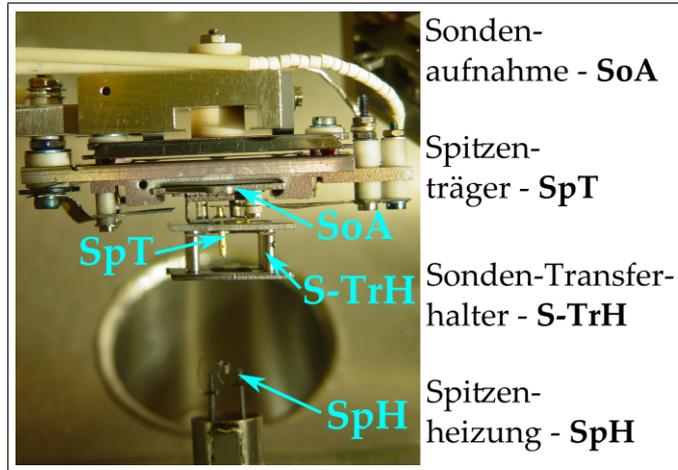


Abb. 3.12.: Sicht auf Probenfach 1 des Manipulators mit eingesetzter STM-Spitze und Spitzenheizung.

AFM-Spitzen

Im Laufe der Doktorarbeit wurden für das UHV SPM Cantilever verschiedener Längen und Breiten für AFM- und PFM-Messungen verwendet. Im Wesentlichen handelte es sich hierbei um leitfähige AFM-Spitzen der Firma *MikroMasch* mit den Bezeichnungen NSC14–NSC19. Diese waren entweder mit reinem Pt oder einer Pt-Ir Doppellage beschichtet. Abb. 3.13 zeigt eine schematische Darstellung dieses Cantilevertyps. Sehr breite Cantilever, wie der CSC17 ($w = 50 \mu\text{m}$, $l = 460 \mu\text{m}$), erwiesen sich für reine Topographie-Messungen im Kontakt-Modus und Messungen der lateralen Verbiegung des Cantilevers als am besten geeignet. Das in Kap. 3.2 angesprochene und im Anhang A.1 genauer beschriebene Problem des Hintergrundsignals (F_{offset}) ist aufgrund der großen Breite des Cantileverrückens bei diesen Cantilevertypen reduziert. Andererseits bildet die relative große Fläche von $50 \times 460 \mu\text{m}^2$ zusammen mit der Probenoberfläche einen Kondensator großer Kapazität, was dazu führt, dass bei angelegter elektrischer Wechselspannung die große Fläche des Cantilevers mit deutlich größerer Amplitude schwingt als die Amplitude des PFM-Signales. Um dieses Hintergrundsignal zu minimieren bedarf es kleinerer Flächen. Die mit Pt-Ir beschichteten NSC14^I und NSC18^{II} erwiesen sich aufgrund ihrer kürzeren Länge am geeignetsten für PFM-Messungen auf Proben mit kleiner piezoelektrischer Antwort. Für das Luft-AFM kam ausschließlich der mit Pt-Ir beschichtete NSC18^{II} zum Einsatz, der hier sowohl im PFM- als auch im DART-Modus verwendet wurde.

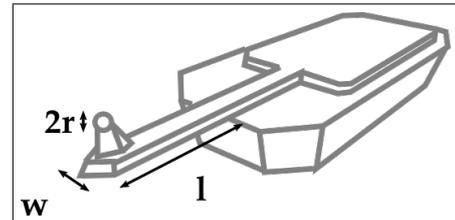


Abb. 3.13.: Schematische Darstellung der verwendeten Cantilever.

^I $r < 35 \text{ nm}$, $w = 35 \mu\text{m}$, $l = 125 \mu\text{m}$, $f = 160 \text{ kHz}$, $k = 5,7 \text{ N/m}$.

^{II} $r < 35 \text{ nm}$, $w = 35 \mu\text{m}$, $l = 250 \mu\text{m}$, $f = 80 \text{ kHz}$, $k = 2,8 \text{ N/m}$.

4. Ergebnisse

Im Folgenden wird zunächst auf die Präparation von ultradünnen BaTiO₃-Schichten auf Pt(001) und Au(001) eingegangen. Anschließend wird in Kap. 4.2 eine 10 nm dicke BTO-Schicht auf Pt mittels PFM sowohl an Luft als auch im UHV hinsichtlich ihrer ferroelektrischen Eigenschaften charakterisiert. Zudem werden Leitfähigkeitsmessungen an unterschiedlich polarisierten Domänen unter UHV-Bedingungen vorgestellt. Zur ferroelektrischen Charakterisierung der ultradünnen BTO-Schichten im Bereich von ≈ 1 nm Dicke wurden in dieser Arbeit erstmalig systematische Untersuchungen mittels der Rastertunnelmikroskopie durchgeführt. In Kap. 4.3 werden hierzu die Möglichkeiten des Schreibens und Löschens von ferroelektrischen c^+ - und c^- -Domänen sowie das Abbilden geschriebener c^+/c^- -Domänenstrukturen mit dem STM und der Messung der differentiellen Leitfähigkeit (dI/dU) vorgestellt. In Kap. 4.4 erfolgt eine quantitative Analyse des Schreibverhaltens von ferroelektrischen Domänen. Hierbei wird auch die Langzeitstabilität geschriebener Domänenstrukturen untersucht. Anschließend wird in Kap. 4.5 der Domänenkontrast in den dI/dU -Bildern am Schichtdickenlimit von 2 EZ mittels lokaler Spektroskopie aufgeklärt. Diese Voruntersuchungen ermöglichten es, geeignete Tunnelparameter zu finden, um die inhärente Domänenstruktur von BTO/Pt(001)-Schichten abzubilden. In Kap. 4.6 wird die gefundene inhärente Domänenstruktur in Abhängigkeit der Temperatur sowie der Schichtdicke untersucht und mit der Domänenstruktur von BTO/Au(001)-Schichten verglichen.

4.1. Herstellung ultradünner BaTiO₃(001)-Schichten auf Pt(001) und Au(001)

Zur Aufbringung von oxidischen Heterostrukturen kommt heute meist die Laserstrahldeposition (engl.: pulsed laser deposition - PLD) zum Einsatz. Als Substrate werden neben anderen Perowskiten wie SrTiO₃ [125–127] auch Metalle wie Ru(0001), Pd(001), Fe(001), Pt(001) oder Pt(111) genutzt [50, 51, 128–130].

Die in dieser Arbeit untersuchten BTO-Schichten wurden mit Hilfe von Magnetronsputterdeposition und MBE präpariert. Beim Magnetronsputtern erfolgt der Schichtauftrag mit hoher Energie bis zu (100 eV) der einfallenden Teilchen, wobei sich eine Amorphisierung der Substratoberfläche und der Schicht einstellt. Erst bei nachfolgender Temperung kommt es zur epitaktischen Ordnung und zur Ausbildung einer BTO(001)-Schichtstruktur. Eine ausführliche Untersuchung der Schichtbildung mittels Sputterdeposition finden sich in [50, 110, 131]. Abb. 4.1 (a) zeigt das LEED-Bild einer so hergestellten 10 nm BTO-Schicht auf Pt(001), die im weiteren Verlauf der Arbeit hinsichtlich ihrer ferroelektrischen Eigenschaften untersucht wird. Die Pt(001)-Reflexe sowie die Reflexe der BTO/Pt(001)-c(2 × 2)-Struktur, das einer um 45° gedrehten pseudomorphen BTO-(1 × 1)-Struktur entspricht, sind mit blauem bzw. rotem Quadrat gekennzeichnet.

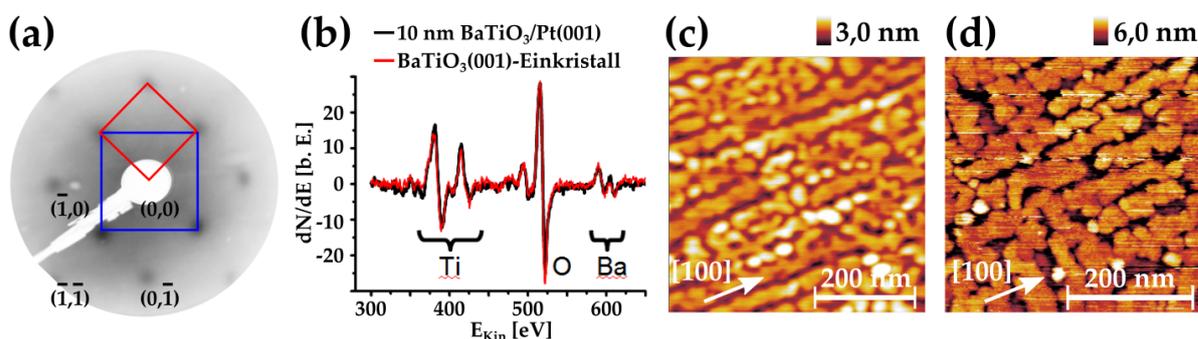


Abb. 4.1.: Mittels Magnetronsputterdeposition hergestellte 10 nm dicke BaTiO₃(001)-Schicht auf Pt(001). (a) LEED-Bild (78,5 eV) mit blau und rot eingezeichneten reziproken Pt(001)- und BTO(001)-Einheitszellen und (b) AES-Spektrum ($E_p=1,9$ keV) zusammen mit dem eines stöchiometrischen BaTiO₃(001)-Einkristalls. (c) UHV-AFM- ($F_N=93$ nN, verwendeter Cantilever: NSC14-Pt/Ir) und (d) STM-Aufnahme (-4 V/10 pA) an unterschiedlichen Probenpositionen.

Die Zusammensetzung der BTO-Schicht wurde mittels AES überprüft. Legt man das AES-Spektrum mit dem eines stöchiometrischen BaTiO₃(001)-Einkristalls übereinander (Abb. 4.1 (b)) so zeigt sich, dass ein nahezu perfektes Ba : Ti : O-Verhältnis von annähernd 1 : 1 : 3 vorlag. Die Topographie der Oberfläche ist in Abb. 4.1 (c) und Abb. 4.1 (d) dargestellt. Die Aufnahmen wurden unter UHV-Bedingungen durchgeführt. Bei ersterer handelt es sich um eine AFM-Messung im Kontaktmodus und bei der Zweiten um eine STM-Messung. Es sind einheitlich hohe BTO-Inseln zu erkennen, die entlang $\langle 100 \rangle$ -Richtungen in länglicher Gestalt verlaufen. Die höhere Auflösung des STMs ist beim Vergleich der Bilder bereits hier zu erkennen. Später werden STM-Aufnahmen an dieser Schicht gezeigt, die mit höherer Vergrößerung aufgenommen wurde, als die hier wiedergegebenen, um die ferroelektrische

Domänenstruktur aufzulösen.

Zur Herstellung der BTO-Schichten mit Dicken um 1 nm wurde die MBE verwendet. Die Abscheidung mittels MBE ist im Vergleich zum Magnetronspütern eine wesentlich sanftere Technik (Teilchenenergie < 1 eV). Beim Material-Auftrag bleibt die Substratstruktur im wesentlichen erhalten und bestimmt von Anfang an das Wachstum mit. Dies hat zur Folge, dass die hexagonale Rekonstruktion der Au(001)- und Pt(001)-Substrate in unerwünschter Weise Einfluss nimmt. Statt des erwarteten Wachstums von BTO(001)-Schichten wird eine hexagonale Schichtstruktur beobachtet. Erst nach gezielter Aufhebung der Rekonstruktion gelang es, BTO-Schichten mit (001)-Orientierung herzustellen. Die entsprechenden Präparationsschritte sind im Folgenden am Beispiel des Pt(001)-Substrates näher beschrieben. Ziel war es eine glatte und reine Pt(001)-(1 × 1)-Oberfläche herzustellen.

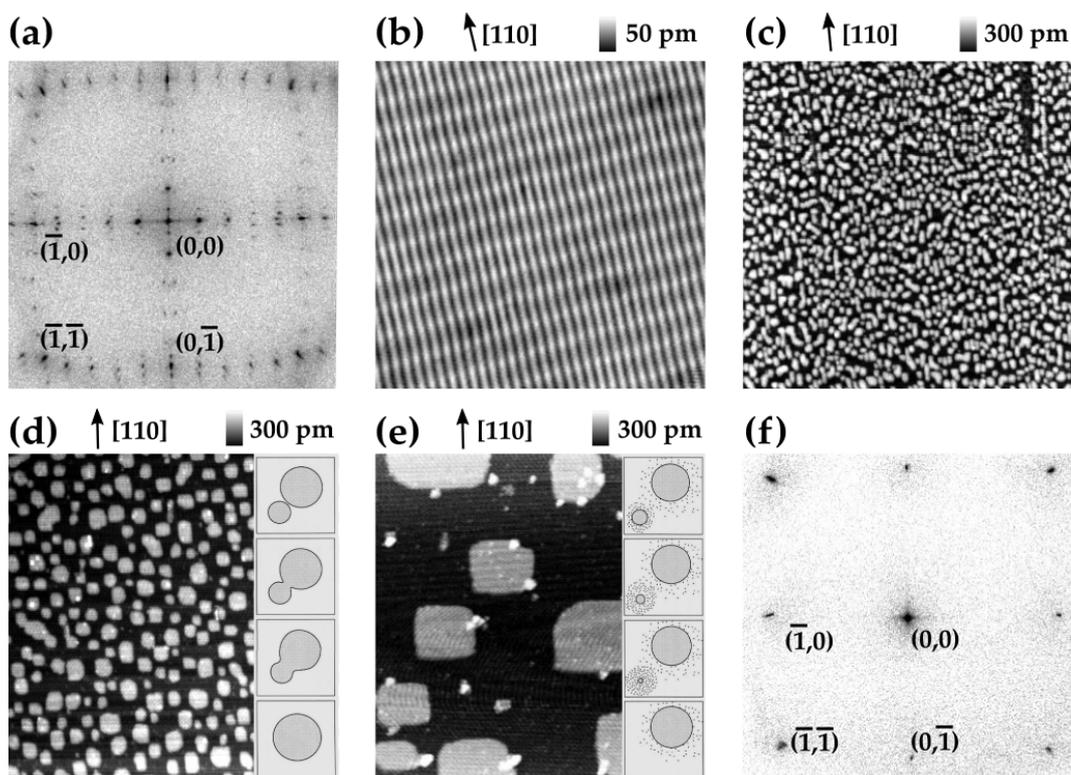


Abb. 4.2.: Präparation einer glatten und unrekonstruierten Pt(001)-(1 × 1)-Oberfläche. (a) LEED- und (b) STM-Aufnahme der hexagonal rekonstruierten Pt(001)-hex-Oberfläche, (c) STM-Aufnahme der durch zweidimensionale Inselbildung verrauten Pt(001)-(1 × 1)-Oberfläche nach NO- und CO-induziertem Aufheben der hexagonalen Rekonstruktion. In den Inseln sind die überschüssigen Pt-Atome der aufgehobenen Rekonstruktionsstruktur konzentriert. (d) STM-Aufnahme nach Smoluchowski-Reifung bei 380 K mit eingezeichnetem Schema (Inselwachstum durch Stufenranddiffusion über Inselwanderung und Inselkoaleszenz). (e) STM-Aufnahme nach Ostwald-Reifung bei 620 K mit eingezeichnetem Schema (Inselwachstum durch Intralayerdiffusion). (f) LEED-Aufnahme der geglätteten und durch O₂-Temperung gereinigten Pt(001)-(1 × 1)-Oberfläche. LEED-Energien 66 eV, STM-Bildgröße (b) 35 × 35 nm², (c)–(e) 150 × 150 nm², STM-Spannung (b) –0,5 V, (c)–(e) 0,1 V und STM-Strom (b) 10 pA, (c)–(e) 100 pA. Messergebnisse entnommen aus [132, 133]

Ausgangspunkt stellt die saubere rekonstruierte Pt(001)-hex-Oberfläche dar. Abb. 4.2 (a) zeigt ihr LEED-Bild mit den markierten Positionen des kubischen Pt(001)-(1 × 1)-Gitters. Die in 1/5 Perioden auftretenden Mehrfachreflexe der Pt(001)-hex erscheinen entlang den Verbindungslinien zwischen diesen Markierungen. Die STM-Messung dieser Oberfläche (Abb. 4.2 (b)) zeigt das für die Rekonstruktion typische Moiré-artige Streifenmuster. Die Atome der hexagonalen Top-Lage besetzen unterschiedliche Plätze auf dem darunterliegenden Pt(001)-(1 × 1)-Gitter, welches die streifenartige Höhenmodulation verursacht [56].

Im ersten Schritt wird die Rekonstruktion durch Restgasadsorption von NO- und CO-Molekülen bei RT aufgehoben. Dabei entsteht eine Pt(001)-(1 × 1)-Oberfläche, die mit einer Vielzahl kleiner zweidimensionaler Inseln bedeckt ist (Abb. 4.2 (c)). Die Inseln entstehen aus den überzähligen Pt-Atomen, die bei der Aufhebung der dichter gepackten hexagonalen Rekonstruktion frei werden (ca. 0,2 ML). Durch die Inselbildung kommt es zu einer unerwünschten Verrauung der Pt(001)-(1 × 1)-Oberfläche. Diese Oberflächenrauigkeit lässt sich durch Tempern reduzieren. Allerdings besteht dabei die Gefahr einer Neurekonstruktion der Oberfläche,

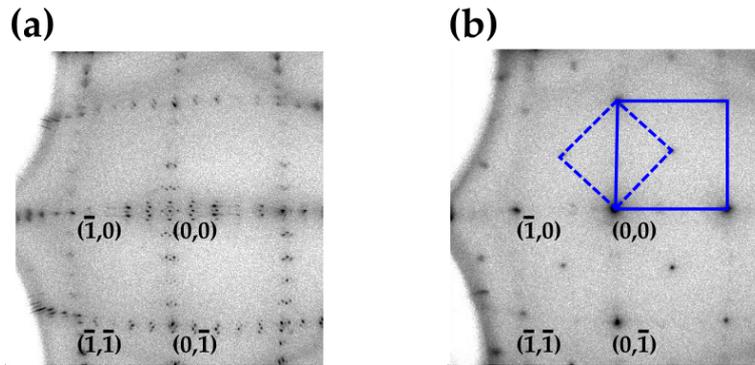


Abb. 4.3.: (a) LEED-Aufnahme der hexagonal rekonstruierten Au(001)-hex und (b) der durch Aufbringung einer 0,5 nm dicken BaO-Schicht mit anschließendem Heizschritt im UHV erzeugten BaO-Au(001)-(1 × 1)-Oberfläche. Reziproke Einheitszelle von Au durchgängig und von BaO gestrichelt eingezeichnet. Elektronenenergie 66 eV.

die durch die hohe Dichte kleiner Inseln gefördert wird. Es wurde daher zunächst nur eine Temperung um 380 K durchgeführt. Bei solch niedriger Temperatur ist nur Stufenranddiffusion möglich, die aber über Smoluchowski-Reifung zu einer deutlichen Inselvergrößerung führt (Abb. 4.2 (d)). Ist die mittlere Inselgröße auf ca. 10 nm angewachsen, kann die Temperatur auf 630 K erhöht werden, ohne dass die Oberfläche rekonstruiert. Dabei ist auch die Intralayerdiffusion zwischen den Inseln aktiviert, die über Ostwald-Reifung zu einer drastischen Erhöhung der Inselgrößen (Abb. 4.2 (e)) und damit zu einer effektiven Glättung der Oberfläche führt. Während der Temperung desorbiert auch NO. Das noch verbliebene CO wird im letzten Präparationsschritt durch O₂-Temperung entfernt. Abb. 4.2 (f) zeigt das brillante LEED-Bild der geglätteten und gereinigten Pt(001)-(1 × 1)-Oberfläche. Einzelheiten dieser Präparation finden sich in [132] und [133].

Im Gegensatz zu dieser aufwendigen Pt-Substratpräparation genügte beim Au eine einfache BaO-Deposition von $\approx 0,5$ nm mit nachfolgender UHV-Temperung, um die Rekonstruktion der Au(001)-Oberfläche (LEED-Bild in Abb. 4.3 (a)) aufzuheben und eine wohlgeordnete quadratische BaO-Au(001)-(1 × 1)-Substratstruktur zu erzeugen (LEED-Bild in Abb. 4.3 (b)). BaO besitzt eine kubische NaCl-Struktur mit einem vergleichbaren Gitterparameter wie BTO, das eine ideale Grenzfläche zum BTO-Wachstum darstellt. Auf die so präparierten quadratischen Pt- und Au-Substrate wurden mittels MBE BTO-Schichten aufgebracht. Das BTO wurde dabei aus einem elektronenstoß-geheizten Tiegel in einer O₂-Atmosphäre verdampft. Da die titanarme BTO-Quelle hauptsächlich Ba/O liefert, wurde zusätzlich aus einem elektronenstoß-geheizten Ti-Stab Ti-Material kobedampft. Durch nachfolgendes Tempern in einer O₂-Atmosphäre bzw. im UHV ergaben sich wohlgeordnete epitaktische BTO(001)-Schichten mit annähernd perfekter Stöchiometrie, wie aus den AES-Spektren hervorging. Die hierbei präparierten Schichten geringer Dicke wuchsen jeweils pseudomorph verspannt mit der jeweiligen Gitterkonstante des Substrates.

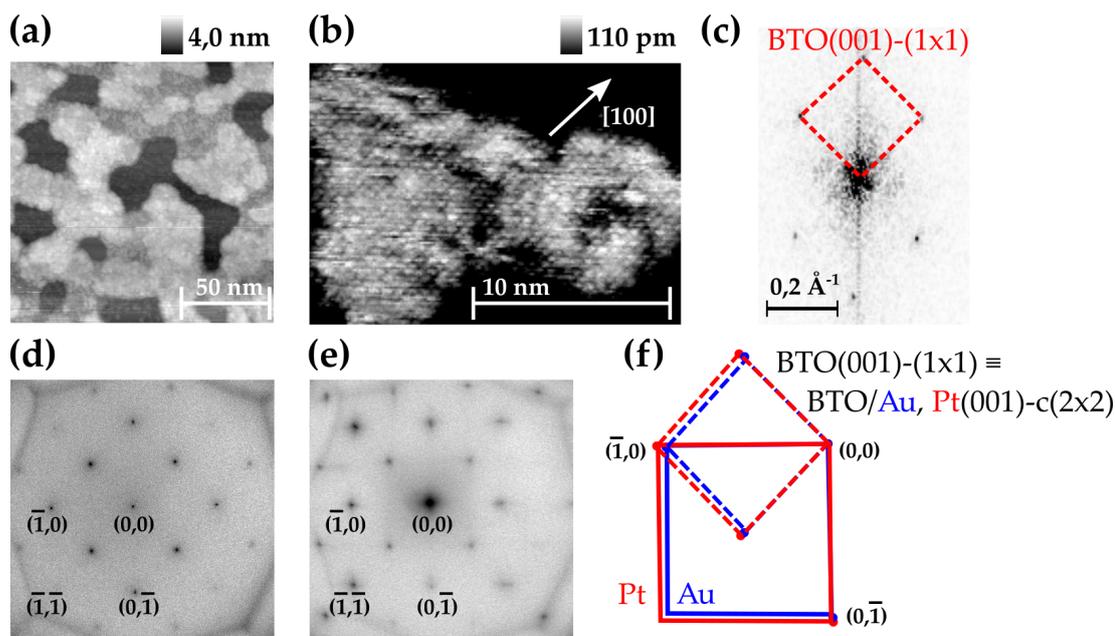


Abb. 4.4.: (a,b) STM-Topographie-Bilder von 0,8 nm dicken BaTiO₃(001) auf Pt(001) mit (b) atomarer Auflösung und (c) Fouriertransformation von (b). Einheitszelle des BTO(001)-(1 × 1)-Gitters rot gestrichelt eingezeichnet. (d,e) LEED-Bilder (106 eV) von ultradünnen BaTiO₃(001)-Schichten auf (d) Pt(001) und (e) Au(001) (Schichtdicken jeweils 1,2 nm). (f) Nachgezeichnete und übereinandergelegte Beugungsreflexe mit eingezeichneter Einheitszelle des jeweiligen Substrates (zusammenhängende Linie) und den dazugehörigen Einheitszellen der BTO(001)-(1 × 1)-Gittern (gestrichelte Linie). STM-Parameter (a) 3,2 V/110 pA und (b) 1,0 V/25 pA.

Das STM-Bild in Abb. 4.4 (a) zeigt die Multilagentopographie der BTO(001)-(1 × 1)-Struktur (hier auf Pt gewachsen). Die nicht vollständig geschlossene BTO-Schicht zeigt Löcher, die bis zum Pt reichen (dunkle Bereiche). Das STM-Bild in Abb. 4.4 (b) zeigt eine BTO-Insel mit atomarer Auflösung. In der Fouriertransformation des Bildes (Abb. 4.4 (c)) kann die Einheitszelle der BTO-(1 × 1) (rot gestrichelt eingezeichnet) identifiziert werden. Alle Proben, die in dieser Arbeit analysiert wurden, zeigten entsprechend des jeweiligen Substrates die BTO(001)-(1 × 1)-Struktur im LEED. Stellvertretend sind die jeweiligen LEED-Bilder (106 eV) in Abb. 4.4 für Pt(001) (d) und Au(001) (e) dargestellt. Die LEED-Reflexe von BTO, Pt und Au, wurden nachgezeichnet und in Abb. 4.4 (f) maßstabsgetreu übereinandergelegt. Die reziproken Einheitszellen (durchgezogene Quadrate) von Pt (rot) und Au (blau) sowie die dazugehörigen pseudomorphen BTO(1 × 1)-Strukturen (gestrichelte Quadrate) sind jeweils rot und blau eingezeichnet. Deutlich sichtbar weichen die Einheitszellenabmessungen von BTO aufgrund des jeweiligen pseudomorphen Wachstums voneinander ab. Wie bereits in Kap. 2.2 diskutiert wurde, resultiert diese Abweichung quantitativ aus einer 2%igen Kompression der BaTiO₃-Schicht auf Pt und einer 2%igen Expansion auf Gold, was insgesamt einem 4%igen Unterschied entspricht. Mit der Biegebalken-Technik wurde für derartig komprimiert gewachsene BTO(001)-Schichten auf Pt(001) eine Druckspannung in der Schicht von -4,2 GPa ermittelt [130]. Diese Druckspannung sollte eine Relaxation entlang der Oberflächennormalen bewirken und somit die tetragonale Verzerrung senkrecht zur Oberfläche mit c^+ / c^- -Domänenstrukturen favorisieren [16]. Dem gegenüber lässt die um 2% lateral expandierte BTO-Schicht eine Begünstigung der Verzerrung in der Oberflächenebene erwarten.

4.2. Ferroelektrische Charakterisierung einer 10 nm dicken BTO-Schicht auf Pt(001) mittels AFM-Techniken

In diesem Kapitel werden die ferroelektrischen Eigenschaften einer 10 nm dicken BaTiO₃-Schicht auf Pt(001) mittels der hierfür gebräuchlichen Standardtechnik PFM charakterisiert. Hierbei werden PFM-Messungen an Luft mit PFM-Messungen im UHV verglichen. Des Weiteren wird die lokale Leitfähigkeit der Schicht in Abhängigkeit von der ferroelektrischen Domänenstruktur mit C-AFM im UHV untersucht. Allerdings konnten keine verwertbaren PFM- und C-AFM-Messungen an den dünneren Filmen (< 3 nm) durchgeführt werden. Der hierfür genutzte Kontaktmodus führte bei diesen Schichtdicken auf Grund der starken Reibungskräfte zwischen Cantilever und Spitze zur Störung der Schichtstruktur. Für die PFM-Messungen im UHV kommt zusätzlich das bereits in Kap. 3.2 angesprochene Problem der positionsabhängigen Kraftänderung beim Scannen hinzu, bei dem lokal größere Kräfte auf die Oberfläche wirken können. Die Untersuchung der ferroelektrischen Eigenschaften gelang erst mit der in dieser Arbeit eingeführten schichtschonenden STM-Variante.

4.2.1. Vergleich von Luft- und UHV-PFM-Messungen

Das AFM (MFP3D, Betrieb an Luft) wurde als PFM im DART-Modus (siehe Kap. 3.4) zur ferroelektrischen Strukturierung und Charakterisierung einer mittels Magnetronspütern hergestellten 10 nm-BTO-Schicht auf Pt(001) eingesetzt. Der DART-Modus erwies sich als zwingend notwendig bei den Messungen an Luft, da im normalen PFM-Modus das PFM-Signal zu klein und damit nicht quantitativ nachweisbar war. Nahe der Kontaktresonanzfrequenz des Cantilevers lässt sich das PFM-Signal um mehrere Größenordnungen steigern, was im DART-Modus ausgenutzt wird [90]. Dies begünstigt zwar qualitative Messungen, da es eine Unterscheidung der Domänen erleichtert bzw. diese überhaupt messbar macht, quantitative Untersuchungen, z. B. die Bestimmung eines reproduzierbaren Wertes für $d_{33,eff}$, waren damit jedoch nicht möglich.

In Abb. 4.5 (a) und (b) sind die Ergebnisse von lokal an dieser Schicht durchgeführten Polungsexperimenten wiedergegeben. Man erkennt charakteristische Hysteresekurven, die remanent in mehreren Durchläufen bestimmt wurden. Hierbei ändert sich die Schreibspannung schrittweise in Pfeilrichtung und das PFM-Amplituden- und PFM-Phasensignal wird jeweils bei 0 V gemessen. Die Spannungen, die zum Umpolen notwendig sind (Koerzitivspannungen), liegen

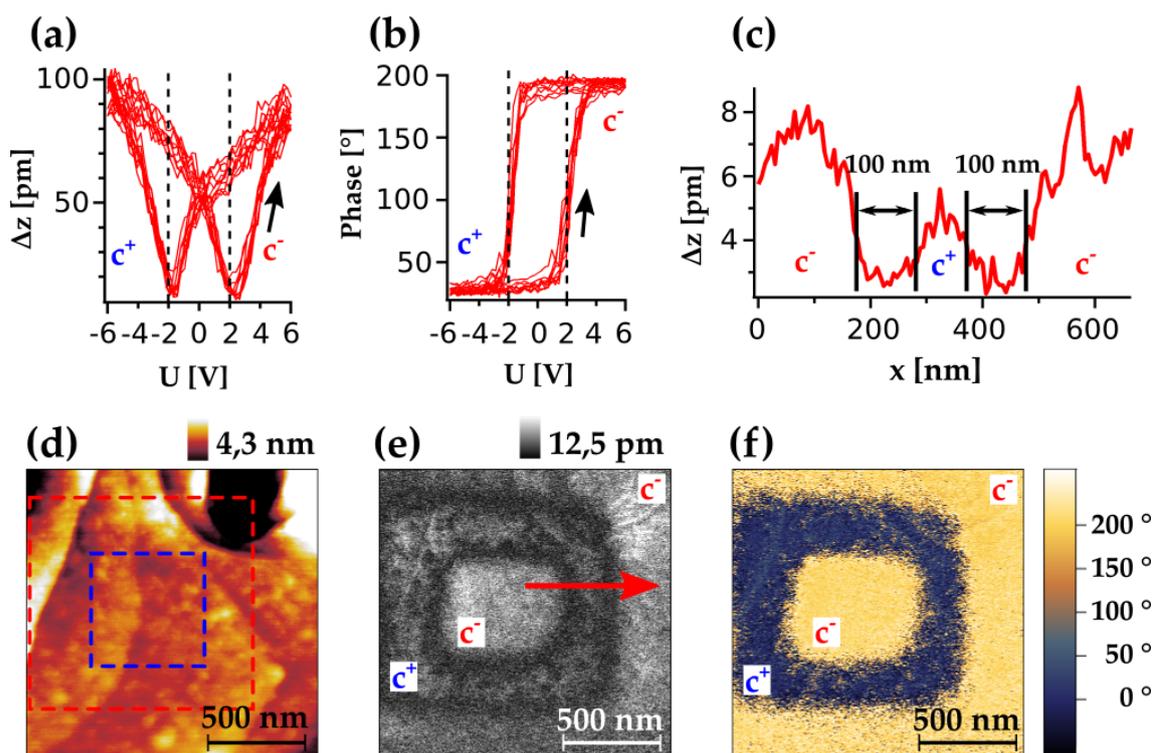


Abb. 4.5.: PFM-Untersuchungen an Luft an einer 10 nm dicken BaTiO₃(001)-Schicht auf Pt(001) im DART-Modus. (a) Amplituden- und (b) Phasenverlauf von in mehreren Durchgängen gewonnenen Hysteresekurven, die lokal remanent gemessen wurden. (d) Topographie-Aufnahme im Kontaktmodus des AFMs mit eingezeichneten Bereichen einer zuvor geschriebenen Domänenstruktur. Rote und blau gestrichelte Bereiche wurden sequentiell mit einer Spannung zwischen AFM-Spitze und Probe von -7 V und anschließend $+6\text{ V}$ gescannt. (e) Während der Topographie-Aufnahme gleichzeitig aufgenommenes PFM-Amplituden- und (f) PFM-Phasenbild mit in (e) eingezeichnetem roten Pfeil entlang die in (c) dargestellte Profilinie verläuft. Parameter: $F_N = 32\text{ nN}$, $U_{mod} = 0,6\text{ V}_{amp}$, $f_{0,contact} = 371\text{ kHz}$. Verwendeter Cantilever: NSC18-Pt.

etwa bei ± 2 V. Das AFM-Bild in Abb. 4.5 (d) zeigt die Topographie der BTO-Schicht. Die BTO-Inselstruktur konnte mit den Messungen an Luft nicht mit der gleichen Qualität wie die UHV-Messungen aufgelöst werden (Vergleich Abb. 4.1 (c) und (d) aus Kap. 4.1). Deutlich zu erkennen sind hier lediglich im Bild verlaufende Pt-Stufen. Die rot bzw. blau gestrichelten Quadrate in Abb. 4.5 (d) kennzeichnen die Bereiche, die sequentiell mit einer Spannung von -7 V und $+6$ V zwischen leitfähiger AFM-Spitze und Probe gescannt wurden, um eine c^+ - und eine c^- -Domäne zu schreiben. Die Topographie blieb dabei unverändert. Die resultierende c^+/c^- -Domänenstruktur ist im PFM-Amplituden- und PFM-Phasenbild in Abb. 4.5 (e) und (f) zu erkennen. Im PFM-Amplituden-Bild (Abb. 4.5 (e)) ist der Betrag Δz der piezoelektrischen Antwort als Grauwert dargestellt. Die Domänenübergänge liefern die geringste Antwort und umranden die einheitlich polarisierten Bereiche mit dem dunkelsten Grauwert des Bildes wohingegen sowohl die c^+ - als auch die c^- -Domäne deutlich heller erscheinen. Die Auflösung der PFM-Messung kann anhand der gemessenen Domänenbreite im PFM-Amplituden-Bild (Abb. 4.5 (e)) bestimmt werden. In der Profillinie in Abb. 4.5 (c), die entlang des roten Pfeiles im PFM-Amplituden-Bild verläuft, ist eine Breite von ≈ 100 nm festzustellen. Im Phasenbild (Abb. 4.5 (f)) sind die geschriebenen Bereiche wie erwartet um 180° phasenverschoben. Diese definiert eingeprägte Domänenstruktur dient nun als Vergleichsreferenz zum ungeschriebenen äußere Bereich. Offensichtlich weist dieser das gleiche PFM-Amplituden- und -Phasensignal wie die c^- -Domäne auf. Demzufolge bildet die 10 nm dicke BaTiO₃-Schicht auf Pt(001) unter Luftbedingungen eine einheitliche c^- -Anfangsdomänenkonfiguration aus. Mit den später gezeigten Messungen im UHV lässt sich allerdings eindeutig eine gemischte inhärente c^+/c^- -Nanodomänenstruktur sowohl mit PFM als auch mit STM bzw. STS nachweisen.

Im Gegensatz zu der Messung an Luft bieten Untersuchungen mit dem PFM im UHV die Möglichkeit, die Probe unter definierteren Bedingungen zu charakterisieren. Die Probe wurde, wie in Kap. 4.1 beschrieben, nach dem Einschleusen in die UHV-Anlage gereinigt, um die BaTiO₃(001)-(1 × 1)-Oberfläche zu erhalten. Das VT-SPM wurde anschließend als UHV-PFM zur ferroelektrischen Charakterisierung eingesetzt. Das in Abb. 4.6 (a) dargestellte AFM-Bild zeigt die Topographie eines Bereichs, in dem zuvor eine c⁺/c⁻-Domänenstruktur geschrieben wurde. Hierbei wurde der rot gestrichelte Bereich zuerst mit -5 V und anschließend der blaue mit +5 V abgescannt. Eine starke Driftbewegung während des Schreibens mit der positiven Spannung führte zu der trapezförmigen Gestalt der geschriebenen c⁺-Domäne. In dem im UHV nun höher aufgelösten AFM-Bild (Abb. 4.6 (a)) ist nach dem Schreibexperiment ebenfalls keine Oberflächenveränderung erkennbar. Im Gegensatz zur PFM-Messung an Luft konnte im UHV bei niedrigeren Modulationsfrequenzen gearbeitet werden, was die Bedingungen für die quantitative Analyse des PFM-Signals wesentlich verbesserte [89]. Bei der UHV-Messung wurde ein externer LIV zur Aufnahme des PFM-Signales verwendet.

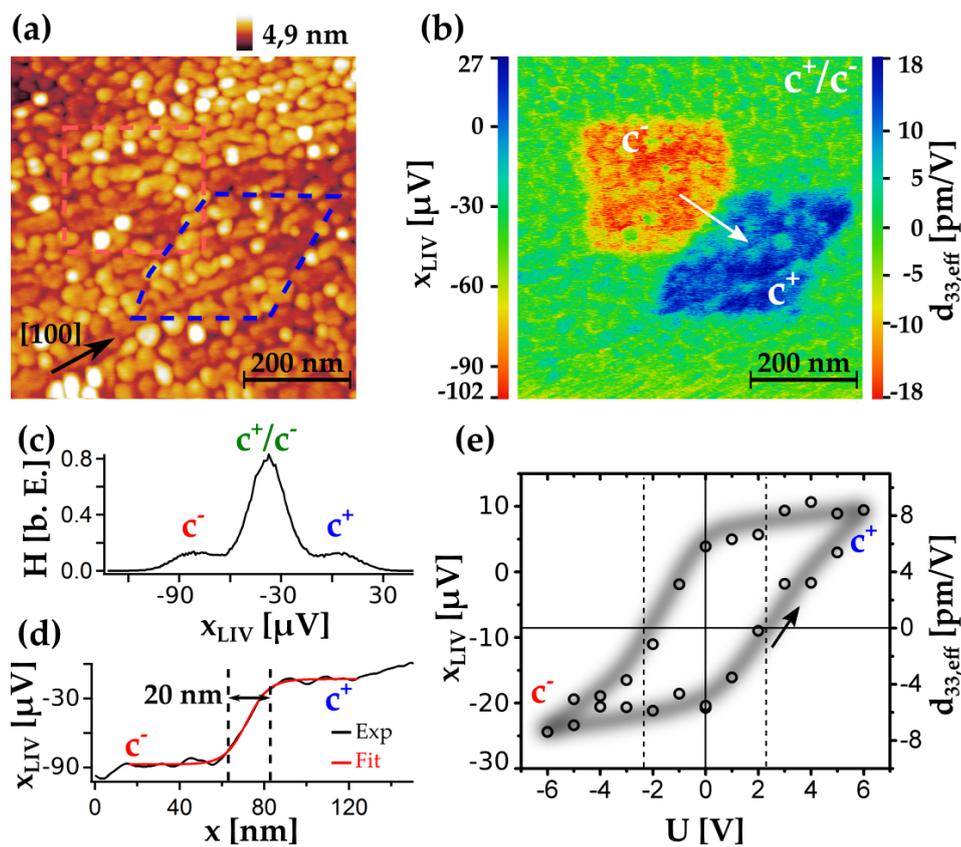


Abb. 4.6.: PFM im UHV an einer 10 nm-BaTiO₃(001)-Schicht auf Pt(001). (a) Topographie-Aufnahme im Kontakt-Modus des AFMs ($F_N = 34$ nN) mit dazugehörigem (b) PFM-Bild mit Darstellung des x_{LIV} -Wertes und daraus berechnetem offset-korrigiertem effektiven piezoelektrischen Koeffizienten $d_{33,eff}$. Rot und blau gestrichelte Quadrate in Abb. (a) kennzeichnen die zuvor mit dem AFM im Kontakt-Modus mit -5 V und +5 V geschriebene c⁺- und c⁻-Domänen. (c) Histogramm der x_{LIV} -Werte sowie (d) Profillinie des PFM-Signals entlang des weißen Pfeils in Abb. (b). (e) Lokal remanent gemessene Hysteresekurve ($F_N = 8$ nN) mit Darstellung von x_{LIV} und $d_{33,eff}$ in Analogie zu Abb. 4.6 (b) als Funktion der Schaltspannung. PFM-Parameter: $f_{mod} = 7,34$ kHz, (b) $U_{mod} = 0,41$ V_{amp}, (e) $U_{mod} = 0,25$ V_{amp}, Schreibzeit=0,2 s. Verwendeter Cantilever: NSC14-Pt.

Hierbei wurde die Phasenlage zwischen Anregungsspannung und Abfragesignal so angepasst, dass der y_{LIV} -Ausgang des LIVs für c^+ - und c^- -Domänen gleich Null ist und somit das vollständige PFM-Signal im x_{LIV} -Ausgang anliegt (siehe Abb. 2.15 in Kap. 2.4.2). D. h., die PFM-Amplitude ist proportional zum Betrag von x_{LIV} und die 180° -Phasenverschiebung wird durch das Vorzeichen ausgedrückt. Das so erhaltene PFM-Bild ist in Abb. 4.6 (b) dargestellt, wobei die linke Farbskala das Lock-In-Signal (x_{LIV}) angibt. Deutlich sind mit dieser Farbgebung die geschriebenen Domänen als roter und blauer Bereich von der grünen Ausgangsdomänenstruktur unterscheidbar. Auf der rechten Seite des Bildes ist der daraus mittels Gl. 2.27 bestimmte effektive piezoelektrische Koeffizient $d_{33,\text{eff}}$ aufgetragen. Ausgehend von den Rohdaten wurde der Nullpunkt so gesetzt, dass sich symmetrische Verhältnisse ergeben. In Abb. 4.6 (c) ist das Histogramm des PFM-Bildes für die x_{LIV} -Werte dargestellt. Die beiden Maxima bei $-85 \mu\text{V}$ und $10 \mu\text{V}$ können der c^- - und der c^+ -Domäne zugewiesen werden. Das dazwischenliegende Hauptmaximum entspricht dagegen dem Wert des ungeschriebenen Bereiches und kann einer gemischten inhärenten c^+/c^- -Domänenstruktur zugewiesen werden, wobei die Domänengrößen unterhalb der Auflösungsgrenze der PFM-Messung liegen. Offensichtlich sind die x_{LIV} -Werte um $\approx -35 \mu\text{V}$ verschoben. Zur Berücksichtigung dieses Effektes wurde die Farbskala von Abb. 4.6 (b) so verschoben, dass sie zentral um $\approx -35 \mu\text{V}$ angeordnet ist. Die $d_{33,\text{eff}}$ -Werte wurden um diesen Offset korrigiert. In den geschriebenen Bereichen beträgt $d_{33,\text{eff}} \approx \pm 13 \text{ pm/V}$. Jedoch schwankt dieser Wert lokal um bis zu $\approx \pm 5 \text{ pm/V}$. Des Weiteren sind Bereiche zu erkennen, die nicht manipuliert werden konnten. Die sehr hohen im Topographiebild weiß sichtbaren Inseln erscheinen im PFM-Bild grün (z. B. am unteren linken Rand innerhalb der c^- -Domäne deutlich erkennbar). Es könnte sich hierbei um lokale Defektstrukturen handeln, die nicht ferroelektrisch sind. D. h. trotz der sehr guten strukturellen und chemischen Zusammensetzung der Schicht, die mit Hilfe der integrativen Methoden LEED und AES nachgewiesen wurde (Siehe Abb. 4.1 in Kap. 4.1) offenbart die hohe laterale Auflösung des PFMs im UHV derartige lokale Unterschiede. Die Auflösung der PFM-Messung kann hierbei wieder anhand einer Profillinie (Abb. 4.6 (d)), die über die Domänengrenze verläuft (weißer Pfeil in Abb. 4.6 (b)), bestimmt werden. Mit Gleichung

$$x_{\text{LIV}} = A \cdot \tanh\left(\frac{x - x_0}{C}\right) + B \quad (4.1)$$

kann der Domänenübergangsbereich beschrieben werden, wobei A , x_0 , B und C freie Fit-Parameter darstellen [40]. Aus $C = 2s$ lässt sich eine Breite s von 20 nm ermitteln, was der PFM-Auflösung entspricht. Dementsprechend sollte die nicht aufgelöste inhärente c^+/c^- -Domänenstruktur aus Domänen bestehen, deren Breite kleiner als 20 nm ist. In Abb. 4.6 (e) zeigt die mit dem UHV-PFM lokal remanent gemessene Hysteresekurve der Schicht. In Analogie zu Abb. 4.6 (b) sind wieder x_{LIV} und $d_{33,\text{eff}}$ aufgetragen. Die Koerzitivspannungen liegen wie bei den Luft-Messungen bei $\approx \pm 2 \text{ V}$. Der piezoelektrische Koeffizient beträgt hier $d_{33,\text{eff}} \approx \pm 8 \text{ pm/V}$ und liegt damit im gleichen Bereich wie der im PFM-Bild bestimmte. Quantitative PFM-Messungen, wie sie in Abb. 4.6 gezeigt sind, stellen eine große Herausforderung an das Experiment dar, da im allgemeinen die elektromechanische Antwort der

Probe in komplizierter Weise von mehreren Faktoren beeinflusst wird [37]. Hauptsächlich sind diese in der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Probe und Messsonde begründet, wobei eine attraktive elektrostatische Kraft $F_{\text{el-st}}$ auf den Cantilever einwirkt. Diese kann mit der Gleichung $F_{\text{el-st}} = -\frac{dC_{\text{S-P}}}{dz}(U_{\text{Sp}} - U_{\text{Probe}})^2$ beschrieben werden. Hierbei sind $\frac{dC_{\text{S-P}}}{dz}$ der Gradient der Spitzen-Oberflächen-Kapazität bzw. der Cantilever-Oberflächen-Kapazität und $(U_{\text{Sp}} - U_{\text{Probe}})$ der Potentialunterschied zwischen Spitze und Probe. Letztendlich versetzen diese Kräfte den Cantilever durch die angelegte Wechselspannung zusätzlich in Schwingung, was einen Offset im x_{LIV} -Signal zur Folge hat [134].

Der Einfluss dieses Effektes ist in Abb. 4.7 für die Messung einer $c^+|c^-|c^+|\varnothing$ -Domänenfolge schematisch veranschaulicht. \varnothing steht hierbei für einen nicht-ferroelektrischen Bereich. Während (a) den Verlauf der PFM- x_{LIV} -Signale für den reinen piezoelektrischen Fall zeigt, ist in (b) der Einfluss eines zusätzlichen schwachen elektrostatischen Beitrages dargestellt. Wie man sieht, kommt es in (b) zu einer vertikalen Verschiebung der x_{LIV} -Kurve, wodurch das PFM-Amplituden-Signal der c^- -Domäne deutlich stärker ausfällt als das der c^+ -Domäne. Zudem liefert die nicht-ferroelektrische \varnothing -Domäne scheinbar das negative Signal einer c^- -Domäne. Dieser Signalverlauf entspricht exakt dem, wie er in der UHV-PFM-Messung beobachtet wurde. An Luft konnte die gleiche qualitative Verschiebung des PFM-Signals festgestellt werden. Das PFM-Amplituden-Signal der c^- -Domäne fiel auch hier deutlich größer aus als das der c^+ -Domäne. Hierbei war zu beachten, dass ein Wasserfilm an Luft wiederum zu zusätzlichen Effekten führen kann, wie die Invertierung des Oberflächenpotentials [135] oder eine Abschirmung der Oberflächenladungen, was wiederum das Kontaktpotential verändert [136, 137]. Das bedeutet, dass ein negatives Kontaktpotential zwischen Spitze und Probe sowohl an Luft als auch im UHV vorgelegen haben könnte. Der Vergleich der Messung im UHV mit der an Luft zeigt weiterhin, dass der Wasserfilm an Luft die Ausgangsdomänenstruktur deutlich verändert hat. Während im UHV eine inhärente c^+/c^- -Nanodomänenstruktur zu beobachten ist, bildet sich an Luft eine einheitliche inhärente c^- -Domäne aus. Dieser Vergleich demonstriert eindrucksvoll, wie wichtig Messungen unter definierten Bedingungen ohne den Einfluss von Adsorbaten sind. So ist bereits bekannt, dass Adsorbate an Luft die Oberflächenladung abschirmen und die ferroelektrischen Eigenschaften der Probe somit beeinflussen können [138–140]. Eine genauere und reproduzierbarere ferroelektrische Charakterisierung ist daher nur im UHV möglich.

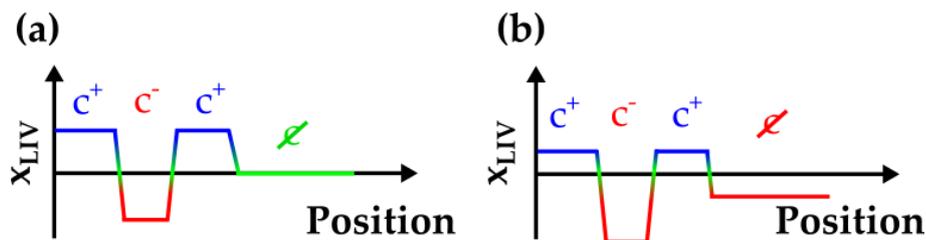


Abb. 4.7.: Schematische Darstellung des PFM- x_{LIV} -Signals für eine $c^+|c^-|c^+|\varnothing$ -Domänenfolge mit einem nicht-ferroelektrischen Bereich \varnothing für die Fälle: (a) reines piezoelektrisches Signal und (b) Signal mit schwachem elektrostatischen Beitrag (nach [37]).

4.2.2. Leitfähigkeitsmessungen im UHV

Ferroelektrika als Tunnelbarriere zwischen zwei Elektroden einzusetzen (in der Literatur als ferroelektrischer Tunnelübergang, engl.: ferroelectric tunnel junction - FTJ bekannt), wurde bereits 1971 von Esaki vorgeschlagen [141]. Hierbei wird das Umschalten der Polarisationsrichtung des Ferroelektrikums genutzt, um eine Widerstandsänderung im FTJ zu erzielen [7]. Die direkte Kopplung der Orientierung der Polarisationsrichtung mit der Widerstandsänderung wird als elektrischer Tunnelwiderstand (engl.: tunneling electroresistance - TER) bezeichnet. Er ist nach der Gleichung

$$\text{TER} = \frac{R_{\uparrow} - R_{\downarrow}}{R_{\downarrow}} \cdot 100 \% = \left(\frac{I_{\downarrow}}{I_{\uparrow}} - 1 \right) \cdot 100 \% \quad (4.2)$$

definiert als die relative Widerstandsänderung zwischen einer c^{+} - (R_{\uparrow}) und einer c^{-} -Domäne (R_{\downarrow}), das war auch mit den entsprechenden Strömen I_{\uparrow} und I_{\downarrow} ausgedrückt werden kann. Der TER-Effekt kann nach Tsymbal und Kohlstedt auf einem elektrostatischen, einem Grenzflächen- sowie einem Deformationseffekt basieren [142]. Gruverman *et al.*, Garcia *et al.* und Maksymovych *et al.* wiesen diesen Effekt an dünnen ferroelektrischen Schichten, die auf oxidischen Substraten gewachsen waren, fast zeitgleich im Jahr 2009 an unterschiedlichen Systemen nach [126, 143, 144]. Allerdings ist es schwierig, den TER-Effekt eindeutig von zusätzlich auftretenden Mechanismen, die die Leitfähigkeit beeinflussen, zu unterscheiden. Insbesondere bei Verwendung oxidischer Substrate, wie bei den genannten Literaturbeispielen, können elektrochemische Prozesse nicht ausgeschlossen werden, die zu einer Widerstandsänderung führen [145]. Weitere Einflüsse können z. B. durch strukturelle Defekte wie z. B. O-Leerstellen, Versetzungen oder Korngrenzen verursacht werden [146]. Die wesentlichste Problematik besteht allerdings dabei, dass die meisten diesbezüglichen Untersuchungen fast ausschließlich unter Umgebungsbedingungen an Luft, also an einer undefinierten und eventuell mit Wasser bedeckten Oberfläche, durchgeführt wurden. So schlagen Bristowe *et al.* zur Erklärung des von Garcia *et al.* beobachteten TER-Effektes vor, dass Adsorbate für die Widerstandsänderung der ferroelektrischen Schicht beim Polen verantwortlich sind, da diese aufgrund elektrochemischer Prozesse auf der Oberfläche die Bandstruktur verändern [147]. Es bot sich daher an, den TER-Effekt an den in der eigenen Arbeit präparierten BTO-Schichten hoher struktureller Perfektion im UHV zu untersuchen. Hierbei war von besonderem Interesse, dass die BTO-Schichten im Gegensatz zu den früheren TER-Untersuchungen auf einem metallischen Substrat vorlagen und nicht auf einem oxidischen wie in [126, 143, 144]. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen vorgestellt.

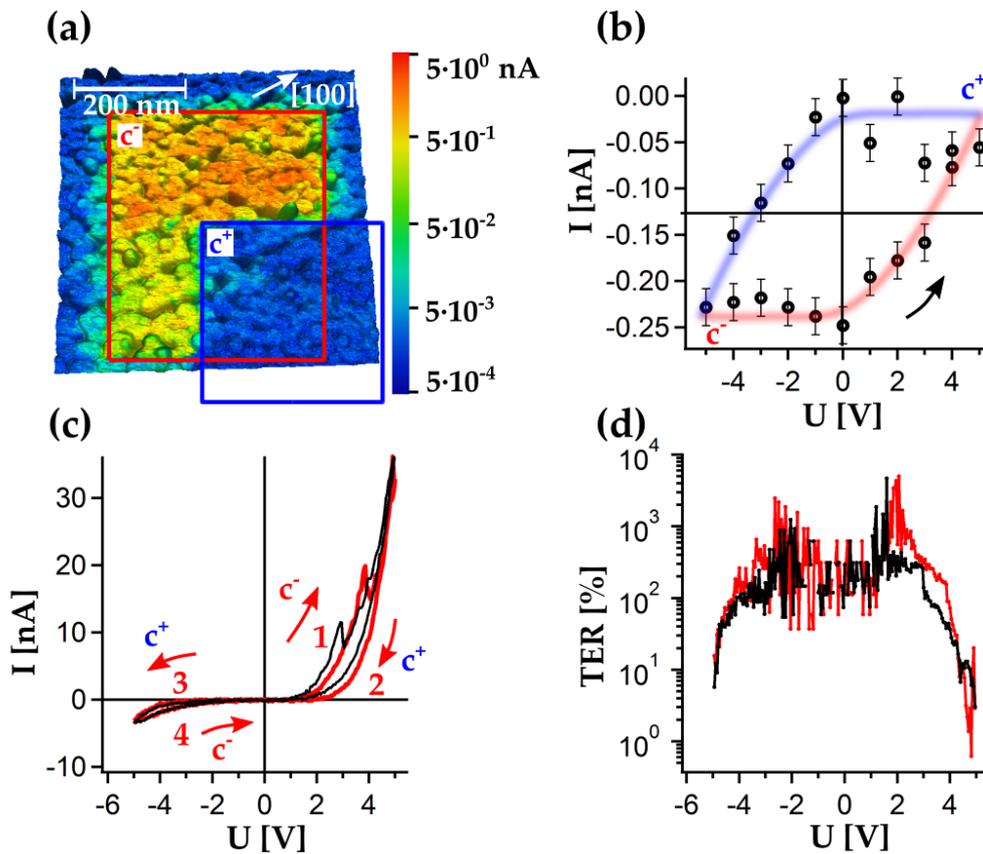


Abb. 4.8.: Leitfähigkeits-AFM-Messungen an einer 10 nm dicken BaTiO₃(001)-Schicht auf Pt(001) im UHV. (a) AFM-Topographie-Aufnahme als dreidimensionale Darstellung ($F_N = 0,5$ nN, Cantilever CSC17-Pt). Der Farbcode gibt den Strom dieses Bereiches an, der mit einer Spannung von $+0,5$ V nach einem Schreibexperiment einer c^+/c^- -Domänenstruktur gemessen wurde. Rotes und blaues Quadrat kennzeichnen die mit dem AFM zuvor mit jeweils -2 V und $+2$ V abgescannten Bereiche. (b) Lokal remanent gemessene I-Werte bei $-0,5$ V in Abhängigkeit der Polungsspannung. (c) Lokale I-U-Charakteristik für zwei Durchläufe beginnend mit roter Kurve und (d) berechneten TER-Werten. Messparameter der Hysteresen: $F_N = 28$ nN, (b) Schreibzeit je Punkt = $0,5$ s, Cantilever NSC14-Pt/Ir.

Als Untersuchungsobjekt diente die wohlgeordnete 10 nm dicke BaTiO₃(001)-Schicht auf Pt(001). Ihre Leitfähigkeit wurde im UHV mittels unterschiedlicher C-AFM-Messungen untersucht. Hierbei wird der Strom, der zwischen dem Pt-Substrat und der AFM-Spitze fließt, zuerst großflächig auf unterschiedlich polarisierten Bereichen und anschließend lokal für verschiedene Polarisationszustände gemessen. In Abb. 4.8 (a) ist das Strom-Bild einer C-AFM-Messung einer zuvor geschriebenen c^-/c^+ -Domänenstruktur dargestellt. Der Farbcode in dieser dreidimensionalen Darstellung der Topographie gibt den Strom bei einer angelegten Spannung von $+0,5$ V an. Das rote Quadrat umrandet den Bereich, der mit dem AFM im Kontakt-Modus bei angelegter Spannung von -2 V gescannt wurde, um eine c^- -Domäne zu schreiben. Das blaue Quadrat kennzeichnet den Bereich, der anschließend mit $+2$ V abgescannt wurde, um eine c^+ -Domäne zu schreiben. Die Ströme, die beim Polen flossen, beliefen sich auf ≈ -5 nA bzw. $+25$ nA. Man kann erkennen, dass der Strom, der durch die c^- -Domäne fließt, zwischen ≈ 50 pA und 5 nA liegt und deutlich größer ist, als der im Bereich der c^+ -Domäne gemessene Strom von $0,5$ – 5 pA. Daraus lässt sich ein TER berechnen, der bei Werten zwischen 10^1 – 10^4 % liegen kann. Um genauere TER-Werte des 10 nm dicken BTO-Films bestimmen zu können,

muss der Strom für entgegengesetzt polarisierte Domänen am gleichen Ort der Probe gemessen und daraus der TER-Wert berechnet werden. Hierzu wurden charakteristische I-U-Kurven sowohl remanent, d. h. schrittweise in Abhängigkeit der Schreibspannung jeweils bei einer festen Spannung, als auch während angelegter Schreibspannung lokal aufgenommen. In Abb. 4.8 (b) ist die charakteristische remanent gemessene I-U-Kurve dargestellt. Der Strom wurde hier in Pfeilrichtung jeweils bei einer Spannung von $-0,5\text{ V}$ gemessen. Die Messdauer pro Punkt betrug 10 ms. Man erkennt den Verlauf einer Hysteresekurve. Hieraus lässt sich ein TER-Wert zwischen maximal ($-0,25\text{ nA}$, c^- -Domäne) und minimal ($-0,005\text{ nA}$, c^+ -Domäne) gemessenen Stromwerten berechnen, der bei $\approx 10^3\%$ liegt. Im Vergleich dazu fließt im Bereich der c^- -Domäne in der Messung von Abb. 4.8 (a) ein deutlich größerer Strom von stellenweise einer Größenordnung mehr, obwohl hier mit geringeren Spannungen gepolt wurde. Der Unterschied liegt in der verwendeten Spannung zur Strommessung begründet, die zwar vom Betrag her in beiden Messungen gleich jedoch vom Vorzeichen her unterschiedlich sind. Zur Verdeutlichung werden nun im nächsten Schritt in Abb. 4.8 (c) sowohl positive als auch negative Spannungen zur Strommessung innerhalb eines Experimentes verwendet. Im Unterschied zur remanent gemessene I-U-Kurve (Abb. 4.8 (b)) erfolgte hier die Strommessung bei der angelegten Schreibspannung. Die zwei charakteristischen I-U-Kurven wurden an der gleichen Stelle der Probe aufeinanderfolgend beginnend mit der roten Kurve aufgenommen. Die Spannungsrampe läuft entsprechend der Pfeilrichtungen von 1 an. Der Strom wurde bei der jeweils angelegten Spannung gemessen. Man erkennt eine gleichrichtende I-U-Charakteristik mit niedrigem Stromwert bei negativen Spannungen. Die I-U-Verläufe zwischen Hin- und Rückrichtung von 1 zu 2 und 3 zu 4 sind jeweils unterschiedlich und können mit Hilfe der Hysterese aus Abb. 4.8 (b) erklärt werden. Auf der positiven Spannungsseite liegt nach dem Polen einer c^+ -Domäne (2) ein hochohmiger Zustand vor, wodurch ein geringerer Strom im Vergleich zu einer zuvor gepolten c^- -Domäne (1) bei den gleichen Spannungen fließt. Auf der anderen Seite wechselt bei negativen Spannungen die Polarisationsrichtung von einer c^+ - (3) zu einer c^- -Domäne (4), wodurch die Rückrichtung (4) im Vergleich zur Hinrichtung (3) niederohmig wird. Die Peaks, die in der Hinrichtung beider Kurven auftreten, könnten auf den Verschiebungsstrom, der sich beim Umpolarisieren ergibt, zurückzuführen sein. Dieser tritt in der roten Kurve bei $3,8\text{ V}$ und in der schwarzen bei $2,8\text{ V}$ auf. Bei negativen Spannungen ist in der Hinrichtung kein Ausschlag zu erkennen. Der berechnete TER beider Kurven wurde in Abhängigkeit der Spannung in Abb. 4.8 (d) aufgetragen. Im Spannungsbereich von $\pm 2\text{ V}$ unterhalb der Schaltspannungen beträgt der TER zwischen $(1-5) \cdot 10^2\%$. Der TER-Wert bei $-0,5\text{ V}$ von $\approx 2 \cdot 10^2\%$ entspricht hierbei annähernd dem Wert, der auch mittels der remanenten I-U-Messung (Abb. (b)) bestimmt wurde.

Die Messung des hochaufgelösten Strombildes in Abb. (a) veranschaulicht, dass der TER von der genauen Probenposition abhängen kann, da hier Stromunterschiede innerhalb der geschriebenen Domänen beobachtet werden, die sich um mehrere Größenordnungen unterscheiden. Dies könnte auf unterschiedlich stark polarisierte Bereiche zurückzuführen sein. Die an dieser Schicht durchgeführte hochaufgelöste UHV-PFM-Messung bestätigt das Vorhandensein lokaler Unterschiede. Im PFM-Bild in Abb. 4.6 ist die Abhängigkeit der piezoelektrische

Antwort von der Probenposition ersichtlich, die sich etwa um den Faktor zwei innerhalb einiger Nanometer ändern kann. Dies deutet auf einen Zusammenhang zwischen unterschiedlich stark polarisierten Bereichen und deren Leitfähigkeit hin. Die Unterschiede könnten auf lokale strukturelle Defekte zurückzuführen sein. Der maximal mögliche TER-Wert wäre nach dem Strombild in Abb. 4.8 (a) zufolge mit einem maximalen Strom innerhalb der c^- -Domäne von 5 nA und einem minimalen innerhalb der c^+ -Domäne von $5 \cdot 10^{-4}$ nA rein rechnerisch $\approx 10^4$ %. In der Literatur sind TER-Werte an dünnen BaTiO₃-Filmen von bis zu $7,5 \cdot 10^4$ % bei einer Schichtdicke von 3 nm bekannt [143]. Der in dieser Arbeit mittels lokaler I-U-Messungen ermittelte Wert von $\approx 10^3$ % liegt etwa zwei Größenordnungen darunter. Dies kann einerseits sowohl auf die unterschiedlichen Schichtdicken als auch andererseits auf die unterschiedlichen Substrate zurückgeführt werden. Zusätzlich muss beachtet werden, dass bei der 3 nm dicken Schicht das hier verwendete oxidische Substrat sowie die Adsorbate auf der Oberfläche den TER-Effekt aufgrund elektrochemischer Prozesse stark beeinflussen und vergrößern bzw. sogar für diesen verantwortlich sein könnten [147]. Bei der in dieser Arbeit wohldefinierten 10 nm dicken BaTiO₃-Schicht auf Pt sind derartige Prozesse wesentlich reduziert bzw. ausgeschlossen. Demzufolge sind die hier erzielten Ergebnisse zum TER-Effekt wesentlich besser abgesichert, als die in der Literatur angegebenen, die an Luft mit oxidischem Substrat gewonnen wurden [126, 143, 144].

4.3. Schreiben, Abbilden und Löschen von c^+/c^- -Domänenstrukturen mittels STM

Die generelle Möglichkeit, mit dem STM tatsächlich ferroelektrische Domänen zu schreiben und abbilden zu können, wird zunächst an einer 3 nm dicken BaTiO_3 -Schicht auf $\text{Pt}(001)$ demonstriert. Hierzu wird eine Domänenstruktur mit dem STM geschrieben und anschließend sowohl im STM- als auch im dI/dU -Bild untersucht. Die Schicht wurde mittels Magnetronspütern hergestellt und zeigt, wie in Kap. 3.3 beschrieben, sowohl die typische $\text{BTO}(001)$ - (1×1) -Struktur im LEED-Bild als auch die für BaTiO_3 stöchiometrisch korrekte Zusammensetzung in der XPS-Analyse [111].

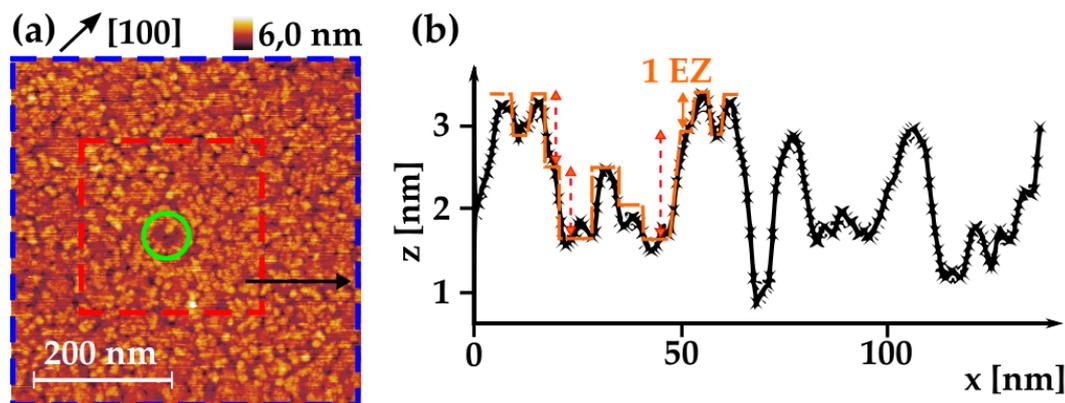


Abb. 4.9.: Geschlossene 3 nm dicke $\text{BaTiO}_3(001)$ -Schicht auf $\text{Pt}(001)$ (Magnetronspütherdeposition). (a) STM-Aufnahme (4,7 V, 100 pA). (b) Profillinie entlang schwarzem Pfeil in (a) mit eingezeichneten Höhen der BTO-Einheitszelle (EZ) bzw. mit rot gestrichelten Linien der ganzzahligen Vielfachen davon.

Die STM-Aufnahme in Abb. 4.9 (a) zeigt die Topographie dieser BTO-Schicht, die geschlossen ist und eine Vielfachlagenstruktur aufweist. Im Höhenprofil (Abb. 4.9 (b)) entlang des schwarzen Pfeiles in Abb. 4.9 (a) sind Höhenunterschiede von 1 EZ bzw. ganzzahligen Vielfachen einer EZ erkennbar. Die relativ homogene Höhenverteilung ergibt eine geeignete Ausgangssituation für ein definiertes Schreib-Abfrage-Experiment mit dem STM. Das blaue und das rot gestrichelte Quadrat in Abb. 4.9 (a) kennzeichnen die Bereiche, die mit dem STM manipuliert wurden. Hierzu wurden diese Bereiche hintereinander mit hohen Tunnelspannungen abgescannt. Die in Abb. 4.9 (a) vorgestellte STM-Aufnahme wurde mit erhöhter Tunnelspannung und -strom von +4,7 V und 100 pA aufgenommen. D. h. die STM-Messung selbst diente bereits dem Schreiben einer c^+ -Domäne. Anschließend wurde eine STM-Messung im Bereich des in Abb. 4.9 (a) rot gestrichelten Quadrates ($250 \times 250 \text{ nm}^2$) bei einer Spannung von $-4,7 \text{ V}$ und gleichem Tunnelstrom durchgeführt, und zwar zum Schreiben einer c^- -Domäne und damit zur Umpolarisation der zuvor geschriebenen c^+ -Domäne. Der grüne Kreis in der Mitte des STM-Topographie-Bildes markiert eine herzförmige Struktur, die zur Vergleichbarkeit mit den nachfolgenden STM-Aufnahmen auch hier markiert ist.

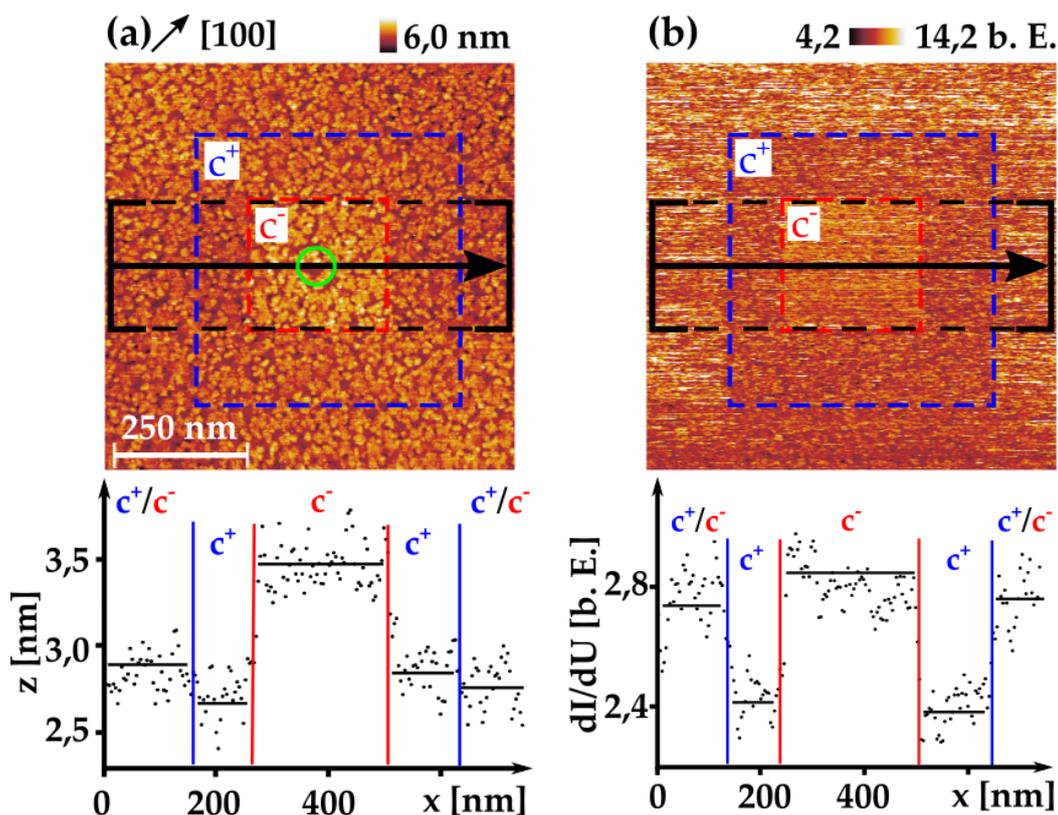


Abb. 4.10.: Gleicher Bereich der BTO-Schicht von Abb. 4.9 nach Schreibexperimenten. (a) STM-Topographie-Bild (3,2 V/77 pA) und (b) gleichzeitig aufgenommenes dI/dU -Bild ($U_{\text{mod}} = 200 \text{ mV}_{\text{P-P}}$, $f_{\text{mod}} = 7,2 \text{ kHz}$). Blau und rot gestrichelte Quadrate kennzeichnen die Bereiche von hintereinander folgenden Scans mit jeweils +4,7 V und -4,7 V bei 100 pA zum Schreiben einer c^+ - und c^- -Domäne. Unterhalb der Bilder befinden sich jeweils die Datenpunkte der Profillinien, die entlang der schwarzen Pfeile verlaufen.

Der manipulierte Bereich samt Umgebung wurde schließlich in einem STM-Übersichtsbild bei geringerer Tunnelspannung und -strom von 3,2 V und 77 pA abgefragt. Es ist mit dem dazugehörigen dI/dU -Bild in Abb. 4.10 (a) und (b) dargestellt. Die c^- -Domäne innerhalb des rot umrandeten Bereiches erscheint im Topographie-Bild 4.10 (a) deutlich höher als dessen Umgebung. Zur Verdeutlichung sind die Messpunkte einer gemittelten Profillinie, die entlang des schwarzen Pfeiles über diesen Bereich verläuft, unter dem STM-Bild dargestellt. Die waagrecht eingezeichneten Linien geben den jeweiligen Mittelwert des Höhensignals der einzelnen Bereiche an. Die c^- -Domäne weist im Mittel einen Höhenunterschied von 0,7 nm gegenüber der umgebenden c^+ -Domäne auf. Der ungeschriebene Bereich und die c^- -Domäne befinden sich ungefähr auf gleicher Höhe. Im Vergleich dazu besitzen im dI/dU -Bild (Abb. 4.10 (b)) sowohl die geschriebenen Domänen als auch der ungeschriebene Bereich einen unterschiedlichen Kontrast. In der gemittelten Profillinie können deutlich die einzelnen Bereiche anhand der jeweils verschiedenen dI/dU -Werte zugeordnet werden. Hierbei hat die c^- -Domäne den höchsten und die c^+ -Domäne den niedrigsten dI/dU -Mittelwert. Der Wert des ungeschriebenen Bereiches liegt dazwischen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass hier eine Mischung aus c^+ - und c^- -Domänen vorherrscht. Andererseits geht aus dem dI/dU -Bild hervor, dass die beiden abgescanntten Bereiche in der Tat mit dem STM manipuliert wurden.

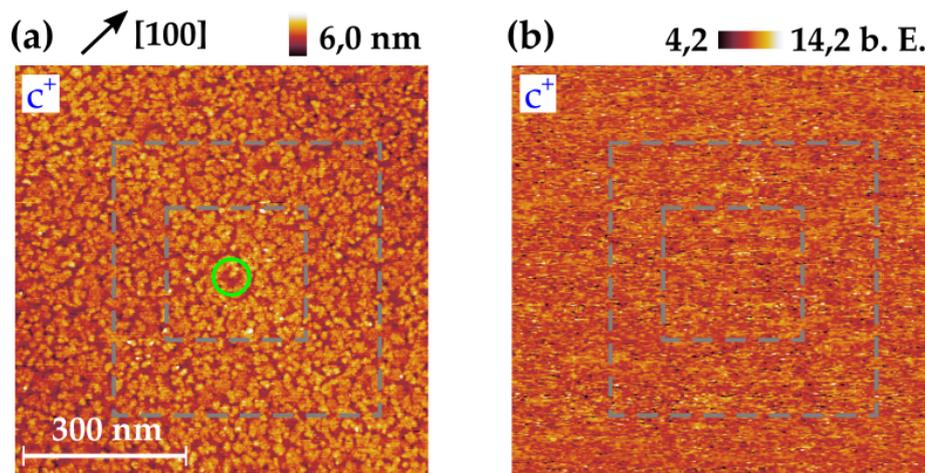


Abb. 4.11.: Gleicher Bereich der BTO-Schicht von Abb. 4.9 nach Schreib- und Löschexperimenten. (a) STM- und (b) dI/dU -Bild (Tunnel-Parameter wie in Abb. 4.10 (a) und (b)) nachdem die zuvor geschriebene Domänenstruktur (grau markiert) durch Scannen des gesamten Bildbereiches mit $+4,7\text{ V}$ (77 pA) vollständig zu einer einheitlichen c^+ -Domäne polarisiert wurde.

Damit kann festgestellt werden, dass die Abbildung der differentiellen Leitfähigkeit ein geeignetes Mittel zur Untersuchung der Struktur ferroelektrischer Domänen darstellt.

Dieses erste und relativ einfache Experiment deutet bereits darauf hin, dass die lokale Zustandsdichte der ferroelektrischen Domänen, die ja nach Kap. 2.3.2 proportional zum dI/dU -Wert ist, von der gegebenen Polarisierung abhängt und somit zur Abbildung mit dem STM genutzt werden kann. Des Weiteren erklären domänenabhängige lokale Zustandsdichten auch die scheinbaren Höhenunterschiede im Topographiebild zwischen den Domänen. Der für die Abstandskontrolle maßgebliche Tunnelstrom ergibt sich, wie in Kap. 2.3.1 beschrieben, durch Integration über alle Zustände bis zu der von der Tunnelspannung festgelegten Energie eU_{gap} . Der Tunnelstrom erhöht sich insbesondere dann sehr stark, wenn zusätzliche Zustände zum Tunnelprozess beitragen können. Die hohe dI/dU -Intensität der c^- -Domäne signalisiert einen solchen Zustand. Im Modus konstanten Stromes wird ein erhöhter Tunnelstrom durch Abstandsvergrößerung der STM-Spitze ausgeglichen, damit dieser konstant bleibt. Daher erscheint die c^- -Domäne insgesamt höher. Das Integral des Tunnelstromes und damit das Höhensignal der c^+ -Domäne und des ungeschriebenen Bereiches scheint dagegen nahezu gleich zu sein, obwohl sich die dI/dU -Intensitäten unterscheiden. Der Vergleich zwischen Topographie- und dI/dU -Bild verdeutlicht, dass der dI/dU -Wert die wesentlich bessere Messgröße zur Charakterisierung der ferroelektrischen Domänenstruktur mit dem STM darstellt. Daher steht im Weiteren diese Messgröße im Mittelpunkt der Analysen.

Abschließend soll die Reproduzierbarkeit des Schreibvorganges anhand eines weiteren Schreibexperimentes im selben Probenbereich demonstriert werden. Dazu wird der gesamte Bereich in Abb. 4.10 nochmals mit einer erhöhten Spannung von $+4,7\text{ V}$ abgescannt um die bereits geschriebene Domänenstruktur zu löschen und zu einer einheitlichen c^+ -Domäne umzupolarisieren. Abb. 4.11 (a) und (b) zeigt das im Anschluss aufgenommene Topographie- bzw. dI/dU -Bild. Die Topographie der zuvor geschriebenen Bereiche (grau markiert) befindet sich nun wieder auf einem einheitlichen Höhenniveau. Das Verschwinden des erhöhten Bereiches

der c^- -Domäne im Zentrum lässt bereits eine einheitliche Domäne vermuten. In der Tat bestätigt der homogene Kontrast im dI/dU -Bild diese Beobachtung. Bemerkenswert ist hier, dass der mittlere Bereich im Laufe des gesamten Experimentes drei mal umpolarisiert wurde. Die inhärente Struktur wurde zuerst zu einer c^+ -Domäne polarisiert, anschließend zu einer c^- -Domäne und im letzten Schritt wieder zu einer c^+ -Domäne. Dennoch wird wieder eine einheitliche Polarisation erreicht.

Die hier nachgewiesene Möglichkeit des Schreibens und Löschens von ferroelektrischen Domänen wird in Kap. 4.4 noch weiter untersucht und der Domänenkontrastes in Kap. 4.5 diskutiert. Im Anhang A.5.1 wird zudem an einer dünneren Schicht sowohl das Polarisieren einer c^+ - zu einer c^- -Domäne als auch der umgekehrte Fall, das Polarisieren einer c^- - zu einer c^+ -Domäne mit dem STM gezeigt. Zusätzlich wird im Anhang A.5.2 ein Schreib-Lese-Experiment bei erhöhten Temperaturen oberhalb von $T_{C,F}$ des BTO-Festkörpers vorgestellt.

4.4. Analyse des STM-Schreibens von ferroelektrischen Domänen sowie der Stabilität der geschriebenen Domänen

In diesem Kapitel wird einerseits das Schreiben von ferroelektrischen Domänen mit dem STM und andererseits die Stabilität der geschriebenen Domänen genauer untersucht. Zuerst wird ein neues Modell vorgestellt, mit dem sich das elektrische Feld im Oxid in Abhängigkeit der STM-Tunnelparameter beschreiben lässt. Es ermöglicht die Vergleichbarkeit der im Anschluss gezeigten Schreibexperimente. Bei diesen wurden systematisch großflächige c^- - und c^+ -Domänen mit unterschiedlichen Tunnelparametern geschrieben und anschließend mit der dI/dU -Spektroskopie charakterisiert. Die unterschiedlichen dI/dU -Kontraste der polarisierten Bereiche werden analysiert und letztlich in einer Hysteresekurve zusammengefasst. Die Stabilität der geschriebenen Domänen wird dabei sowohl in Anwesenheit eines schwachen elektrischen Feldes beim STM-Abfragen als auch ohne Feldeinwirkung bestimmt.

4.4.1. Theoretische Betrachtung zum STM-Schreiben von ferroelektrischen Domänen

Zum gezielten Schreiben von ferroelektrischen Domänenstrukturen mittels STM existieren noch keine Arbeiten. Lediglich in einer Arbeit wird darauf hingewiesen, dass ein Schalten der Polarisation senkrecht zur Oberfläche mit dem STM möglich sein könnte [148]. Lokal mit dem STM gemessene Strom-Spannungskurven an 4 EZ- und 10 EZ-dicken BaTiO_3 -Schichten auf $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Substraten zeigten Stromauschläge bei höheren Spannungen, die durch feldinduzierte Ladungsverschiebungen durch einen Polarisationswechsel beim Durchlaufen einer Hysteresekurve erklärt wurden. In einer anderen Arbeit konnte gezeigt werden, dass eine Domänenstruktur mit in der Ebene liegenden Polarisationen nach einem Spannungspuls von 5 V geändert erscheint [149]. Neben diesen experimentellen Beobachtungen existieren bisher noch keine theoretischen Modelle, die das Schreiben von ferroelektrischen Domänen mit dem STM genauer betrachten. Insbesondere stellt sich die Frage, wie groß der Spannungsabfall im Oxid und damit das elektrische Feld zum Schreiben von Domänen ist und ob bzw. welchen Einfluss die Tunnelparameter hierauf haben. Ein einfaches Modell zur quantitativen Abschätzung des elektrischen Feldes im Oxid wird auf Basis der Vorüberlegungen aus Kap. 2.3.1 im Folgenden hergeleitet.

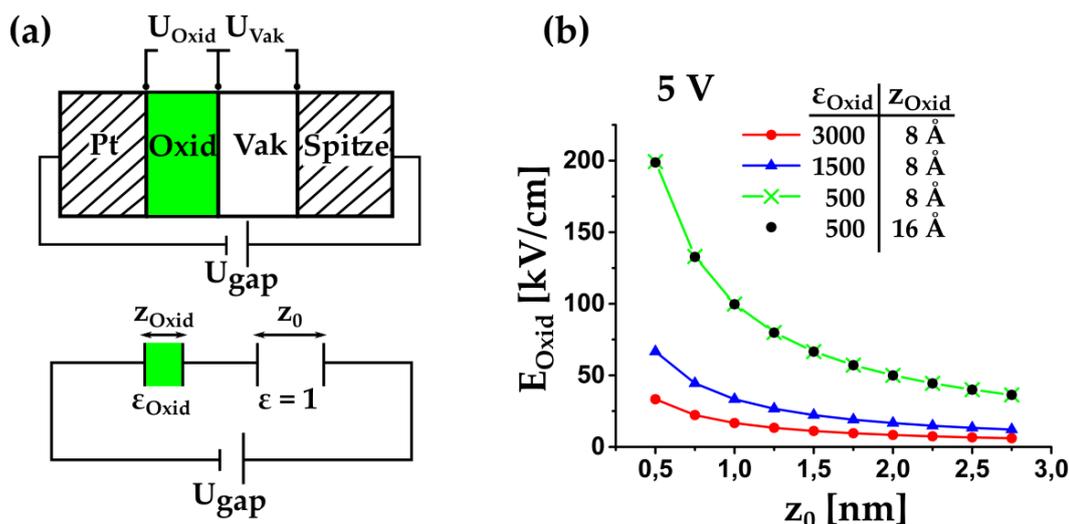


Abb. 4.12.: Kondensator-Modell zur Abschätzung des elektrischen Feldes im Oxid-Film im STM-Tunnelkontakt. (a) Grafische Darstellung mit Ersatzschaltbild und (b) berechnetes elektrisches Feld E_{Oxid} im Oxid-Film in Abhängigkeit des Abstandes Tunnelspitze-Oxidoberfläche z_0 für $U_{\text{gap}} = 5 \text{ V}$ und verschiedenen Oxid-Permittivitäten ϵ_{Oxid} sowie Schichtdicken z_{Oxid} .

Wie bereits zur Beschreibung des STMs angesprochen wurde, fällt ein Teil der angelegten Spannung U_{gap} in der Oxidschicht ab. Zur Abschätzung des elektrischen Feldes im Oxid wird der Tunnelkontakt als zwei in Reihe geschaltete Platten-Kondensatoren mit den jeweiligen Permittivitäten von ϵ_{oxid} des Oxids und ϵ_0 des Vakuums, die sich zwischen den Elektroden des Pt-Substrates und der Spitze befinden, betrachtet. In Abb. 4.12 (a) ist dieses Modell mit dem dazugehörigen Ersatzschaltbild dargestellt. Hierbei entspricht z_{Oxid} der lokalen Schichtdicke und z_0 dem Abstand zwischen Oberfläche und Spitze. Ausgehend von der Kontinuität der dielektrischen Verschiebung (Gl. 2.2) und unter Annahme eines homogenen elektrischen Feldverlaufs lässt sich das Verhältnis des Spannungsabfalles im Oxid U_{Oxid} zum Vakuum U_{Vak} mit Gl. 4.3

$$\frac{U_{\text{Oxid}}}{U_{\text{Vak}}} = \frac{z_{\text{Oxid}}/z_0}{\epsilon_{\text{Oxid}}/\epsilon_0} \quad (4.3)$$

beschreiben. Mit $U_{\text{gap}} = U_{\text{Oxid}} + U_{\text{Vak}}$ und $\epsilon_0 = 1$ sowie Umstellen nach U_{Oxid} liefert:

$$U_{\text{Oxid}} = \beta \cdot U_{\text{gap}} \quad , \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{z_{\text{Oxid}}}{z_0 \epsilon_{\text{Oxid}} + z_{\text{Oxid}}} \quad (4.4)$$

Die Variable β wird hierbei als Maß für den Spannungsabfall im Oxid eingeführt und entspricht einem Wert zwischen 0 und 1. Für typische Parameter mit einer Filmdicke z_{Oxid} von 1 nm, einem Spitzen-Probe Abstand z_0 von 0,35 nm und einer Permittivität des Oxides ϵ_{oxid} von 1000 ($\epsilon_{\text{BTO}} \approx 2000$ von BaTiO_3 [87]) ergibt sich aus Gl. 4.3 ein Spannungsabfallverhältnis von $\frac{1}{350}$. Bei einer Gesamtspannung von $U_{\text{gap}} = 3,5 \text{ V}$ fallen demnach 10 mV im Oxid ab. Das entsprechende elektrische Feld im Oxid E_{Oxid} kann im Falle des homogenen Feldverlaufes mit

$$E_{\text{Oxid}} = \frac{U_{\text{Oxid}}}{z_{\text{Oxid}}} \quad (4.5)$$

auf 100 kV/cm abgeschätzt werden. Dies liegt im Bereich typischer Koerzitivfeldstärken

E_C für BaTiO₃ von $\approx 100\text{--}300\text{ kV/cm}$ [150, 151]. Im Rahmen des Modells scheint es daher tatsächlich möglich zu sein, das STM zum berührungslosen Ausrichten der Polarisation dünner ferroelektrischer Filme zu nutzen.

In Abb. 4.12 (b) ist das elektrische Feld für weitere ausgewählte Permittivitäten sowie Schichtdicken bei einer Spannung von $U_{\text{gap}} = 5\text{ V}$ in Abhängigkeit des Spitzenabstandes zur Oberfläche nach Gl. 4.4 und 4.5 grafisch dargestellt. Zu erkennen ist, dass für alle hier gewählten Parameter das elektrische Feld mit Verringerung des Abstandes z_0 steigt und mit größer werdendem ϵ_{Oxid} abnimmt. Für große ϵ_{Oxid} vereinfacht sich β für den Fall $z_0\epsilon_{\text{Oxid}} \gg z_{\text{Oxid}}$, so dass gilt:

$$\beta = \frac{z_{\text{Oxid}}}{\epsilon_{\text{Oxid}}} \cdot \frac{1}{z_0} \implies E_{\text{Oxid}} = \frac{1}{\epsilon_{\text{Oxid}}} \cdot \frac{U_{\text{gap}}}{z_0} \quad (4.6)$$

Hierbei wird E_{Oxid} durch kürzen von z_{Oxid} interessanterweise unabhängig von der Schichtdicke. Für ein festes ϵ_{Oxid} kann mit $E_{\text{Oxid}} \propto \frac{1}{z_0}$ beschrieben werden. Des Weiteren zeigt Gl. 4.6 auch, dass mit kleiner werdendem ϵ_{Oxid} das elektrische Feld zunimmt. Der nahezu von der Filmdicke unabhängige Spannungsabfall im Oxid, der sich im Rahmen des Modells ergibt, wird stellvertretend anhand der Schichtdicken 8 \AA und 16 \AA für $\epsilon_{\text{oxid}} = 500$ in Abb. 4.12 (b) gezeigt (schwarze und grüne Kurve liegen übereinander).

Da der Abstand z_0 bei STM-Messungen von den Tunnelparametern I_{tun} und U_{gap} abhängt, hat dies einen zusätzlichen Einfluss auf die im Oxid abfallende Spannung. Bei Kenntnis des Zusammenhanges zwischen z_0 und den Tunnelparametern kann die Größe des elektrischen Felds im Oxid mit deren Hilfe kontrolliert werden. Hierzu ist in Abb. 4.13 der charakteristische Abstand-Spannungs-Verlauf (schwarze Kurve) für einen festen Tunnelstrom $I_{\text{tun}} = 50\text{ pA}$, der an einem 1 nm dicken BaTiO₃(001)-Film auf Pt(001) gemessen wurde, dargestellt. Mit zunehmender Spannung wird der Spitzen-Proben-Abstand größer. Nach Gl. 4.6 verringert sich das elektrische Feld im Oxid mit größer werdendem Abstand. Zur analytischen Beschreibung der $z(U)$ -Kennlinie in Abhängigkeit von U_{gap} und I_{tun} wird die bereits in Kap. 2.3.1 eingeführte Gl. 2.8 (Tersoff-Hamann-Modell) genutzt. In Gl. 4.7 ist die Formel in leicht abgeänderter

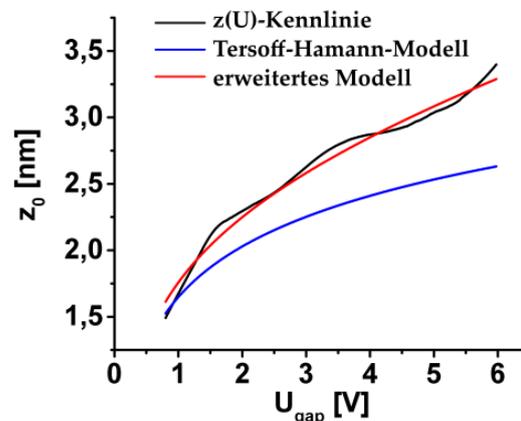


Abb. 4.13.: Charakteristische Abstand-Spannungs-Kennlinie einer 1 nm dicken BaTiO₃(001)-Schicht auf Pt(001) gemessen bei konstantem $I_{\text{tun}} = 50\text{ pA}$ mit simulierten Kurven.

Form wiedergegeben:

$$I_{\text{tun}} = c_I \cdot \underbrace{\frac{U_{\text{gap}}}{c_{U1}}}_{\text{Tersoff-Hamann}} \cdot e^{-2qz_0} \cdot e^{U_{\text{gap}}/c_{U2}} \quad (4.7)$$

Die Parameter c_I , c_{U1} und c_{U2} sind neu eingeführt, um aufgrund des nun vorhandenen Gleichheitszeichens die korrekte Dimension zu gewährleisten. Außerdem wurde ein zusätzlicher Term eingeführt, der einen exponentiellen Zusammenhang zwischen I_{tun} und U_{gap} beschreibt. Die Einführung des zusätzlichen Terms ist notwendig, um den $z(U)$ -Verlauf besser beschreiben zu können. Der vordere Teil der Gl. 4.7 entspricht dem Tersoff-Hamann-Modell. Umstellen von Gl. 4.7 nach z_0 ergibt

$$z_0 = \frac{1}{2q} \left(\underbrace{\ln \frac{U_{\text{gap}}}{c_{U1}} - \ln \frac{I_{\text{tun}}}{c_I}}_{\text{Tersoff-Hamann}} + U_{\text{gap}}/c_{U2} \right) \quad (4.8)$$

Beschreibt man mit dem Teil der Gleichung des Tersoff-Hamann-Modells den gemessenen $z(U)$ -Verlauf mittels einer nichtlinearen Kurvenanpassung (Origin), so erhält man die blaue Kurve von Abb. 4.13. Hierbei ergaben sich durch Regression die Parameter zu $c_I = 1 \cdot 10^{-9}$ A, $c_{U1} = 1$ V und $q = \frac{0,55}{2} \text{ nm}^{-1}$. Das Tersoff-Hamann-Modell kann offensichtlich nur den prinzipiellen Verlauf der Messung wiedergegeben. Insbesondere bei höheren Spannungen zeigt sich eine zunehmende Abweichung. Das ist nicht verwunderlich, da dieses Modell lediglich eine sehr einfache Beschreibung für das Tunneln bei kleinen Spannungen in metallischen Proben beschreibt. Zur besseren Anpassung des Kurvenverlaufs wurde der exponentielle Term in Gl. 4.7 hinzu multipliziert. Weitere Modelle zur Beschreibung des Tunnelprozesses, die z. B. auf der Wentzel-Kramers-Brillouin-Näherung basieren, enthalten ebenfalls ähnliche zusätzliche exponentielle Terme [152]. In der Tat gibt die mit der vollständigen Gl. 4.8 durchgeführte nichtlineare Kurvenanpassung (rote Kurve) einen deutlich besseren Verlauf der $z(U)$ -Kennlinie. Der unbekannt Parameter c_{U2} ergab sich hierbei durch Regression zu 0,2 V. Die nach Gl. 4.8 simulierten $z_0(U_{\text{gap}})$ - sowie $z_0(I_{\text{tun}})$ -Graphen sind in Abb. 4.14 (a) und (b) für jeweils unterschiedliche Tunnelströme bzw. Tunnelspannungen dargestellt. Der proportionale Zusammenhang zwischen Abstand und dem Logarithmus der Spannung $z_0 \propto \ln U_{\text{gap}}$ bei $I_{\text{tun}} = \text{konst.}$ sowie eine Verschiebung dieser Kurven zu größerem Abstand mit abnehmendem Strom ist in Abb. 4.14 (a) zu erkennen. Die gestrichelte Linie für 0,01 nA entspricht dem unteren Grenzwert für den in dieser Arbeit möglichen Tunnelstrom. In Abb. 4.14 (b) ist ebenfalls das logarithmische Verhalten $z_0 \propto \ln \frac{1}{I_{\text{tun}}}$ bei $U_{\text{gap}} = \text{konst.}$ ersichtlich. Sowohl die erwartete Abstandsverringering der Spitze zur Probe mit steigendem Strom, als auch eine Verschiebung entlang der z -Achse zu größeren Werten bei Spannungserhöhung wird mit Gl. 4.8 beschrieben. Unter Einbeziehung dieser z -Abhängigkeit von den Tunnelparametern kann nun das elektrische Feld im Oxid in Abhängigkeit von U_{gap} bzw. I_{tun} beschrieben werden. Hierzu setzt man die Gleichungen 4.4, 4.5 und 4.8 ineinander ein.

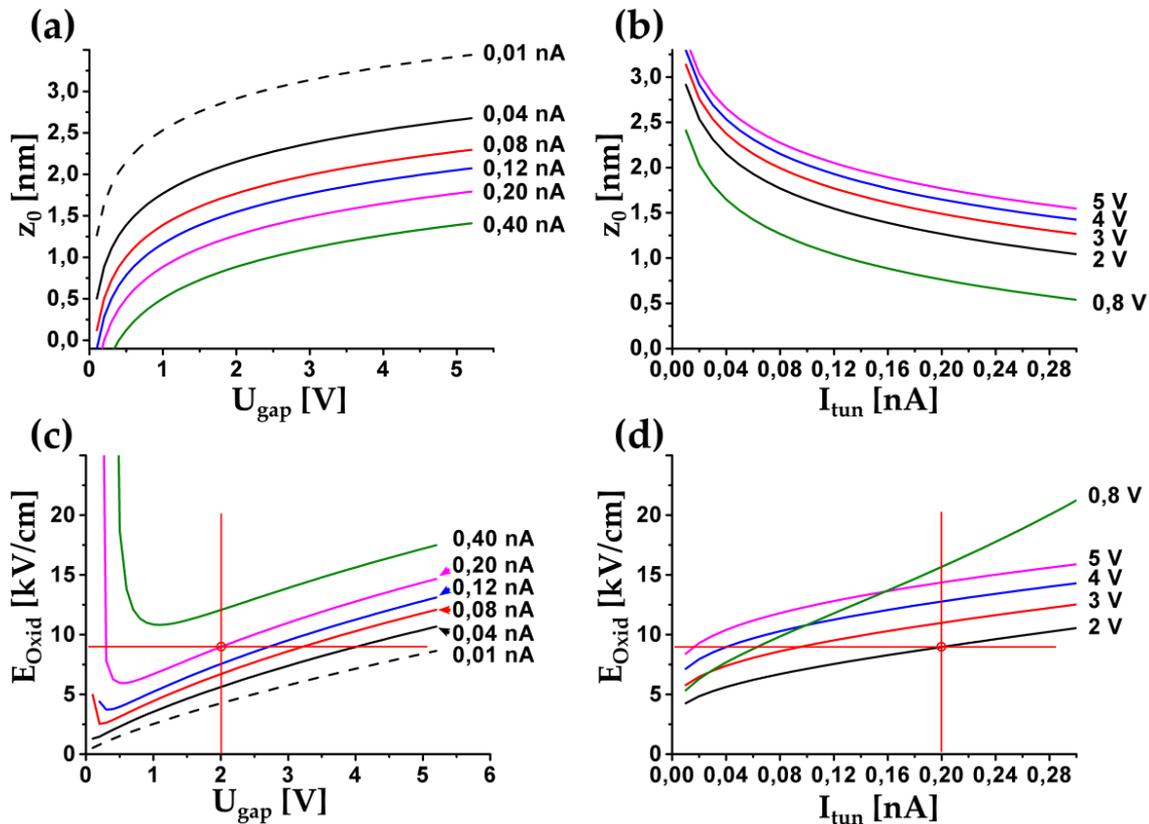


Abb. 4.14.: Graphische Darstellung (a) und (b) des nach Gl. 4.8 berechneten Spitzen-Probeabstandes z_0 sowie (c) und (d) des nach Gl. 4.9 berechneten elektrischen Feldes E_{Oxid} im Oxid-Film in Abhängigkeit typischer STM-Tunnelparameter.

Auflösen nach E_{Oxid} ergibt:

$$E_{\text{Oxid}} = \frac{U_{\text{gap}}}{\frac{1}{2q} \left(\ln \frac{U_{\text{gap}}}{c_U} - \ln \frac{I_{\text{tun}}}{c_I} + U_{\text{gap}}/c_{U2} \right) \cdot \epsilon_{\text{Oxid}} + z_{\text{Oxid}}} \quad (4.9)$$

Der entsprechende Kurvenverlauf in Abhängigkeit von U_{gap} bzw. I_{tun} für $\epsilon_{\text{Oxid}} = 1500$ und $z_{\text{Oxid}} = 8 \text{ \AA}$ ist zur Veranschaulichung von Gl. 4.9 für die jeweils eingezeichneten Tunnelparameter in Abb. 4.14 (c) und (d) gezeigt. Der Verlauf für kleine Tunnelspannungen in Abb. 4.14 (c) erscheint auf den ersten Blick seltsam, da hier das elektrische Feld dramatisch mit kleiner werdender Spannung zunimmt anstatt weiter abzufallen. Für größere Spannungen stellt sich ein nahezu linearer Anstieg des Feldes mit zunehmender U_{gap} ein. Der Umkehrpunkt des Kurvenverlaufs ist vom Tunnelstrom abhängig und schiebt mit Verringerung von I_{tun} zu kleineren Spannungen. Dieses verblüffende Verhalten für kleine Spannungen kann mit dem logarithmischen Verlauf des Abstandes in Abhängigkeit von U_{gap} verstanden werden (Abb. 4.14 (a)). In Abb. 4.12 wurde bereits gezeigt, dass das elektrische Feld im Oxid mit kleiner werdendem Abstand steigt. Ab einem bestimmten Abstand überwiegt diese Zunahme gegenüber der Abnahme durch die verringerte Spannung, wobei der Effekt insbesondere für größere Tunnelströme, also kleinerem Abstand, auftritt. In Abb. 4.14 (d) ist für 0,8 V dieser überraschende Kurvenverlauf in Abhängigkeit des Stromes veranschaulicht. Hierbei ist zu beachten, dass dieser Kurvenverlauf für ein ohmsches Verhalten nach Gl. 4.7 hergeleitet

wurde. Für einen Halbleiter mit Bandlücke sollte dieser Effekt für kleine Spannungen sogar noch größer ausfallen. Beim Tunneln mit Spannungen unterhalb des Leitungsbandes wäre der Spitzen-Probenabstand aufgrund der geringeren Leitfähigkeit zusätzlich verringert, was dementsprechend das elektrische Feld im Oxid erhöhen würde. Eine kleine Spannung kann also bei entsprechend großem Tunnelstrom und damit kleinerem z_0 ein größeres Feld im Oxid zur Folge haben als eine deutlich größere Spannung. Hier ergibt sich ein Problem beim Durchfahren einer Hysteresekurve. Wenn man zu kleinem U_{gap} kommt, wird das Feld sehr hoch und die Polarisation sollte schalten. Erst bei höheren Spannungen wird $E_{\text{Oxid}} \propto U_{\text{gap}}$. Es ist daher wichtig bei STM-Messungen nicht die Spannung sondern das elektrische Feld für die Darstellung einer Hysteresekurve aufzutragen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Wahl der Tunnelparameter maßgeblich die Größe des elektrischen Feldes, das im BaTiO₃-Film abfällt, beeinflusst. Da die genaue Permittivität der dünnen Schicht unbekannt ist und z. B. von lokalen Defekten abhängt, können die berechneten elektrischen Felder in Abb. 4.14 (c) und (d) durchaus um eine Größenordnung überhöht sein (siehe Abb. 4.12 (b)). Des Weiteren werden in dem verwendeten Plattenkondensator-Modell nicht die Feldüberhöhungen einer atomar-scharfen STM-Spitze berücksichtigt, die eine weitere lokale Vergrößerung des elektrischen Feldes zur Folge haben sollte. Dennoch geht aus dem Modell hervor, dass die Verwendung kleiner Tunnelströme zum Abbilden von ferroelektrischen Domänen genutzt werden sollte. Das elektrische Feld im Oxidfilm kann dann auf ein Minimum reduziert werden und sollte unterhalb der Koerzitivfeldstärke liegen. Die in diesem Kapitel mit Gl. 4.9 berechneten elektrischen Felder E_{Oxid} werden im weiteren Verlauf für den Vergleich der unterschiedlichen Tunnelparameter mit angegeben.

4.4.2. STM-Schreiben von c^- - und c^+ -Domänen

c^- -Domänen

Das STM-Schreiben von c^- -Domänen wurde an der mittels MBE gewachsenen nominell 1 nm dicken BaTiO₃-Schicht auf Pt(001) getestet und analysiert. Abb. 4.15 zeigt das verwendete Schreibschema, mit dem neun einzelne c^- -Domänen mit einer Größe von $50 \times 50 \text{ nm}^2$ bei unterschiedlichen Tunnelparametern geschrieben wurden.

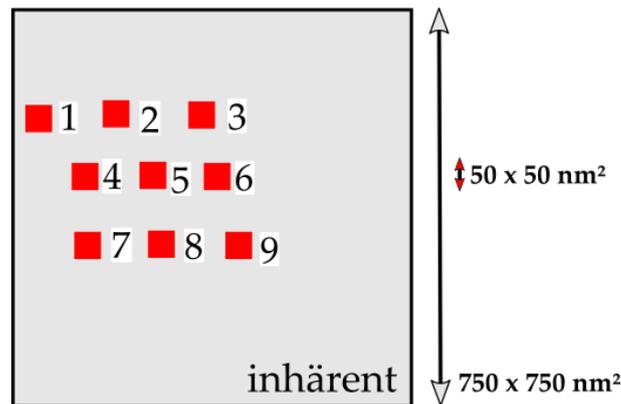


Abb. 4.15.: Verwendetes Schema zum STM-Schreibexperiment von c^- -Domänen. Rote Felder kennzeichnen die mit dem STM geschriebenen Domänen in Abfolge der Nummerierung. Die jeweiligen Tunnelparameter zum Schreiben der einzelnen Felder sind in Tab. 4.1 zusammengefasst.

Die zugehörigen Tunnelparameter, mit denen die Felder jeweils abgescannt wurden, sind in Tab. 4.1 angegeben.

Felder	U_{gap} [V]	I_{tun} [nA]	v [nm/s]	E_{Oxid} [kV/cm]
1	-3	0,04	200	-7,4
2			100	
3			65	
4	-2		200	-5,6
5	-4			-9,0
6	-5			-10,4
7	-3	0,08	-8,6	
8		0,12	-9,5	
9		0,20	-11,0	

Tabelle 4.1.: Tunnelparameter für das STM-Schreibexperiment der neun c^- -Domänen (Vergleich Abb. 4.15 und 4.16).

Hierbei wurde die Scangeschwindigkeit in den Feldern von 1–3, die Tunnelspannung von 4–6 sowie der Tunnelstrom von 7–9 variiert. Zusätzlich ist das nach Gl. 4.9 berechnete elektrische Feld für die jeweiligen Parameter in der Tabelle angegeben. Nach dem Schreiben dieser Domänenstruktur wurde der gesamte Bereich großflächig mit dem STM abgefragt.

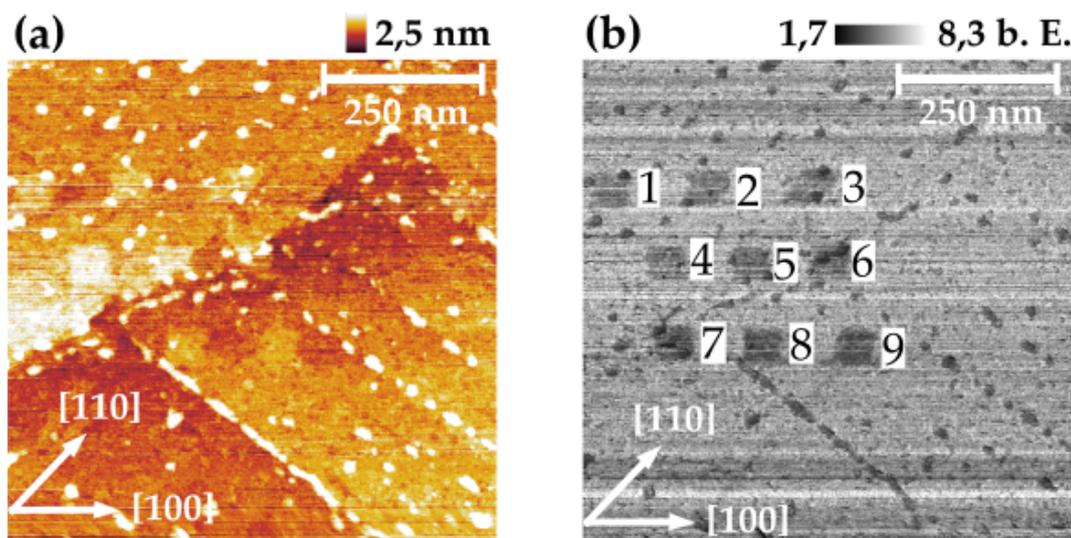


Abb. 4.16.: 1 nm dicke BTO(001)-Schicht auf Pt nach Schreiben von 9 c^- -Domänen. (a) STM-Aufnahmen ($3,0\text{ V}/40\text{ pA}$ \rightarrow entspricht $E_{\text{Oxid}} = 7,4\text{ kV/cm}$, $1000 \times 1000\text{ Pkt}$) mit dazugehörigem dI/dU -Bild ($U_{\text{mod}} = 100\text{ mV}_{\text{P-P}}$, $f_{\text{mod}} = 7,2\text{ kHz}$). Schreibparameter wie in Tabelle 4.1 angegeben.

Die resultierenden STM- und dI/dU -Bilder sind in Abb. 4.16 dargestellt. In der Topographie (Abb. (a)) ist ein glatter und geschlossener BTO-Film zu erkennen, der von mehreren kleineren Inseln (weiße Bereiche) dekoriert wird. Die Inseln sammeln sich bevorzugt an den Kanten von Terrassen, die vom Pt-Substrat herrühren, und bilden an diesen längliche Kettenmuster. Es könnte sich hierbei um überschüssiges BTO-Material handeln, das während der Filmordnung beim Heizen nicht in die BaTiO_3 -Struktur eingebaut werden konnte. Im gleichzeitig aufgenommene dI/dU -Bild (Abb. (b)) heben sich diese Bereiche dunkel vom helleren Kontrast des BaTiO_3 -Films ab. Die in der dI/dU -Abbildung von 1–9 durchnummeriert geschriebenen c^- -Domänen ($50 \times 50\text{ nm}^2$, $256 \times 256\text{ Pkt}$) weisen ebenfalls einen dunkleren Kontrast im Vergleich zum ungeschriebenen helleren Bereich auf. Zwischen den einzelnen Domänen, insbesondere zwischen denen der ersten und letzten Reihe, sind deutliche Grauwertunterschiede festzustellen. Dies deutet auf unterschiedlich stark polarisierte Bereiche hin, die auf die jeweils genutzten Tunnelparameter zurückzuführen sind. Hierbei ist zu beachten, dass in diesem Übersichtsbild mit $0,75\text{ nm}$ pro Messpunkt die Domänenstruktur nur ungenügend aufgelöst ist. Vielmehr liefert der dI/dU -Wert lediglich eine Mittlung über einen größeren Bereich. In der Topographie-Aufnahme sind ebenfalls die geschriebenen c^- -Domänen erkennbar, die sich dadurch auszeichnen, dass sie hier scheinbar höher als die Umgebung erscheinen. Zur Prüfung der zeitlichen Stabilität der geschriebenen Domänen wurden diese mit 20 aufeinanderfolgenden Messungen über einen Zeitraum von 10 h beobachtet. Die Dauer einer Einzelmessung betrug 30 min.

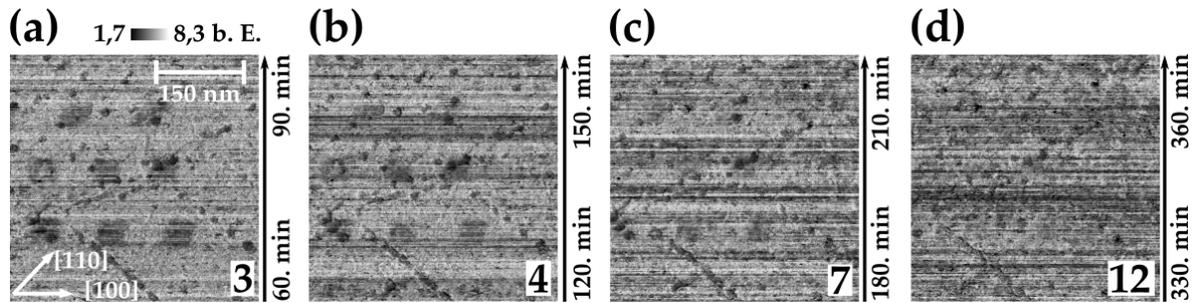


Abb. 4.17.: Chronologische Abfolge von dI/dU -Aufnahmen des manipulierten Bereiches aus Abb. 4.16. (a)–(d) Messung 3, 4, 7 und 12 (Tunnelparameter wie in Abb. 4.16).

Eine chronologische Abfolge der Messungen ist auszugsweise in Abb. 4.17 (a)–(d) mit jeweils der gleichen Farbskala wie in Abb. 4.16 (b) zum Vergleich der Bilder dargestellt. Deutlich erkennbar verringert sich allmählich der Kontrastunterschied der geschriebenen Domänen im Vergleich zur Umgebung und verschwindet letztlich. Um eine quantitative Auswertung durchführen zu können, wurden die mittleren dI/dU -Werte der einzelnen Domänen für jede Messung bestimmt. In Abb. 4.18 wird das dafür verwendete Schema am Beispiel von Feld 7 der ersten Messung vorgestellt.

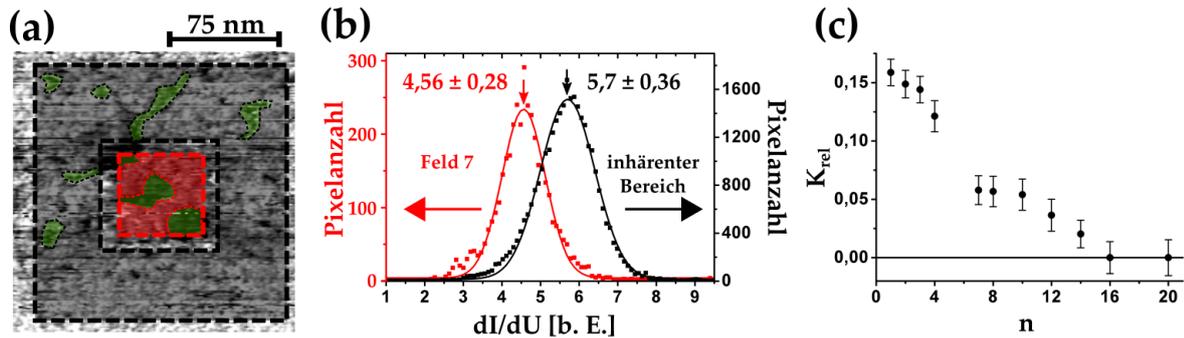


Abb. 4.18.: Schema der Datenanalyse am Beispiel von Feld 7 der Abb. 4.16. (a) Ausschnitt des dI/dU -Bildes aus Abb. 4.16 (b) im Bereich von Feld 7 mit eingezeichneten Masken. (b) Häufigkeitsverteilung der dI/dU -Werte des roten und grauen Bereiches. (c) relativer Domänenkontrast K_{rel} von Feld 7 pro Messung n .

Es besteht aus einem inneren roten Gebiet, das den geschriebenen Bereich abdeckt und einem äußeren grauen Gebiet, das einen Teil des ungeschriebenen Bereiches markiert. Bei den grünen Bereichen handelt es sich um die Inselstrukturen, die bei der Auswertung ausgeschlossen wurden. Die im roten und grauen Bereich ermittelten Häufigkeitsverteilungen der dI/dU -Werte sind in Abb. 4.18 (b) dargestellt. Die Mittelwerte dieser Verteilungen wurden jeweils mit einer Gaußfunktion bestimmt. Man erkennt einen deutlichen Unterschied zwischen dem Mittelwert der dI/dU -Werte des Feldes 7 von $dI/dU_{c^-} = 4,56 \pm 0,28$ und dem inhärenten Bereich mit $dI/dU_{inhä} = 5,70 \pm 0,36$. Geht man davon aus, dass der inhärente Bereich aus gleich vielen c^+ - wie c^- -Domänen besteht, so zeigt die Verschiebung der roten Kurve den in Feld 7 erhöhten Anteil an c^- -Domänen an. Die Auswertung der anderen Felder sollte letztlich zeigen, inwiefern die Tunnelparameter den Kontrastunterschied und damit den Anteil der c^- -Domänen beeinflussen. Je nachdem wie groß der Anteil der c^- -Domänen in den Feldern 1–9

ist, schiebt die Verteilung zu kleineren dI/dU -Werten bis zu dem Minimum einer vollständig polarisierten c^- -Domäne. Da während der Messung der absolute dI/dU -Wert aufgrund von Spitzenänderungen zeilenweise variieren kann, wird zur besseren Vergleichbarkeit der Felder im Folgenden der relative Domänenkontrast K_{rel}

$$K_{rel} = \frac{dI/dU_{intr} - dI/dU_{c^-}}{dI/dU_{intr} + dI/dU_{c^-}} \quad (4.10)$$

verwendet. In Abb. 4.18 (c) ist K_{rel} in Abhängigkeit der Messung n für Feld 7 dargestellt. Wie bereits in Abb. 4.17 zu erkennen war, nimmt der Kontrast zwischen der c^- -Domäne und dem umgebenden inhärenten Bereich im Verlauf von n ab. Ab Messung 16 haben sich die mittleren dI/dU -Werte der Bereiche angeglichen, so dass sich in Feld 7 die ursprüngliche c^+/c^- -Domänenkonfiguration wieder eingestellt hat. Die restlichen Felder wurden ebenfalls nach diesem vorgestellten Schema ausgewertet. Sie werden nun im einzelnen entsprechend den gegebenen Tunnelparametern betrachtet.

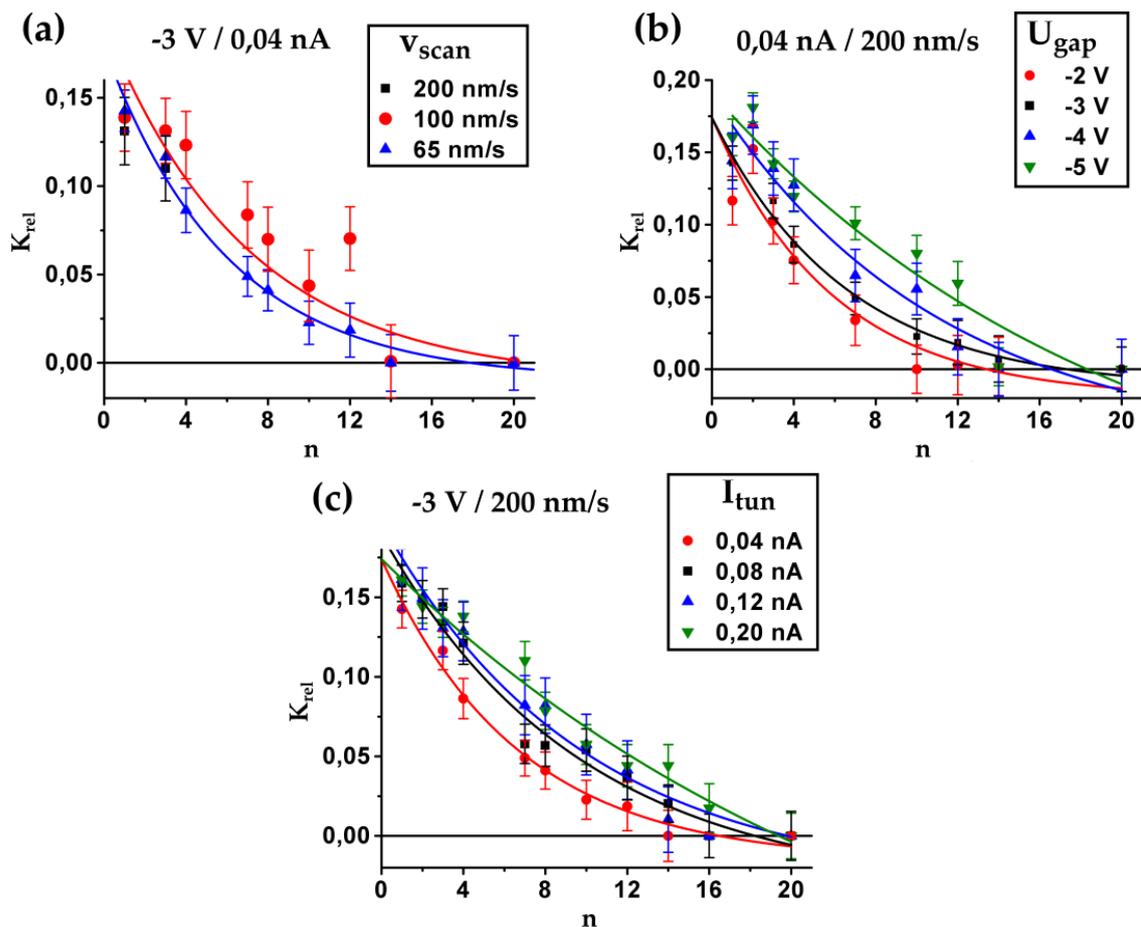


Abb. 4.19.: Relativer dI/dU -Domänenkontrast K_{rel} zwischen geschriebenen c^- -Domänen und inhärenter Domänenstruktur in Abhängigkeit der Messung n , sortiert nach den jeweils veränderten Schreibparametern (a) Scangeschwindigkeit v_{scan} , (b) Tunnelspannung U_{gap} und (c) Tunnelstrom I_{tun} .

In Abb. 4.19 (a)–(c) ist K_{rel} in Abhängigkeit von n geordnet nach den variierten Tunnelparametern v_{scan} , U_{gap} und I_{tun} dargestellt. Für Feld 1 mit 200 nm/s konnten jedoch nur zwei Datenpunkte ermittelt werden, da dieser Bereich während der Abfrage durch thermische Drift heraus wanderte. Für alle Felder ist ein ähnlicher Kontrastabfall zwischen der c^- -Domäne und dem umgebenden inhärenten Bereich wie für Feld 7 zu beobachten. Die ursprüngliche c^+/c^- -Domänenkonfiguration stellt sich allerdings in Abhängigkeit der Schreibparameter erst nach unterschiedlichen Zeiten (n) ein. Die Verläufe können durch eine abfallende Exponentialfunktion der Form e^{-n/n_0} beschrieben werden. Der Parameter n_0 entspricht einer Zeitkonstanten, mit der sich der exponentiell absinkenden Prozess qualitativ beschreiben lässt. Durch Regression wurde n_0 jeweils bestimmt und in Tab. 4.2 eingetragen. Zwischen den Messgeschwindigkeiten von 65 nm/s und 100 nm/s ist kein wesentlicher Unterschied von n_0 festzustellen. Dagegen beeinflussen Tunnelspannung und -strom deutlich n_0 . Mit zunehmender U_{gap} steigt n_0 von 6 für -2 V auf 20 für -5 V. Beim Tunnelstrom ist ebenfalls eine Zunahme der Zeitkonstante und damit der Langlebigkeit der geschriebenen c^- -Domäne festzustellen. Folglich bleibt der Kontrastunterschied mit zunehmendem elektrischen Feld länger bestehen. Die in Abb. 4.19 erkennbaren Abhängigkeiten deuten darauf hin, dass eine höhere Anfangspolarisation vorgelegen haben muss.

Graph Abb. 4.19	varierte Parameter	E_{Oxid} [kV/cm]	n_0
(a)	100 nm/s	-7,4	7,0
	65 nm/s		6,0
(b)	-2 V	-5,6	5,8
	-3 V	-7,4	6,5
	-4 V	-9,0	11,1
	-5 V	-10,4	19,9
(c)	0,04 nA	-7,4	6,7
	0,08 nA	-8,6	9,7
	0,12 nA	-9,5	9,8
	0,20 nA	-11,0	25,8

Tabelle 4.2.: Zusammenfassung der Zeitkonstanten n_0 der Exponentialfunktionen in Abb. 4.19.

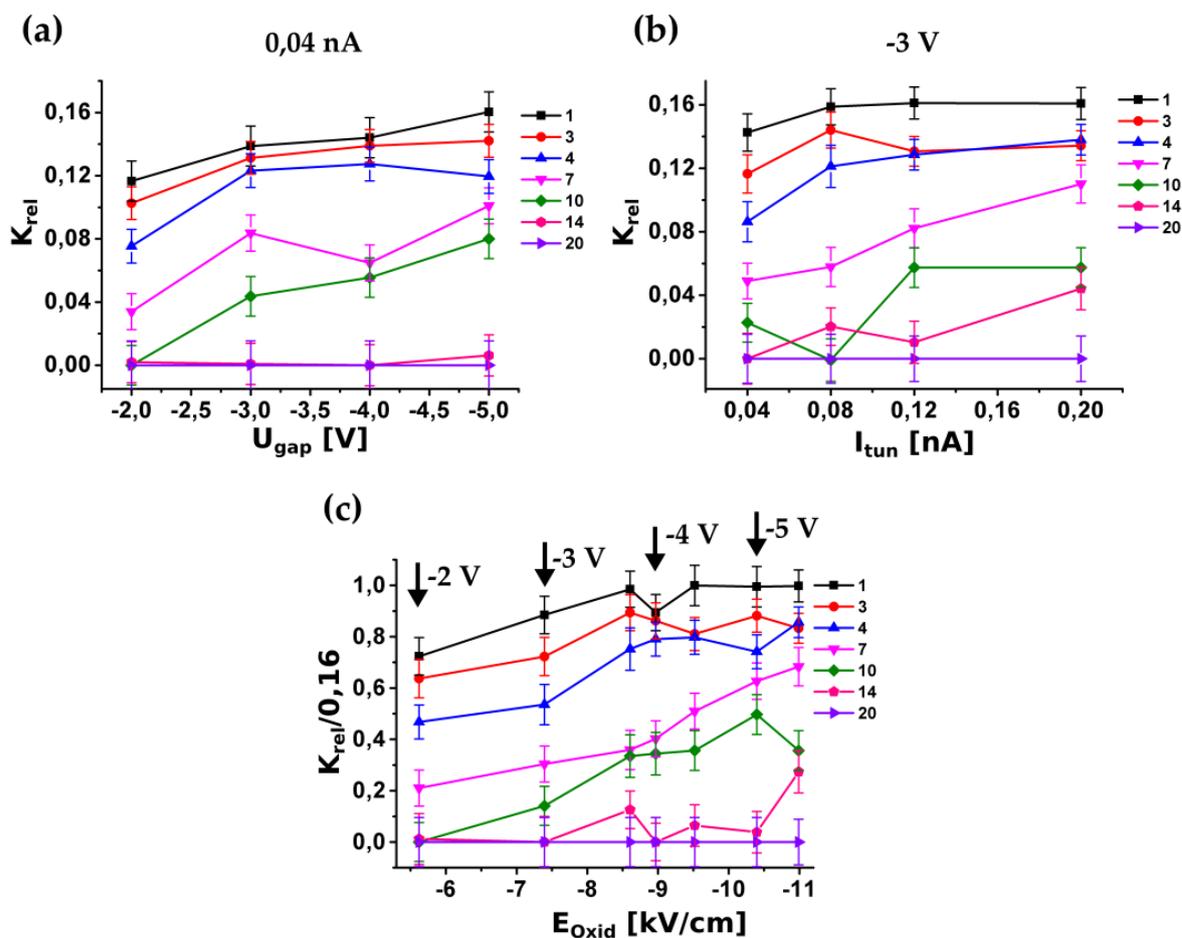


Abb. 4.20.: Relativer dI/dU -Domänenkontrast K_{rel} zwischen geschriebenen c^- -Domänen und inhärenter Domänenstruktur für einige ausgewählte Abfrage-Messungen in Abhängigkeit der Schreibparameter (a) Tunnelspannung U_{gap} , (b) Tunnelstrom I_{tun} und (c) berechnetem elektrischen Feld E_{Oxid} .

Um dies im Detail untersuchen zu können, ist in Abb. 4.20 (a) und (b) K_{rel} in Abhängigkeit der Tunnelspannung und des Tunnelstroms für verschiedene Messungen dargestellt. Für die Messungen 1, 3, 4, 7 und 10 ist in Abb. 4.20 (a) zu erkennen, dass mit zunehmender Schreibspannung K_{rel} generell steigt. In Abb. 4.20 (b) ist ein ähnliches Verhalten für den Tunnelstrom festzustellen. Allerdings setzt hier eine Sättigung des K_{rel} -Wertes bei 0,12 nA ein. Berechnet man das elektrische Feld mit Gl. 4.9 aus Kap. 4.4.1, so können alle K_{rel} -Werte der geschriebenen Felder in ein Diagramm eingetragen und verglichen werden. In Abb. 4.20 (c) sind diese normiert auf den maximalen K_{rel} -Wert von 0,16 dargestellt. Für alle Messungen nimmt der Verlauf von K_{rel} mit größer werdendem elektrischen Feld zu. Die erste Messung direkt nach dem Schreiben der Domänenstruktur (schwarze Quadrate) zeigt, dass eine Sättigung bei $\approx -9 \text{ kV/cm}$ erreicht ist. D. h. kleinere elektrische Felder ($< -9 \text{ kV/cm}$) polarisieren die Gebiete nur teilweise. Größere Feldstärken sind notwendig, um den maximalen Domänenkontrast K_{rel} und somit den mit dem STM höchstmöglichen Polarisationszustand zu erzielen. Des Weiteren ist in den Abb. 4.20 (a)–(c) wie bereits festgestellt, auch die Abnahme von K_{rel} mit zunehmender Messdauer zu erkennen. Bereits ab Messung 10 ist der Kontrastunterschied für die mit $-5,6 \text{ kV/cm}$ geschriebene Domäne (Abb. 4.20 (c)) verschwunden. Bei der glei-

chen Messung zeigen die mit größeren elektrischen Feldern ($> -9 \text{ kV/cm}$) geschriebenen Domänen dagegen noch einen deutlichen Kontrastunterschied.

Die Beobachtung des sich verändernden Domänenkontrastes mit fortschreitendem Abfragescan kann mit der Formation der energetisch günstigsten Domänenanordnung des ultradünnen Films bei angelegtem schwachen externen Feld erklärt werden. Die geschriebenen c^- -Domänen wandeln sich offenbar durch das positive elektrische Feld während des Abfrasterns von Messung zu Messung allmählich in die Ausgangsstruktur gemischter c^+ - und c^- -Domänen zurück. Die Abnahme von K_{rel} mit der Zeit n kann hierbei mit einem exponentiellen Abfall

$$K_{\text{rel}}(t) \propto e^{-n/n_0} \quad (4.11)$$

beschrieben werden. Diese Abnahme entspricht einer Verringerung des eingeschriebenen Flächenanteils an c^- -Domänen. Die Reduzierung der c^- -Domänen ist wiederum mit der Keimbildung und dem Wachstum von c^+ -Domänen verknüpft. Mit zunehmendem n verringert sich die Keimbildungswahrscheinlichkeit. Sie fällt schließlich auf null, wenn sich die Flächenanteile von c^+ - und c^- -Domänen allmählich angleichen. Dementsprechend verlangsamt sich das Wachstum der c^+ -Domänen bei Annäherung an die c^+/c^- -Gleichverteilung. Die ermittelten unterschiedlichen Zeitkonstanten n_0 resultieren aus den jeweils unterschiedlichen Startzuständen. Eine mit dem STM nur teilweise polarisierte Domäne geht daher schneller in die c^+/c^- -Ausgangsdomänenstruktur über, als eine vollständig polarisierte. Nach Erreichen des Ausgangszustandes bleibt die c^+/c^- -Domänenstruktur auch bei weiterhin angelegter positiver Spannung stabil. *First-Principle*-Studien von ultradünnen verspannten BaTiO_3 -Schichten bestätigen, dass unterhalb eines kritischen Feldes die inhärente Domänenstruktur vollständig erhalten bleibt und sich erst ab diesem je nach Größe des Feldes andere Konfigurationen ausbilden [153]. Das elektrische Feld in der BTO-Schicht ist demnach zu klein, um die c^+/c^- -Konfiguration zu verändern. Festzuhalten bleibt, dass das Abfragen geschriebener Domänen mit dem STM nicht trivial ist und mit kleinstmöglichen Feldern erfolgen sollte. Das Abfragen selbst kann die Domänenstruktur ändern. Das gezielte Schreiben von c^+ -Domänen wird im Folgenden untersucht.

c⁺-Domänen

Zum STM-Schreiben von c⁺-Domänen sind größere Spannungen bzw. Tunnelströme notwendig als zum Schreiben von c⁻-Domänen. Um dies zu untersuchen werden wieder Felder mit unterschiedlichen STM-Tunnelparametern abgescannt, um anschließend die geschriebenen Strukturen mittels dI/dU-Abbildung zu untersuchen. Das Experiment wurde im Vergleich zum vorhergehenden an einer geringfügig dünneren BTO-Schicht auf Pt mit einer Schichtdicke von 0,8 nm durchgeführt. In Abb. 4.21 ist das Schema des Schreibexperiments dargestellt.

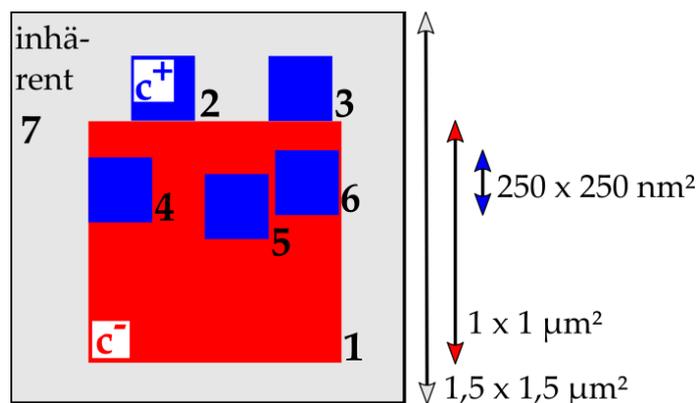


Abb. 4.21.: Schema zum STM-Schreibexperiment von c⁺-Domänen. Das rote und die blaue Felder kennzeichnen die mit dem STM geschriebenen Domänen in Abfolge der Nummerierung (rot → c⁻- und blau → c⁺-Domäne). Der schwarz eingerahmte Bereich kennzeichnet das danach mittels STM abgefragte Übersichtsbild.

Die zugehörigen Tunnelparameter sind in Tabelle 4.3 zusammen mit dem berechneten elektrischen Feldern E_{Oxid} zusammengefasst.

Felder	U_{gap} [V]	I_{tun} [nA]	v [nm/s]	E_{Oxid} [kV/cm]
1	-2,5	0,2	250	-10,0
2	+2,5			+10,0
3	+5,0			+14,4
4	+1,5			+7,9
5	+2,5			+10,0
6	+5,0			+14,4

Tabelle 4.3.: Tunnelparameter zum STM-Schreibexperiment von c⁺-Domänen.

Im ersten Schritt wurde das rote quadratische Feld 1 mit einer Kantenlänge von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ bei angelegter negativer Gleichspannung¹ mit dem STM zum Schreiben einer c⁻-Domäne abgescannt. Die Tunnelparameter wurden so gewählt, dass das elektrische Feld im Oxid mit $E_{\text{Oxid}} = -10,0 \text{ kV/cm}$ nach den Untersuchungen des letzten Kapitels zu urteilen so groß sein sollte, dass eine vollständige Polarisation dieser Domäne zu erwarten ist. Im zweiten Schritt wurden c⁺-Domänen in die blauen Felder 2 – 6 mit verschiedenen positiven Spannungen und

¹ Negative Spannung heißt wieder, die Spitze befindet sich auf positiven Bias und die Probe ist geerdet.

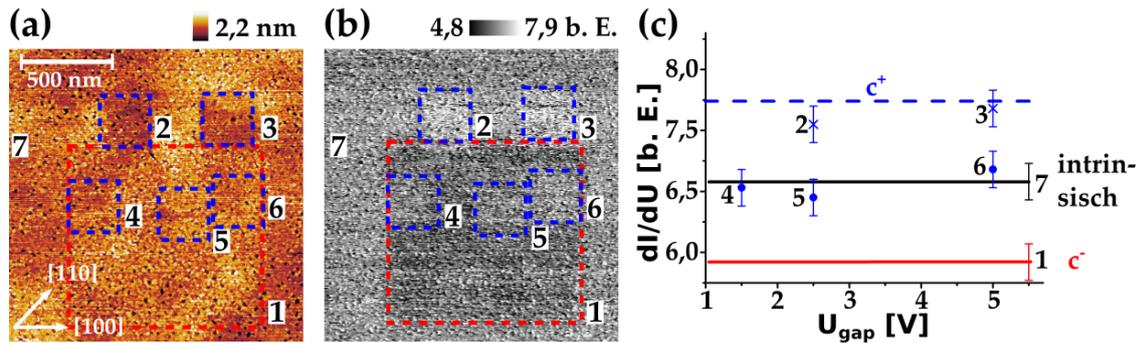


Abb. 4.22.: (a) STM-Aufnahmen ($3,0\text{ V}/40\text{ pA} \rightarrow$ entspricht $E_{\text{Oxid}} = 7,4\text{ kV/cm}$, 400×400 Pkt) mit dazugehörigem dI/dU -Bild ($U_{\text{mod}} = 100\text{ mV}_{\text{P-P}}$, $f_{\text{mod}} = 7,2\text{ kHz}$) nach dem Schreibexperiment an einer $0,8\text{ nm}$ dicken $\text{BaTiO}_3(001)$ -Schicht auf $\text{Pt}(001)$. (c) dI/dU -Wert der gekennzeichneten Bereiche 2–6 in Abhängigkeit von der Schreibspannung. Die schwarze und rote Linie entspricht dem jeweiligen dI/dU -Wert des Bereiches 1 und 7 sowie die blau gestrichelte dem erwarteten dI/dU -Wert einer c^+ -Domäne.

ansonsten gleichen Parametern geschrieben. Hierbei ist zu beachten, dass sich drei Felder innerhalb der zuvor geschriebenen c^- -Domäne und zwei Felder außerhalb, im inhärenten Bereich, befinden. Abb. 4.22 (a) und (b) zeigen jeweils das im Anschluss aufgenommene Topografie- und das dazugehörige dI/dU -Bild. Die Topographie-Übersichtsaufnahme (Abb. 4.22 (a)) zeigt eine BTO-Schicht, die dunkler erscheinende Löcher aufweist, die bis zum Pt-Substrat reichen. Im dI/dU -Bild sind die Pt-Bereiche ebenfalls schwach anhand ihres dunklen Kontrastes zu erkennen, der auf unterschiedliche lokale elektronische Zustandsdichten (engl.: local density of states - LDOS) von Pt und BTO zurückzuführen ist. Entscheidender ist hier aber, dass die geschriebenen Bereiche deutlich sichtbar sind. Interessanter Weise erscheinen die c^+ -Domänen außerhalb der zuvor geschriebenen c^- -Domäne heller, als innerhalb. Zur genaueren Untersuchung des Kontrastes wurde der Mittelwert des dI/dU -Signals in den jeweiligen Feldern bestimmt. Dabei kam wieder das in Kap. 4.4.2 vorgestellte Verfahren zur Anwendung. Die Pt-Bereiche wurden bei der Analyse durch eine ähnliche Maske wie in Abb. 4.18 ausgeschlossen. Im Unterschied zu Kap. 4.4.2 konnte hier der absolute dI/dU -Wert der einzelnen Bereiche bestimmt werden, da keine Spitzenänderungen während der Messung auftraten und somit die Vergleichbarkeit der einzelnen Felder gewährleistet war. In Abb. 4.22 (c) ist der Mittelwert des dI/dU -Wertes der einzelnen Felder in Abhängigkeit von der Spannung dargestellt. Die rot und schwarz waagrecht verlaufenden Linien sind jeweils bei dem dI/dU -Wert der c^- -Domäne und des ungeschriebenen inhärenten Bereiches eingezeichnet. Nimmt man an, dass der inhärente Bereich zu gleichen Teilen aus c^+ - und c^- -Domänen besteht, so würde sich hier ein $dI/dU_{c^+/c^-}$ -Wert ergeben, der zwischen den Werten der c^+ - und c^- -Domänen, d. h. zwischen dI/dU_{c^+} und dI/dU_{c^-} , liegt. Damit kann die differentielle Leitfähigkeit für eine c^+ -Domäne mit $dI/dU_{c^+} = 2dI/dU_{c^+/c^-} - dI/dU_{c^-}$ angegeben werden. In Abb. 4.22 (c) ist sie als blau gestrichelte Linie eingezeichnet. Die dI/dU -Werte der c^+ -Domänen der Felder 2 und 3 nähern sich mit zunehmender Spannung, d. h. mit zunehmendem elektrischen Feld, der gestrichelten Linie an. Das mit dem größten elektrischen Feld geschriebene Feld 3 kann als vollständig polarisiert angesehen werden, da der dI/dU -Wert im Bereich der gestrichelten Linie liegt. Die dI/dU -Werte der Felder 4, 5 und 6 liegen deutlich

unterhalb der blau gestrichelten Linie im Bereich des mittleren Kontrastes der inhärenten Struktur. Allerdings liegt auch hier der dI/dU -Wert des mit der größten Spannung geschriebenen Feldes (6) am nächsten an der gestrichelten Linie. Zu beachten ist, dass die Felder 5 und 6 mit den gleichen Parametern wie die Felder 2 und 3 geschrieben wurden und dennoch einen unterschiedlichen Kontrast zeigen. Entscheidend für diese Kontrastunterschiede sind die unterschiedlichen Ausgangssituationen. Einerseits wurden die Felder 4, 5 und 6 durch Umpolarisation einer vollständig polarisierten c^- -Domäne erzeugt, wohingegen bei Feld 2 und 3 anfangs eine gemischte inhärente Domänenstruktur vorlag. Falls die elektrischen Felder zum Umpolarisieren für die Felder 4, 5 und 6 nicht ausreichten, deutet das auf ein hystereseartiges Verhalten hin, bei dem die Stärke mit der ein Bereich polarisiert wird von der Art der Ausgangspolarisation abhängt. Um dies zu verdeutlichen, sind die dI/dU -Werte dieses Schreibexperimentes im nächsten Kapitel zusammen mit den Ergebnissen der anderen Schreibexperimente zusammengestellt und diskutiert.

4.4.3. Hystereseverhalten

Die Änderung der Polarisationsrichtung ferroelektrischer oder magnetischer Domänen unter dem Einfluss eines entsprechenden Feldes zeigt eine Hysterese. Dieses Verhalten wirkt sich auch auf das Schreiben und Löschen von Domänenstrukturen aus. Dies soll im Folgenden anhand der in dieser Arbeit durchgeführten Schreib-Abfrage-Experimente gezeigt werden. Hierzu ist es allerdings erforderlich, die einzelnen Messungen so darzustellen, dass sie miteinander vergleichbar werden. Um dies zu erreichen, wurde von allen dI/dU -Werte der geschriebenen Domänen die jeweiligen dI/dU -Werte der inhärenten Domänenstruktur $(dI/dU)_{inhä}$ abgezogen und durch die totale Leitfähigkeit I/U dividiert. Die so normierten Messwerte sind in Abb. 4.23 in Abhängigkeit des berechneten elektrischen Feldes E_{Oxid}

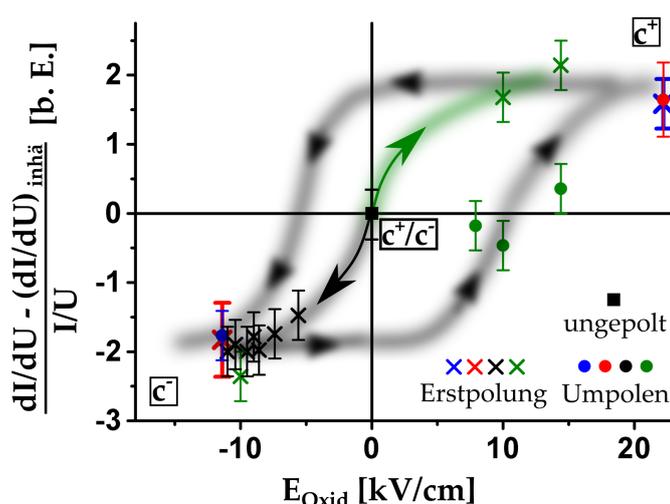


Abb. 4.23.: Zusammenstellung der Ergebnisse der Schreib-Abfrage-Experimente mit dem STM. Kreuze entsprechen einer Erstpolung der inhärenten Struktur und Kreise einer Umpolung eines zuvor gepolten Bereiches. Das Quadrat in der Mitte repräsentiert die ungepolt inhärente Struktur. Die unterschiedlichen Farben sind den jeweiligen Experimenten zugeordnet (siehe Text). Die diffuse Kurve repräsentiert das zugrundeliegende hystereseartige c^+ / c^- -Polungsverhalten.

aufgetragen. Die Kreuze entsprechen den dI/dU -Werten von Domänen, die in die inhärente Struktur geschrieben wurden. Im Gegensatz dazu handelt es sich bei den Kreisen um dI/dU -Werte von Domänen, die in eine zuvor entgegengesetzt polarisierte Domäne geschrieben wurden. Das Quadrat in der Mitte repräsentiert den dI/dU -Wert der ungepolten inhärenten Struktur. Die einzelnen Experimente sind durch unterschiedliche Farben kenntlich gemacht. So entsprechen die schwarzen Kreuze dem Experiment aus Kap. 4.4.2, bei dem c^- -Domänen in die inhärente c^+/c^- -Struktur geschrieben wurden. Man erkennt, dass mit zunehmender negativer elektrischer Feldstärke der inverse dI/dU -Kontrast zwischen einer geschriebenen c^- -Domäne und der inhärenten Struktur steigt und einem negativen Maximalwert zustrebt. Dies entspricht dem Verlauf einer Hysterese-Neukurve, die das Wachsen des Flächenanteils von c^- -Domänen im geschriebenen Bereich in Abhängigkeit des elektrischen Feldes wiedergibt. Der in das Diagramm eingezeichnete schwarze Pfeil soll den Verlauf dieser Neukurve vom Koordinatenursprung her verdeutlichen. Man kann feststellen, dass ab $\approx -8 \text{ kV/cm}$ der Maximalwert erreicht ist. Somit sollte ab dieser Feldstärke bzw. mit den dazugehörigen Tunnelparametern der Bereich vollständig polarisiert sein. In der Tat liegen auch die Kreuze der anderen Messwerte innerhalb ihrer Messunsicherheiten in diesem Gebiet. Die grünen Kreise geben nun die Werte an, die sich beim versuchten Umpolen einer mit $-10,0 \text{ kV/cm}$ geschriebenen c^- -Domäne zu einer c^+ -Domäne ergeben. Das Umpolen wurde durch Scannen über diese c^- -Domäne mit Tunnelparametern, die berechneten elektrischen Feldern im Bereich von $\approx 8\text{--}15 \text{ kV/cm}$ entsprechen, durchgeführt. Bei diesen Feldstärken zeigt sich eine Reduzierung des inversen Kontrastes (grüne Kreise), der jetzt bei null liegt. Die um null liegenden Werte signalisieren eine gemischte c^+/c^- -Domänenstruktur, wobei die positive dI/dU -Differenz für die größte Feldstärke von $14,4 \text{ kV/cm}$ einen größeren Anteil an c^+ -Domänen anzeigt. Im Gegensatz dazu wird beim Schreiben einer c^+ -Domäne in die inhärente Domänenstruktur bereits bei einer Feldstärke oberhalb 10 kV/cm annähernd der Maximalwert der dI/dU -Differenz erreicht (grüne Kreuze). Offensichtlich liegen hier die Messwerte auf dem ansteigenden Ast der Hysterese-Neukurve (grüner Pfeil), was eine vollständige positive Polarisierung wesentlich erleichtert. Um diesen Zustand beim Schreiben einer c^+ -Domäne in ein c^- -Gebiet zu erreichen, sind wesentlich stärkere Felder erforderlich (roter Kreis bei $22,2 \text{ kV/cm}$)^I. Dagegen lässt sich eine eingeschriebene c^+ -Domäne bereits mit relativ geringen negativen Feldstärken von etwa -11 kV/cm vollständig in eine c^- -Domäne umpolen (blauer Kreis)^{II}. Dies zeigt, dass die Hysteresekurve wie in Abb. 4.23 angedeutet, einen asymmetrischen Verlauf nimmt und deutlich zu positiven Feldstärken hin verschoben ist. Hierfür gibt es mehrere mögliche Erklärungen. Einerseits stellen die berechneten elektrischen Felder lediglich Abschätzung dar und können vom tatsächlichen Feld im Oxid abweichen. So ist z. B. nicht zu erwarten, dass der Spitzen-Proben-Abstand z_0 bei unterschiedlichen Vorzeichen der Tunnelspannungen gleich ausfällt. Der Abstand z_0 beeinflusst wiederum nach Gl. 4.4 aus Kap. 4.4.1 den Spannungsabfall im Oxid (U_{oxid}) und damit auch das elektrische Feld. Andererseits kann der asymmetrische Verlauf der Hysteresekurve auf eine bevorzugte

^I Experiment aus Anhang A.5.1

^{II} Experiment aus Anhang A.5.1

Domänenausrichtung hinweisen. Eine Inäquivalenz von c^+ - und c^- -Domänen ist für das asymmetrische Vakuum-BaTiO₃-Pt-System zu erwarten. Eine Stabilisierung durch die Pt-Grenzfläche ist hier z. B. denkbar. Die geschriebenen c^- -Domänen wären dann, nach Abb. 4.23 zu urteilen, stabiler als c^+ -Domänen. Allerdings muss beachtet werden, dass die Anzahl der Messwerte im Diagramm relativ gering ist. Insbesondere beim Umpolen von einer c^+ - zu einer c^- -Domäne ist nur ein Datenpaar vorhanden. Für eine sichere Interpretation wären weitere Schreib-Abfrage-Experimente notwendig. Zudem sollte das elektrische Feld im Oxid mit genaueren theoretischen Modellen abgeschätzt werden. Insbesondere müsste hierbei der tatsächliche Spitzen-Proben-Abstand Berücksichtigung finden.

4.4.4. Langzeitstabilität geschriebener Domänen

Im Folgenden wird die zeitliche Stabilität geschriebener Domänen an einer 1 nm dicken BaTiO₃-Schicht auf Pt(001) geprüft. Wie in Kap. 4.4.2 beschrieben, wurde eine Veränderung einer geschriebenen Domänenstruktur bereits nach 30 min beobachtet und nach 10 h ihr vollständiges Verschwinden festgestellt. Allerdings erfolgte das Experiment in mehreren hintereinander durchgeführten STM-Messungen, also unter fortgesetzter Einwirkung eines schwachen elektrischen Feldes beim Abfragen. Zur exakten Prüfung der zeitlichen Stabilität der geschriebenen Domänen ohne Feldeinwirkung wird zunächst eine Domänenstruktur geschrieben und anschließend kurzzeitig abgefragt. Diese Struktur wurde dann nach 70 h ohne weitere Zwischenscans erneut gemessen. Das STM-Topographie-Bild in Abb. 4.24 (a) zeigt den in diesem Experiment genutzten Probenbereich.

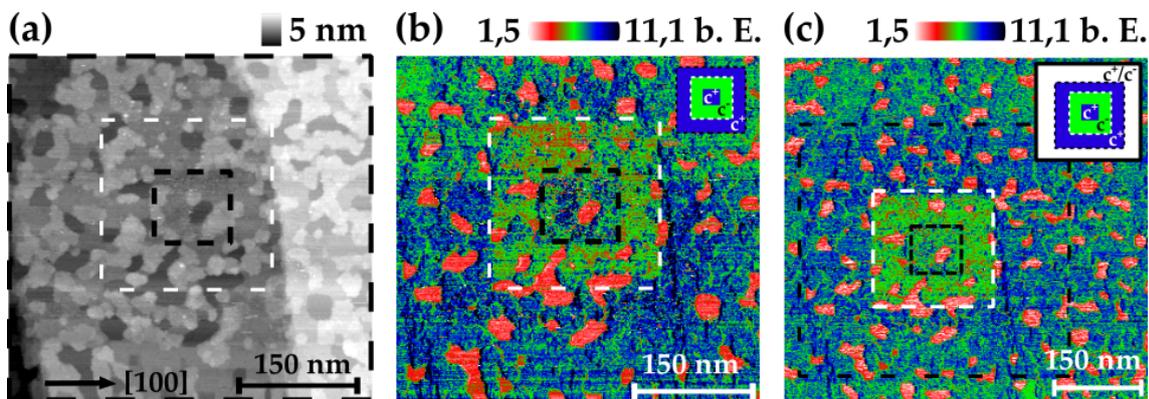


Abb. 4.24.: Überprüfung der Langzeitstabilität geschriebener ferroelektrischer Domänen an einer 1 nm dicken BaTiO₃-Schicht auf Pt(001). (a) STM-Topographie-Bild (1,8 V/50 pA). (b) Dazugehöriges dI/dU -Bild nach einem Schreibexperiment. Das eingefügte Bild am oberen Bildrand zeigt schematisch die gepolten Bildbereiche. (blaue c^+ -Bereiche mit +3,5 V und grüner c^- -Bereich mit -3,5 V bei jeweils 0,15 nA gepolt \rightarrow entspricht $E_{\text{Oxid}} = \pm 11,0 \text{ kV/cm}$). (c) dI/dU -Bild des gleichen Probenbereiches nach 70 h Wartezeit. Tunnelparameter beim Abfragen: 1,8 V/50 pA \rightarrow entspricht $E_{\text{Oxid}} = 5,5 \text{ kV/cm}$, $U_{\text{mod}} = 100 \text{ mV}_{\text{P-P}}$, $f_{\text{mod}} = 7,2 \text{ kHz}$.

Man erkennt wieder einen BTO-Film, in dem sich Löcher befinden, die bis zum Pt-Substrat reichen. Die Oberfläche ist mit zweidimensionalen BTO-Inseln bedeckt. Im rechten Bildbereich befinden sie sich auf einer 1,2 nm erhöhten Pt-Terrasse (entspricht sieben Stufenstapeln von Pt). Eine genauere Beschreibung dieser Insel-Struktur erfolgt im nächsten Kapitel 4.5.1. Der gesamte Bereich des STM-Bildes wurde zuvor zum Schreiben einer c^+ -Domäne mit +3,5 V abgesannt (schwarzes äußeres Quadrat). Anschließend wurde der Bereich innerhalb des weiß gestrichelten Quadrates mit -3,5 V zum Schreiben einer c^- -Domäne abgesannt. Im letzten Schritt wurde versucht, den inneren Bereich (inneres schwarz gestricheltes Quadrat) zu einer c^+ -Domäne durch erneutes Scannen mit +3,5 V umzupolen. Der Tunnelstrom betrug jeweils 0,15 nA, so dass sich ein elektrisches Feld von $E_{\text{Oxid}} = \pm 11,0 \text{ kV/cm}$ berechnen lässt. Die anschließende STM-Abfrage des Bereiches ist im dI/dU -Bild von Abb. 4.24 (b) dargestellt. Die Farbskala wurde so gewählt, dass die gepolten BTO-Bereiche und das Pt in den Löchern zu unterscheiden sind. Rote Bereiche markieren Pt, blaue positiv und grüne negativ gepolte Domänen. Der Farbwert der Pt-Bereiche ist über das gesamte Bild gleich groß, da hier keine

Änderung des dI/dU -Wertes aufgrund einer Polung statt finden kann. Sowohl die c^+ -Domäne im äußeren Bereich des Bildes, als auch die c^- -Domäne sind deutlich zu unterscheiden. Der Bereich im Zentrum des Bildes wurde offensichtlich nicht vollständig zu einer c^+ -Domäne umgepolt. Dies war auch zu erwarten, da die Analysen der Schreib-Abfrage-Experimente mit dem STM zeigen, dass höhere Felder zum vollständigen Umpolen einer c^- -Domäne zu einer c^+ -Domäne notwendig sind (siehe Hysteresekurve in Abb. 4.23 in Kapitel 4.4.3). D. h. mit einem wie hier verwendeten E_{Oxid} von 11,0 kV/cm kann lediglich eine gemischte c^+/c^- -Domänenstruktur erzeugt werden.

Die STM-Spitze wurde nach dem Abfragescan vollständig von der Probe zurückgezogen. Erst nach 70 h wurde der gleiche Probenbereich wieder aufgesucht. Das dann gemessene dI/dU -Bild ist in Abb. 4.24 (c) mit der gleichen Farbskala dargestellt. Es wurde mit den gleichen Tunnelparametern wie Abb. (b) aufgezeichnet. Der etwas größere Scanausschnitt lässt die ungeschriebene inhärente c^+/c^- -Struktur am Rand des Bildes erkennen. Sowohl die äußere c^+ -, als auch die c^- -Domäne lassen sich eindeutig identifizieren. Zudem ist evident, dass die innere c^+ -Domäne beim Schreiben nicht umgepolt wurde. Mit diesem Experimente wurde folglich die Stabilität der geschriebenen Domänenstruktur für eine Mindestzeit von 70 h nachgewiesen.

4.5. Analyse des dI/dU -Domänenkontrastes an einer geschriebenen Domänenstruktur am Schichtdickenlimit von 2 EZ

In diesem Kapitel wird der Domänenkontrast in den dI/dU -Bildern genauer untersucht und dabei ein ferroelektrisches Verhalten von BaTiO_3 bis hinab zu einer Schichtdicke von 2 EZ nachgewiesen. Hierzu wird der dI/dU -Wert einer geschriebenen c^+/c^- -Domänenstruktur bei verschiedenen Tunnelspannungen sowohl abgebildet als auch lokal mittels dI/dU -Punktspektroskopie analysiert. Hierauf aufbauend wird der Domänenkontrast erklärt.

4.5.1. STM-Schreiben und -Abbilden von c^+/c^- -Domänenstrukturen von 2 EZ BTO

Das STM-Bild in Abb. 4.25 (a) zeigt die Topographie einer 1 nm dicken epitaktischen $\text{BaTiO}_3(001)$ -Schicht auf $\text{Pt}(001)$. Man erkennt eine nicht vollständig geschlossene BTO-Schicht mit Vielfachlagenmorphologie. Sie zeigt Löcher, die bis zum Pt reichen (dunkle Bereiche). Eine Stufenkante verläuft im oberen rechten Ausschnitt und ist mit einer weißen Linie gekennzeichnet. Die Bestimmung der lokalen Bedeckung ist für die weiterführenden Untersuchungen von entscheidender Bedeutung, da damit eine Zuordnung zwischen ferroelektrischen Eigenschaften und der Schichtdicke mit Einheitszellen-Genauigkeit vorgenommen werden kann. Obwohl freie Pt-Bereiche als Referenz vorhanden sind, ist die Schichtdickenerfassung mit dem STM nicht trivial, da eine Bestimmung der absoluten Höhe zwischen den beiden Materialien Pt und BTO nicht eindeutig möglich ist. Wie bereits in Kap. 2.3.1 beschrieben, ist der Tunnelstrom und damit der Abstand zwischen Spitze und Probe bei Oxiden wie BTO aufgrund ihrer Bandlücke stark spannungsabhängig. Da Metalle wie Pt keine solche Bandlücke aufweisen, ist die Strom-Spannungs-Charakteristik zwischen den beiden Materialien verschieden. Als Beispiel ist in Abb. 4.25 (b) eine STM-Messung gezeigt, die an der gleichen Probenposition wie Abb. 4.25 (a) aber mit einer deutlich kleinere Spannung aufgenommen wurde.

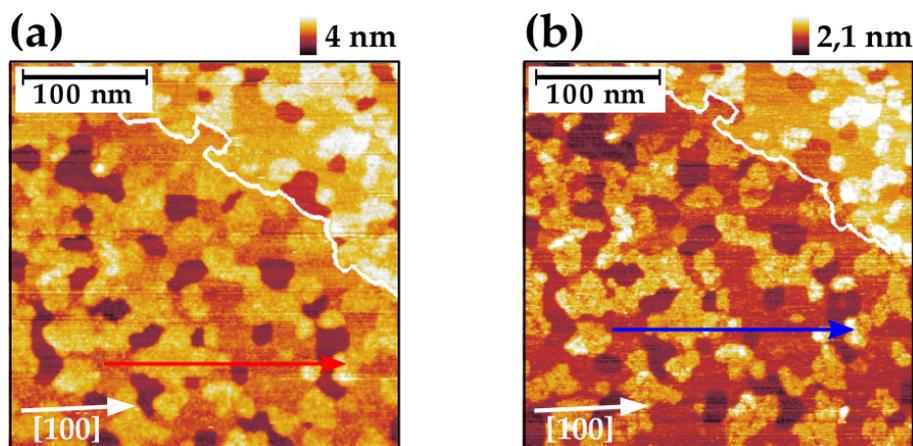


Abb. 4.25.: 1 nm dicke $\text{BaTiO}_3(001)$ -Schicht auf $\text{Pt}(001)$. (a) und (b) STM-Bilder, aufgenommen bei Tunnelspannungen außerhalb (2,8 V) und innerhalb (0,8 V) der BTO-Bandlücke mit Positionskennzeichnung der in Abb. 4.26 gezeigten Höhenprofillinien durch roten und blauen Pfeil. Die weiße Linie markiert eine Substratstufenkante. Tunnelstrom jeweils 50 pA.

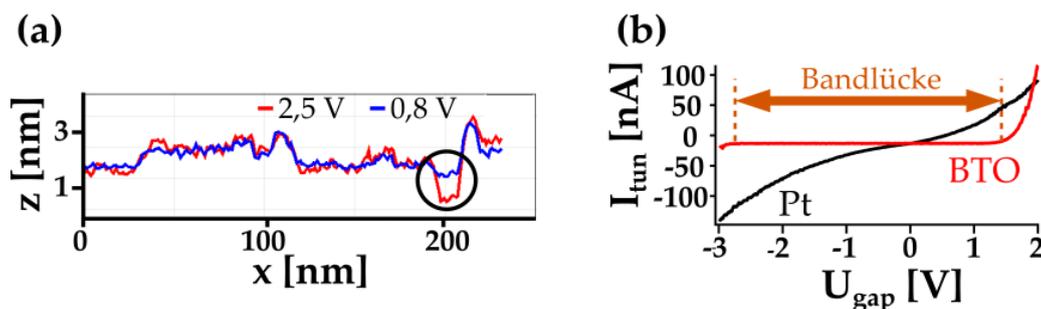


Abb. 4.26.: (a) Höhenprofilen von den STM-Bildern aus Abb. 4.25 entlang der gleichen Probenposition. (b) Charakteristische Strom-Spannungs-Kennlinien von BTO und Pt gemessen bei konstantem Spitzen-Probe-Abstand.

Die BTO-Inseln weisen hier auf dem Pt-Substrat eine scheinbar verringerte Höhe zur Umgebung auf. Die z-Skala ist von 4 nm in Abb. 4.25 (a) um fast die Hälfte auf 2,1 nm in Abb. 4.25 (b) abgesenkt. Legt man die Profillinien des gleichen Bildausschnittes aus (a) und (b) übereinander (Abb. 4.26 (a)), so zeigt sich, dass die relativen Höhenunterschiede von BTO zu Pt zwischen den beiden Abbildungen um rund einen Faktor 2 abweichen (siehe umkreisten Bereich). Im Vergleich dazu verlaufen die Profillinien der BTO-Bereiche beider STM-Messungen nahezu identisch. Das deutet darauf hin, dass die elektronischen Eigenschaften der unterschiedlich hohen BTO-Inseln in diesem Spannungsbereich gleich sind. Die charakteristischen Strom-Spannungs-Kennlinien für BTO und für Pt, welche in Abb. 4.26 (b) dargestellt sind, geben Aufschluss über die jeweiligen Tunnelbedingungen auf den unterschiedlichen Materialien. Bei der gegebenen Schichtdicke weist nach der $I(U)$ -Messung von Abb. 4.26 (b) BTO eine Bandlücke von ≈ 4 V bis knapp oberhalb von +1 V auf. Im Vergleich dazu zeigt der $I(U)$ -Verlauf von Pt den für Metalle typischen in erster Näherung ohmschen Verlauf. Beim Tunneln bei 0,8 V (Abb. 4.25 (b)) haben die Elektronen nicht nur die Vakuumbarriere, sondern auch zusätzlich die BTO-Bandlücke des Oxides zu überwinden. Durch eine Abstandsverringern der Spitze wird der konstante Tunnelstrom aufrechterhalten. Im Vergleich dazu ist der Spitzen-Probe-Abstand beim Tunneln bei 2,5 V (Abb. 4.25 (a)) oberhalb der Bandlücke auf den unterschiedlichen Materialien ähnlicher und entspricht eher der echten Höhenverteilung als beim Tunneln mit 0,8 V (Abb. 4.25 (b)). Die tatsächliche Bestimmung des Höhenunterschiedes zwischen den BTO-Terrassen und dem Pt-Substrat und damit einer Zuordnung der lokalen BTO-Schichtdicke ist allein anhand der STM-Messung daher nicht eindeutig bestimmbar. Dennoch kann eine genaue Zuordnung der lokalen Höhenwerte vorgenommen werden, da die mittlere Bedeckung der Schicht aus den AES-Messungen bekannt ist. Die mittlere Bedeckung der nach der Abscheidung (d. h. vor dem Heizen) geschlossenen BTO-Schicht, wurde anhand der Abschwächung des Pt-Signales, wie in Kap. 2.6 beschrieben, auf 1 nm bestimmt. Die gemessene Höhe der BTO-Terrassen und -Inseln im STM-Bild wurde entsprechend so angepasst, dass die Summierung über die einzelnen Flächenanteile dieser Höhen im STM-Bild im Mittel eine Bedeckung von 1 nm ergibt. Die Auswertung wurde an verschiedenen Probenpositionen anhand großflächiger STM-Aufnahmen ($500 \times 500 \text{ nm}^2$) durchgeführt und nach dieser Methode eine Zuordnung der absoluten Höhe vorgenommen.

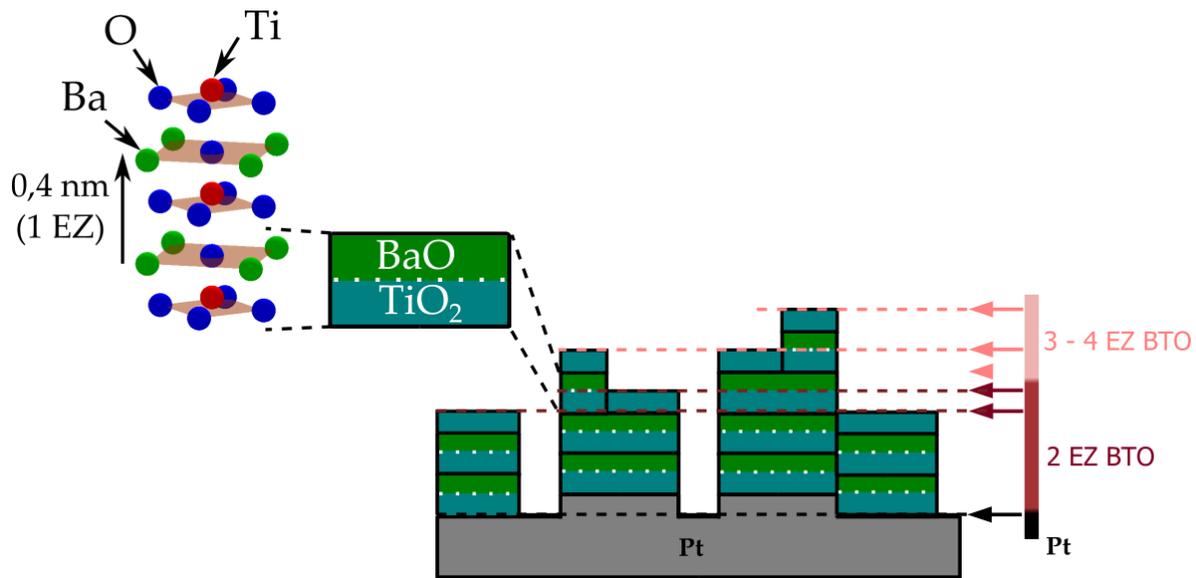


Abb. 4.27.: Schema der Schichtmorphologie mit (links) BTO-Strukturmodell der 1 nm dicke BaTiO₃(001)-Schicht auf Pt(001) aus Abb. 4.25.

Alle Positionen zeigten eine kleinste BTO-Höhe von 2 EZ. Das so gewonnene Schema der Schichtdickenverteilung ist in Abb. 4.27 dargestellt. Im Schema werden die 1 ML (0,2 nm) hohen Pt-Inseln berücksichtigt, die sich aus der Substratpräparation der Pt(001)-(1 × 1)-Oberfläche ergaben (siehe Abb. 4.2 in Kap. 4.1). Das beigefügte Strukturmodell veranschaulicht, dass als Grenzfläche zum Vakuum und zum Oxid-Metall-Übergang jeweils eine TiO₂-Terminierung angenommen wird. Diese ist für Pt(001)-Substrate favorisiert wie aus Oberflächen-Röntgenbeugungs-Untersuchungen von ultradünnen BaTiO₃(001)-Schichten auf unterschiedlichen Metallen nachgewiesen wurde [51]. Zwischen den beiden Grenzflächen besteht eine BaO/TiO₂-Abfolge entsprechend der Perowskit-Einheitszelle. Die lokale Dicke der Schicht zeigt exakt ganzzahlige Vielfache n dieser Einheitszelle. Höhenunterschiede zwischen den BTO-Terrassen und -Inseln, die nicht einer exakt ganzzahlige Vielfache n dieser Einheitszelle entsprechen sondern um 0,2 nm abweichen können, resultieren aus der bereits angesprochenen Substratpräparation und sind im Schema mit berücksichtigt.

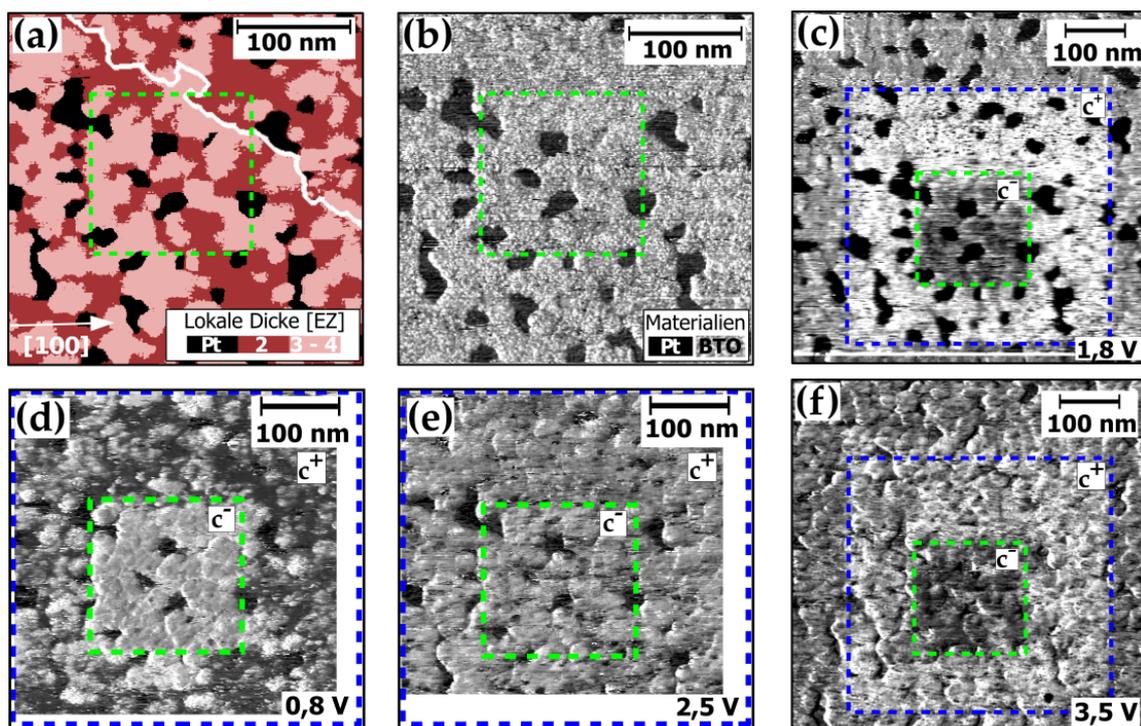


Abb. 4.28.: (a) Farbkodierte Darstellung der lokalen Dicke (Farben kennzeichnen 0, 2 und 3–4 EZ BTO-Höhen) des Probenbereiches aus Abb. 4.25. (b) Dazugehöriges dI/dU -Bild von Abb. 4.25 (a). (c)–(f) Ergebnis von zwei Schreibexperimenten im Untersuchungsbereich. Die blau und grün gestrichelten Quadrate kennzeichnen die Bereiche von hintereinander folgenden Scans mit $+3,5\text{ V}/0,25\text{ nA}$ und $-3,5\text{ V}/0,14\text{ nA}$ (entspricht $E_{\text{Oxid}} = 12,7\text{ kV/cm}$ und $-10,8\text{ kV/cm}$) nachdem Bild (b) und bevor die Bilder (c)–(f) aufgenommen wurden. Grauwerte in (b)–(f) spiegeln qualitativ den dI/dU -Wert wieder, der mit der Bildhelligkeit zunimmt. Tunnelparameter: $I_{\text{tun}} = 50\text{ pA}$, $U_{\text{mod}} = 100\text{ mV}_{\text{P-P}}$, $f_{\text{mod}} = 7,2\text{ kHz}$.

Wird der in Abb. 4.27 rechts eingeführte Farbbalken auf das STM-Bild in Abb. 4.25 (a) angewendet, ergibt dies Abb. 4.28 (a). Hierdurch wird die lokale Schichtdicke dieses Bereiches klar veranschaulicht. Die Farbkennzeichnung der BTO-Höhe ist wie folgt:

schwarz	→	$n = 0\text{ EZ (Pt)}$
weinrot	→	$n = 2\text{ EZ}$
pink	→	$n = 3\text{--}4\text{ EZ}$

Im dI/dU -Bild (Abb. 4.28 (b)), welches an der gleichen Probenposition aufgenommen wurde, ist ein materialbedingter Kontrastunterschied zwischen BTO und dem dunkel erscheinenden Pt sichtbar. Der einheitlichen Kontrast aller BTO-Bereiche bestätigt die einheitliche Terminierung der Oberfläche. An dieser Probenstelle wurde mit dem STM eine ferroelektrische Domänenstruktur geschrieben. Das dI/dU -Bild in Abb. 4.28 (c) wurde nach dem Schreiben einer c^+/c^- -Domänenstruktur aufgenommen. Im ersten Schritt wurde der blau-umrandet gestrichelte Bereich ($400 \times 400\text{ nm}^2$) mit $+3,5\text{ V}$ ($0,25\text{ nA}$ → entspricht $E_{\text{Oxid}} = 12,7\text{ kV/cm}$) abgescannt, um eine c^+ -Domäne zu schreiben. Im zweiten Schritt wurde der grün gestrichelte Bereich ($150 \times 150\text{ nm}^2$) mit der Spannung von $-3,5\text{ V}$ ($0,14\text{ nA}$ → entspricht $E_{\text{Oxid}} = -10,8\text{ kV/cm}$) zur Polarisationsumkehrung zum Schreiben einer c^- -Domäne abgescannt. Die Analysen der Schreib-Abfrage-Experimente mit dem STM (siehe Hysteresekurve in Abb. 4.23 in Kapitel 4.4.3) zeigen, dass die hier verwendeten Felder zum vollständigen Polen einer c^+/c^- -

Domänenstruktur geeignet sind. Beide Domänen sind aufgrund ihres dI/dU -Unterschieds in Abb. 4.28 (b) klar zu erkennen. Sie zeigen in ihren jeweiligen Feldern einen einheitlichen Kontrast. Durch den Vergleich des dI/dU -Bildes (Abb. 4.28 (c)) mit der lokalen Dicke dieses Bereiches (Abb. 4.28 (a)) kann festgestellt werden, dass sowohl 3–4 EZ als auch 2 EZ geschaltet wurden. Im Vergleich dazu bleiben die schwarzen Pt-Bereiche unverändert. Der Kontrast außerhalb des blau gestrichelten Quadrates liegt zwischen dem Kontrast der c^+ - und der c^- -Domäne. Dies deutet auf eine nicht aufgelöste Nanodomänenstruktur hin, die zu einem mittleren Kontrast führt. Beim erneuten Abscannen der geschriebenen Struktur aus Abb. 4.28 (c) mit anderen Tunnelspannungen zeigt sich eine starke Abhängigkeit des Domänenkontrasts im dI/dU -Bild. Bei einer niedrigeren Spannung von 0,8 V (Abb. 4.28 (d)) ist eine Kontrastinvertierung zu erkennen. Die c^- -Domäne innerhalb des grün gestrichelten Quadrates erscheint heller als der Bereich außerhalb. Bei 2,5 V (Abb. 4.28 (e)) ist kein Domänenkontrast sichtbar. In Abb. 4.28 (f) ist mit 3,5 V wieder ein ähnlicher Domänenkontrast im dI/dU -Bild zu erkennen wie in Abb. 4.28 (c).

4.5.2. Lokale Spektroskopie zur Erklärung des dI/dU -Domänenkontrastes

Mit Hilfe lokaler dI/dU -Spektroskopie, durchgeführt auf den jeweils einheitlich polarisierten Domänen, kann das beobachtete Kontrastverhalten zwischen den Domänen in den dI/dU -Bildern verstanden werden. In Abb. 4.29 sind die lokalen dI/dU -Kennlinien der c^+ - und c^- -Domäne in blau und rot dargestellt. Die Roh-Spektren in Abb. 4.29 (a) (hell hinterlegte Kurven) wurden jeweils in den geschriebenen Domänenstrukturen (Vergleiche vorherigen Abschnitt 4.5.1) gemessen und ihr Kurvenverlauf nachgezeichnet. Beide Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf, aber sind entlang der Spannungsachse um ≈ 550 mV zueinander verschoben. Abb. 4.29 (b) zeigt dI/dU -Spektren, die in einem anderen Experiment an der gleichen Schicht an einer geschriebenen c^+/c^- -Domänenstruktur mit einer stabileren Spitze ermittelt wurden. Hier sind die Spektren deutlich um ≈ 550 mV zueinander verschoben. Dies lässt sich besonders

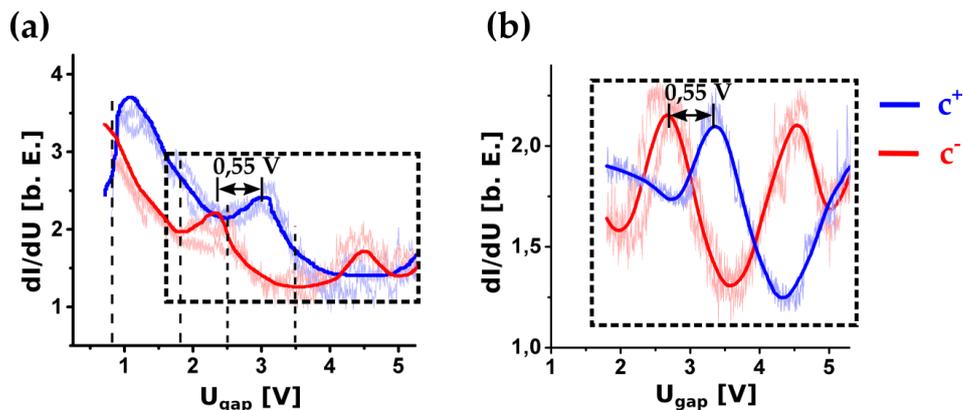


Abb. 4.29.: dI/dU -Kennlinien geschriebener c^+ und c^- -Domänen (a) vom Experiment aus Abb. 4.28 und (b) von einem anderen Experiment an der gleichen Schicht mit leicht unterschiedlicher Spitzengeometrie zu (a) aber den gleichen Tunnelparametern. Die Rohspektren (hell hinterlegt) wurden in (a) jeweils nachgezeichnet bzw. in (b) gemittelt und geglättet. Tunnelparameter: $I_{\text{tun}} = 50$ pA, $U_{\text{mod}} = 100$ mV_{P-P}, $f_{\text{mod}} = 7,2$ kHz.

gut anhand der zueinander verschobenen Peaks von 2,7 V (c^- -Domäne) zu 3,4 V (c^+ -Domäne) erkennen. Im wesentlichen tragen hier jeweils Ti-3d-Zustände zum erhöhten dI/dU -Signal bei [43]. Der Verlauf beider Spektren ist nahezu identisch, aber aufgrund des geänderten Spitzenzustandes zu den Spektren in Abb. 4.29 (a) leicht unterschiedlich. Wichtig ist, dass die Spektren paarweise unabhängig vom Spitzenzustand immer zueinander verschoben sind.

Die beobachtete Verschiebung resultiert aus den entgegengesetzt gerichteten Polarisierungen zwischen einer c^+ - und einer c^- -Domäne. Hierbei bewirkt die zusätzliche Polarisation eine energetische Verschiebung der LDOS der BTO-Oberfläche und folglich auch der dI/dU -Werte. DFT-Berechnungen sagen voraus, dass die LDOS nicht nur an der BTO-Oberfläche sondern auch an der Grenzfläche zum Pt je nach Polarisationsrichtung verschoben wird [43, 154]. Makroskopisch bewirkt die spontane Polarisierung basierend auf der Poisson-Gleichung eine Bandverbiegung nach oben für c^- -Domänen (\vec{P}_\downarrow) und nach unten für c^+ -Domänen (\vec{P}_\uparrow) [155]. Im Gegensatz dazu sind die dI/dU -Spektren im Experiment jedoch so zueinander verschoben, dass das Spektrum der c^+ -Domänen zu höheren und das der c^- -Domäne zu kleineren Energien verschoben ist. Die DFT-Rechnungen bestätigen die Verschiebungsrichtung der dI/dU -Spektren für die Ti-DOS einer TiO-terminierten (001)-Oberfläche, wie sie auch hier angenommen wird [43]. Daraus folgen die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse von Ti zu O einen größeren Einfluss auf die Verschiebung der Zustände, als die Bandverbiegung durch die Polarisation. Der spannungsabhängige Kontrastunterschied zwischen den Domänen in den dI/dU -Bildern wird somit verständlich. Nach Abb. 4.28 ist bei 1,8 V und 3,5 V der dI/dU -Wert der c^+ -Domäne jeweils größer als der der c^- -Domäne, was zu einem helleren Kontrast der c^+ -Domäne verglichen mit der c^- -Domäne führt. Die Kontrastinvertierung bei 0,8 V resultiert aus dem bei dieser Spannung größeren dI/dU -Wert der c^- -Domäne gegenüber der c^+ -Domäne. Bei 2,5 V schließlich überschneiden sich die Spektren, so dass hier der Domänenkontrast im dI/dU -Bild verschwindet.

Ausgehend von den Spektren in Abb. 4.29 wird im Anhang A.4 die Differenz der dI/dU -Werte zwischen einer c^+ - und einer c^- -Domäne in Abhängigkeit der Verschiebung der Spektren zueinander näher untersucht. So ergeben Spannungen um 1,8 V und 3,0 V für eine Verschiebung von 550 mV einen besonders hohen Domänenkontrast. Diese Spannungswerte sind für die Abbildung der ferroelektrischen c^+/c^- -Domänenstruktur von BaTiO₃/Pt(001) besonders geeignet. Sie wurden gezielt aufgesucht, um die Domänenstruktur mit möglichst hohem Kontrast abzubilden und untersuchen zu können, was im folgenden Kapitel gezeigt wird.

4.6. STM-Untersuchungen der inhärenten Domänenstruktur verspannter BTO-Schichten

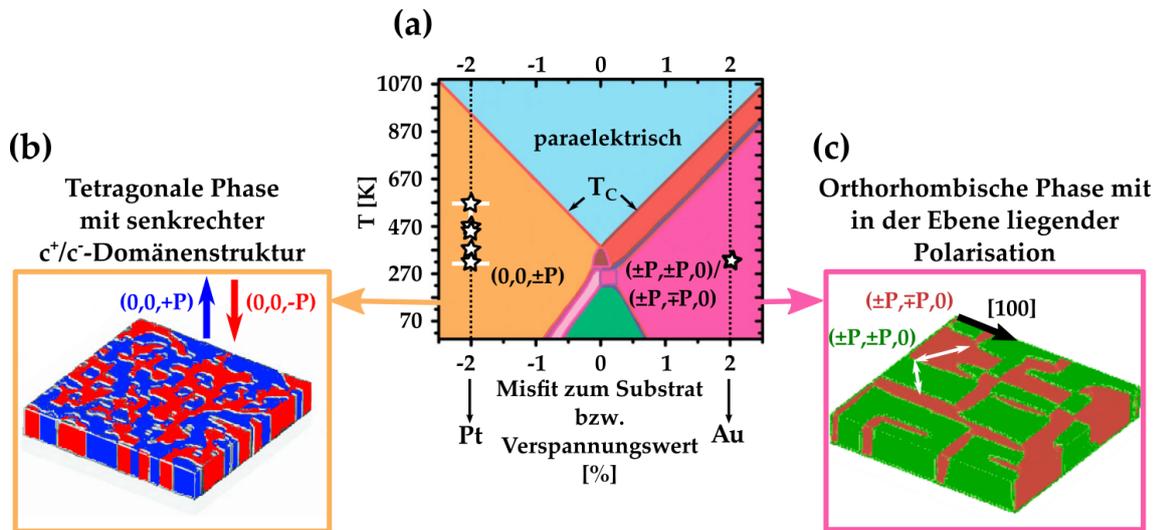


Abb. 4.30.: (a) Berechnetes Strukturphasendiagramm für dünne pseudomorph verspannte BaTiO₃(001)-Schichten in Abhängigkeit von der Temperatur und der Gitterfehlanpassung zum Substrat. Sterne markieren die in dieser Arbeit gemessenen Bereiche. (b) und (c) mit der Phasenfeldmethode simulierte Domänenstrukturen von jeweils 1 % komprimierten bzw. expandierten Filmen ([20]).

In diesem Kapitel werden die ferroelektrischen Domänenstrukturen von verspannt gewachsenen BTO(001)-Schichten auf Pt(001) und Au(001) mit dem STM untersucht. Für epitaktisch und pseudomorph gewachsene Schichten wird eine Stabilisierung einer von der Gitterfehlanpassung zum Substrat festgelegten ferroelektrischen Domänenstruktur erwartet [38]. Abb. 4.30 (a) zeigt das Strukturphasendiagramm von BaTiO₃ in Abhängigkeit der Temperatur und der Gitterfehlanpassung^I zum Substrat, das mit der Phasenfeldmethode berechnet wurde [20]. Die unterschiedlich eingefärbten Bereiche entsprechen jeweils einer Phase. Der Bereich der paraelektrischen kubischen Phase ist hellblau dargestellt. Unterhalb T_C befinden sich verschiedene ferroelektrische Phasen. Beachtlich ist hier der lineare Anstieg von T_C mit zunehmender Gitterfehlanpassung, der eine Stabilisierung der Ferroelektrizität weit über der Curie-Temperatur des BTO-Festkörpers vorhersagt. Auf Röntgenbeugung basierend konnte in der Tat ein struktureller Phasenübergang für komprimierte BaTiO₃-Film auf isolierenden GdScO₃- und DyScO₃-Substraten mit Gitterfehlanpassungen von jeweils 1 % bzw. 1,7 % im Bereich der theoretisch vorhergesagten Werte bei deutlich erhöhten Temperaturen nachgewiesen werden [15]. Neben diesem Verspannungseffekt sollten die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Substrat-Metalle aufgrund ihrer hohen Leitfähigkeit die ferroelektrische Phase des BTO-Films zusätzlich stabilisieren, da an der Grenzfläche die Polarisationsladungen abgeschirmt werden können, was das Depolarisationsfeld reduziert. So sagen theoretische Arbeiten von Stengel *et al.* eine Steigerung der Ferroelektrizität von BTO speziell auf Pt-Substraten voraus [16]. Als wesentlicher Grund hierfür wird die starke chemische Bindung des Sauer-

^I Die Gitterfehlanpassung ist mit $\frac{a_s - a_0}{a_0} \cdot 100\%$ definiert. Hierbei ist a_s die Gitterkonstante des Substrates und a_0 die des Films.

stoffs im BaTiO₃ zum Pt-Gitter genannt, das theoretisch einen stabilen Polarisationszustand bereits ab einer Schichtdicke von einer EZ ausbilden lässt. In der vorliegenden Arbeit werden die mit den Sternen markierten Messbereiche untersucht. Auf der linken Seite kennzeichnet der orangefarbene Bereich eine tetragonale Phase mit einer senkrecht zur Schichtoberfläche orientierten c⁺/c⁻-Nanodomänenstruktur. Auf der rechten Seite bildet sich im pinkfarbenen Bereich eine orthorhombische Phase mit in der Ebene liegender Polarisation aus. In Abb. 4.30 (b) und (c) sind die jeweils dazugehörigen simulierten Domänenstrukturen bei RT für die Fälle von ±1 % verspannten BaTiO₃(001)-Filmen zu erkennen. Die für die komprimierten Filme erwartete tetragonale c⁺/c⁻-Konfiguration mit senkrecht zur Oberflächenebene und parallel zueinander verlaufenden Polarisationsvektoren ($\vec{P}_+ = (0, 0, +P)$ und $\vec{P}_- = (0, 0, -P)$) ist schematisch dargestellt [156]. Die hier vorhandenen 180°-Domänen zeigen eine irreguläre Begrenzung. Im Gegensatz dazu ist für den Fall einer Gitterfehlانpassung von +1 % und damit verbundener Expansion des Films eine orthorhombische BaTiO₃-Phase mit in der Ebene liegenden Polarisationsvektoren, die in [± 1, ∓ 1, 0]- (braune Bereiche) bzw. [± 1, ± 1, 0]-Richtungen (grüne Bereiche) zeigen, zu erwarten (Abb. 4.30 (c)). Die Domänen sollten hier eher eine rechteckartige Form aufweisen. Ihre Domänengrenzen verlaufen entlang den <100>-Richtungen, so dass eine Art Schachbrettmuster entsteht.

Die Domänenstrukturen der ultradünnen Filme, wie sie in Abb. 4.30 antizipiert sind, wurden allerdings noch nicht experimentell nachgewiesen. Der Grund hierfür liegt an der beschränkten lateral Auflösung der bestehenden Methoden, wie PFM, die Domänenstrukturen mit einer Größe von wenigen Nanometern nicht abbilden können. Ein weiteres Hindernis stellt die hohe Empfindlichkeit der dünnen Schichten gegenüber dem mechanischen Kontakt einer AFM-Messspitze dar. So sind schonende Messungen ohne eine Veränderung bzw. eine Zerstörung der Schicht mit dem PFM nur schwer zu realisieren. Im Folgenden wird gezeigt, dass sich mit STM die erwarteten Domänenstrukturen verspannter BTO-Filme tatsächlich mit hoher Auflösung bis zum Schichtdickenlimit nachweisen lassen.

4.6.1. Domänen am Dünnschichtlimit (BTO/Pt(001))

Zur Bestimmung der erwarteten inhärenten c^+ / c^- -Domänenstruktur 2% komprimiert gewachsener BTO-Filme auf Pt(001) wurde der STM-Scanbereich deutlich verringert und zwar um eine Größenordnung im Vergleich zu den bisher gezeigten Messungen. Die Analyse erfolgte an dem bereits in Kap. 4.4.2 vorgestellten 0,8 nm dicken BaTiO₃(001)-Film auf Pt(001) in einem Temperaturbereich von 300–550 K. Die Theorie sagt für diesen Temperaturbereich für 2% komprimiertes BTO eine ferroelektrisch Phase voraus [20]. Bei den Untersuchungen zeigte es sich, dass eine leicht erhöhte Temperatur stabilere Tunnelbedingungen und damit stabilere Messungen aufgrund einer erhöhten Leitfähigkeit im BTO ermöglichen. Die Untersuchung zur Domänenstruktur ultradünner BTO-Schichten bei 440 K erwies sich als besonders gut geeignet. Da das Aussehen der Domänenstruktur im gesamten untersuchten Temperaturbereich unverändert blieb, wird stellvertretend die Vorgehensweise bei der Analyse der Domänenstruktur anhand der Messungen, die bei 440 K durchgeführt wurden, näher erläutert. Hierbei wurden Tunnelspannungen verwendet, mit denen entsprechend der Analysen zum Domänenkontrast aus Kap. 4.5 zufolge große Unterschiede zwischen den dI/dU -Werten für c^+ - und c^- -Domänen zu erwarten sind. Im Anhang A.5.3 sind zum Vergleich zwei Messungen gezeigt, die an der gleichen Probenposition aber mit unterschiedlichen Spannungen durchgeführt wurden. Des Weiteren wurde zur Untersuchung der Domänenstruktur mit minimalen Tunnelströmen gearbeitet, um eventuelle Einflüsse des elektrischen Feldes (Kap. 4.4) ausschließen zu können. In Abb. 4.31 ist das Ergebnis einer Messung dargestellt. Das STM-Topographie-Bild (Abb. 4.31 (a)) zeigt eine 2 EZ hohe BTO-Terrasse mit einer 3 EZ hohen Insel (heller Bildbereich) sowie am oberen Bildrand ein Loch, das bis zum Pt-Substrat reicht (dunkler Bereich). Das entsprechende dI/dU -Bild ist in Abb. 4.31 (b) dargestellt. Bei der hier verwendeten Spannung von 1,8 V ist entsprechend der Kontrastanalyse des vorherigen Kapitels 4.5 ein klarer hell/dunkel-Kontrast für c^+ / c^- -Domänen zu erwarten (Vergleich Abb. 4.28 (b)). In der Tat erkennt man in der Abb. 4.31 (b) auf der BTO-Terrasse eine deutliche hell/dunkel erscheinende irregulär geformte Kontraststruktur. Diese steht offensichtlich in Beziehung zur erwarteten inhärenten c^+ / c^- -

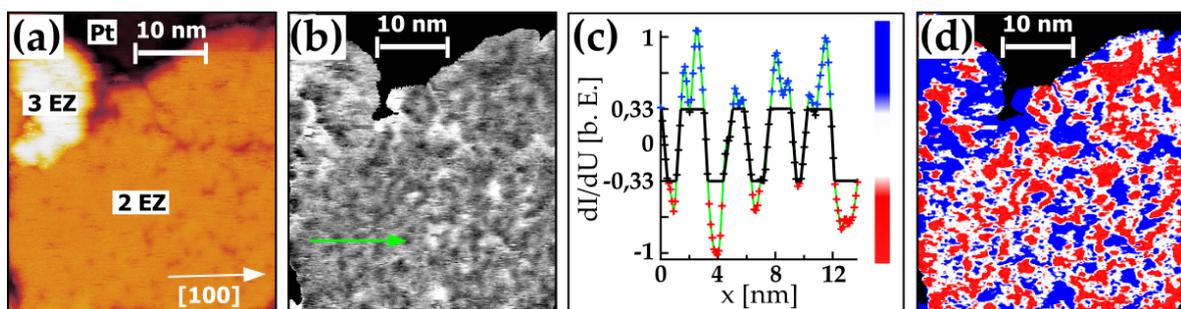


Abb. 4.31.: 0,8 nm (2 EZ) dicke BaTiO₃(001)-Schicht auf Pt(001). (a) Hochaufgelöstes STM-Topographie-Bild (1,8 V/50 pA → entspricht $E_{\text{Oxid}} = 5,5 \text{ kV/cm}$) und (b) dazugehöriges dI/dU -Bild (100 mV_{pp}, 7,3 kHz). (c) dI/dU -Profillinie entlang grünem Pfeil in (b) zur Veranschaulichung des in (d) verwendeten blau-rot-Farbkodes zur Visualisierung der inhärenten c^+ / c^- -Nanodomänenstruktur. Proben temperatur 440 K.

Domänenstruktur. Um die Domänenstruktur deutlicher hervortreten zu lassen, wird eine Farbkodierung mit drei Kontraststufen eingeführt. Zu deren Festlegung werden die relativen Helligkeiten betrachtet. Abb. 4.31 (c) zeigt hierzu ein dI/dU -Linienprofil gemessen entlang des Pfeils in Abb. 4.31 (b), welches über die angenommenen c^+ - und c^- -Domänen verläuft. Dem dI/dU -Signal wurde hierbei ein konstanter Wert aufaddiert, um den mittleren Wert auf null zu schieben. Bereiche mit höherer dI/dU -Intensität $> 0,33$ werden einer blauen Farbe zugeordnet. Bereiche mit niedrigerer dI/dU -Intensität $< -0,33$ werden rot eingefärbt. Die dazwischenliegenden dI/dU -Intensitäten von $-0,33$ bis $0,33$ werden weiß dargestellt. Bei Anwendung dieser Farbskala wandelt sich die graue Abb. 4.31 (b) in die farbige Abb. 4.31 (d) um. Die c^+/c^- -Domänenstruktur ist nun deutlich zu erkennen. Das gefundene Domänenmuster stimmt qualitativ sehr gut mit der theoretisch vorhergesagten irregulären Domänenstruktur des komprimierten BTO-Films überein (Vergleich Abb. 4.30 (b)). Die Häufigkeiten, mit der c^+ - und c^- -Domänen auftreten, sind mit dem verwendeten Farbcode annähernd gleich. Auch die Größe der unterschiedlichen Domänen ähneln sich somit. Die Breite der Domänenwände kann anhand der Profillinie in Abb. 4.31 (c) auf $(0,55 \pm 0,10)$ nm abgeschätzt werden und entspricht somit etwas mehr als 1 EZ BTO. Die Breite der Domänen lässt sich bereits mit der Profillinie ablesen und beträgt $\approx 1,6$ nm (4 EZ BTO). Die genaue Bestimmung der mittlere Domänenbreite erfolgt mittels einer zweidimensionalen (2D)-Autokorrelationstransformation des dI/dU -Bildes aus Abb. 4.31 (b). Ein polynomartiger Untergrund wurde hierbei vom dI/dU -Bild zuvor abgezogen, um einen homogenen hell/dunkel Kontrast zu erhalten. Die Autokorrelationsfunktion ist gegeben durch

$$G(m, n) = \frac{1}{(N - n)(M - m)} \sum_{l=1}^{N-n} \sum_{k=1}^{M-m} s_{k,l} s_{k+m,l+n} \quad , \quad (4.12)$$

wobei $s_{k,l}$ und $s_{k+m,l+n}$ den dI/dU -Werten an den jeweiligen Bildkoordinaten (k, l) und $(k + m, l + n)$ entsprechen. Gl. 4.12 beschreibt in diesem Fall die Korrelation eines dI/dU -Wertes mit sich selbst an einem anderen Ort des Bildausschnitts. Anders ausgedrückt, wird damit die Wahrscheinlichkeit ermittelt, einen übereinstimmenden dI/dU -Wert in einem bestimmten Abstand innerhalb der Bildebene zu finden.

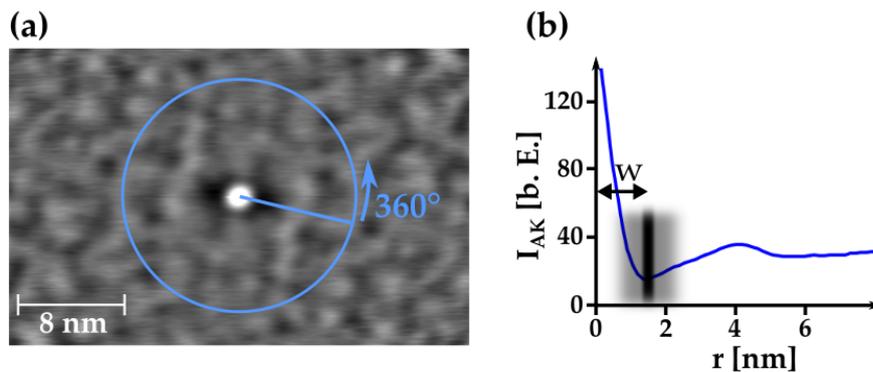


Abb. 4.32.: (a) Zweidimensionale Autokorrelationstransformation des dI/dU -Bildes aus Abb. 4.31. (b) Intensitätsprofil der radialen Autokorrelationsfunktion I_{AK} gemittelt über azimuthalen Winkel innerhalb des blauen Kreises in (a).

In Abb. 4.32 ist das Ergebnis dieser Analyse dargestellt. Die hellen Bereiche entsprechen den Positionen mit der höchsten Wahrscheinlichkeit eine c^+ -Domäne und die dunklen eine c^- -Domäne zu finden. Im Ursprung des zweidimensionalen Autokorrelationsbildes befindet sich eine c^+ -Domäne, so dass von hier aus der mittlere Abstand zur nächsten c^+ -bzw. c^- -Domäne in der jeweiligen Raumrichtung bestimmt werden kann. Unter der Annahme, dass die c^+ - und c^- -Domänen gleich groß sind, entspricht der mittlere Abstand zwischen einer c^+ - und c^- -Domäne auch der mittleren Domänenbreite w . Die Mittlung über den azimuthalen Winkel (blauer Kreis) und somit aller Richtungen ist als Intensitätsprofil I_{AK} in Abhängigkeit des Abstands r in Abb. 4.32 (b) dargestellt. Die mittlere Domänenbreite w entspricht $(1,4 \pm 0,9)$ nm. Der Fehler ergibt sich aus der Breite des ersten Minimums und ist in Abb. 4.32 (b) grau hinterlegt.

Bei einer Proben temperatur von 440 K konnte für 2 EZ BTO eine mittlere Domänenbreite w von $(1,4 \pm 0,9)$ nm ermittelt werden. Dieser Wert liegt in guter Übereinstimmung mit den Domänen größen, die in der Profillinie in Abb. 4.31 (c) zu erkennen sind.

4.6.2. Temperaturabhängigkeit der Domänengröße

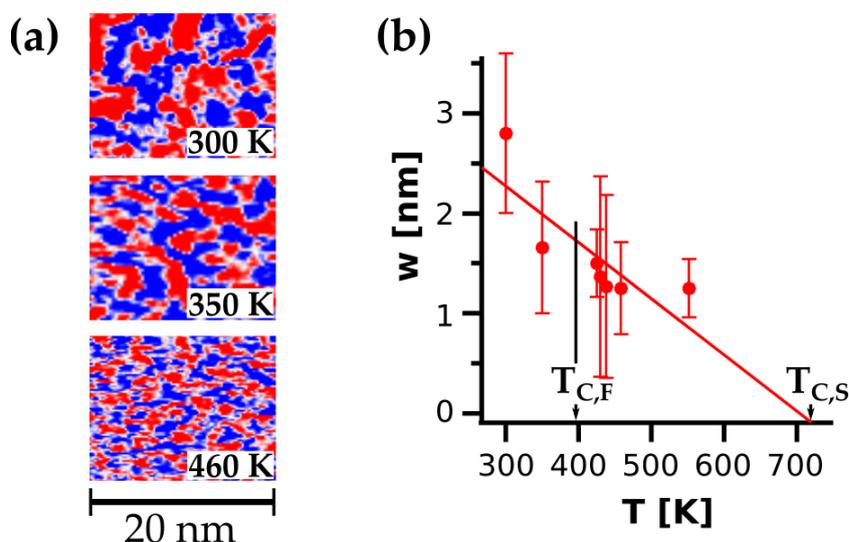


Abb. 4.33.: Entwicklung der c^+/c^- -Nanodomänenstruktur einer 2 EZ dicken $\text{BaTiO}_3(001)$ -Schicht auf $\text{Pt}(001)$ mit zunehmender Temperatur. (a) dI/dU -Bilder ($I_{\text{tun}} = 50 \text{ pA}$, $U_{\text{mod}} = 100 \text{ mV}_{\text{P-P}}$, $f_{\text{mod}} = 7,2 \text{ kHz}$) bei 300 K (1,8 V), 350 K (2,8 V) und 460 K (2,8 V). (b) Mittlere Größe der Domänen w in Abhängigkeit der Temperatur.

Das Aussehen der regulär geformten Domänenstruktur der 0,8 nm dicken BTO-Schicht auf $\text{Pt}(001)$ bleibt im gesamten untersuchten Temperaturbereich von 300–550 K unverändert. Die Breite der Domänenwände beträgt dabei 1–2 EZ BTO. Die mittlere Domänengröße w ist jedoch temperaturabhängig. Mit steigender Temperatur wird die ferroelektrische Phase zunehmend destabilisiert, was eine Verkleinerung von w zur Folge haben sollte [39]. Die Formierung zusätzlicher c^- -Domänen, die mit einer Verringerung der Domänengröße einhergeht, senkt die Depolarisationsenergie und hält die ferroelektrische Phase aufrecht. Die Bildung der zusätzlichen Domänenwände ist im Vergleich dazu mit einem geringeren Energieaufwand verbunden.

In Abb. 4.33 (a) sind Detailaufnahmen von dI/dU -Bildern von 2 EZ BTO für 300 K, 350 K sowie 470 K dargestellt. Die blauen Bereiche geben hier wieder c^+ - und die roten Bereiche c^- -Domänen an. Es ist zu erkennen, dass mit zunehmender Proben-Temperatur die Domänengröße abnimmt. Um dies genauer zu untersuchen, wurden die Breiten w der Domänen wie in Kap. 4.6.1 beschrieben anhand der 2D-Autokorrelation dieser und weiterer dI/dU -Bilder von 2 EZ BTO bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt. Für 300 K findet sich im Anhang A.5.4 eine kurze Darstellung der Experimente zur Bestimmung der Domänenstruktur. Alle hier nicht gezeigten Messungen wurden mit domänenempfindlichen Tunnelspannung von 2,7–3 V durchgeführt. Als Funktion der Temperatur ist w in Abb. 4.33 (b) aufgetragen. Eine stetige Verringerung der Domänengröße mit zunehmender Temperatur ist deutlich zu erkennen. Auch oberhalb $T_{\text{C,F}} = 393 \text{ K}$ (Curie-Temperatur des BTO-Festkörpers) bleibt die c^+/c^- -Domänenstruktur in den dI/dU -Bildern erhalten. Ein Verschwinden der c^+/c^- -Domänenstruktur war innerhalb des gesamten Temperaturbereichs von 300–550 K nicht zu beobachten. Das ist ein starker experimenteller Hinweis dafür, dass 2 EZ von $\text{BaTiO}_3(001)$ auf

Pt(001) oberhalb von $T_{C,F}$ ferroelektrisch sind. Das Schreiben und Abfragen von Domänen bei erhöhten Temperaturen, um weitere ferroelektrische Eigenschaften zu prüfen, erwies sich aufgrund der jetzt höheren Leitfähigkeit als schwierig. Im Anhang A.5.2 wird dies an einem Schreib-Lese-Experiment bei 425 K näher erläutert. Die Berechnungen der Phasenfeldmethode sagen einen theoretische Wert der Curie-Temperatur für einen 2 % komprimierten BTO-Films von ≈ 950 K voraus [20]. Diese Temperatur konnte jedoch bei den STM-Messungen nicht erreicht werden. Geht man aber davon aus, dass die Größe der Domänen mit zunehmender Temperatur weiter abfällt und am Phasenübergang null ist, so kann durch Extrapolation des $w(T)$ -Verlaufs die Curie-Temperatur $T_{C,S}$ des ultradünnen und verspannten BaTiO₃(001)-Films auf Pt(001) abgeschätzt werden. Der Übergang zwischen ferroelektrischer zu paraelektrischer Phase wäre bei dieser Annahme ein kontinuierlicher Phasenübergang 2. Ordnung und nicht wie für den BTO-Festkörper 1. Ordnung. In der Tat sagen auf der Landau-Ginzburg-Theorie basierende Modelle voraus, dass in dünnen BTO-Filme unter Verspannung ein Phasenübergang 2. Ordnung stattfinden kann [157]. Im einfachsten Fall kann der $w(T)$ -Verlauf mit ein linearer Funktion beschrieben werden. Die lineare Regression liefert

$$w(T) = 3,95 \text{ nm} - 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ nm/K} \cdot T \quad (4.13)$$

und ist in Abb. 4.33 (b) eingezeichnet. Durch Extrapolation lässt sich mit Gl. 4.13 eine Phasenübergangstemperatur von $T_{C,S} \approx 705$ K für die 2 EZ dicke BaTiO₃-Schicht auf Pt(001) ermitteln. Der Wert liegt zwar deutlich unter dem vorhergesagten, allerdings berücksichtigt das Modell nicht die Materialeigenschaften des Substrates. So verändert sich die Gitterkonstante von Pt mit zunehmender Temperatur aufgrund der thermischen Längenausdehnung ΔL , das sich wiederum auf die Verspannung in der BTO-Schicht auswirkt. Diese kann mit $\Delta L = \alpha \cdot a_{Pt} \cdot \Delta T$ berechnet werden, wobei der Ausdehnungskoeffizient α für Pt $\approx 8,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $a_{Pt} = 3,923 \text{ \AA}$ bei RT sind [49]. Eine Temperaturerhöhung von 400 K führt dann bei 705 K zu einer Gitterfehl-anpassung von nur noch $\approx 1,6$ %. Die Curie-Temperatur, lässt sich aus Strukturphasendiagramm in Abb. 4.30 (a) ablesen und befindet sich mit ≈ 770 K sehr nahe an dem experimentell ermittelten Wert.

Ähnliche Untersuchungen der Domänengröße wurden mittels chemischen Ätzen an heteroepitaktischen ferroelektrischen (Ba_{0,7}Sr_{0,3})TiO₃(001)-Filmen auf MgO(001) bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt [158]. Hier war auch eine unregelmäßig geformte c^+/c^- -Domänenstruktur zu erkennen, deren Domänengröße bei Annäherung an die paraelektrische Phase kontinuierlich immer kleiner wurde und am Phasenübergang verschwand. Des Weiteren wurde mittels Röntgenstreuexperimenten an c^+/c^- -Domänenstrukturen 12,1 nm dicker PbTiO₃-Filme auf SrTiO₃ auch ein linearer Zusammenhang zwischen der Breite der Domänen mit der Temperatur festgestellt [159]. Allerdings handelte es sich hierbei um eine gestreifte periodische Domänenstruktur.

4.6.3. Schichtdickenabhängigkeit der Domänengröße

Die bisherigen an 2 EZ BTO gewonnenen Ergebnisse werden im Folgenden mit der inhärenten c^+/c^- -Domänenstruktur deutlich dickerer BTO-Schichten auf Pt(001) verglichen. Hierzu wird erneut die rund zehn mal dickere Schicht, die bereits in Kap. 4.1 und 4.2 ausführlich besprochen wurde, betrachtet. Das bei RT gemessene Topographie-STM-Bild sowie das dazugehörige dI/dU -Bild dieser 10 nm (25 EZ) dicken BaTiO₃(001)-Schicht sind in Abb. 4.34 (a) und (b) dargestellt. Die Bildgröße entspricht der aus dem dI/dU -Bild in Abb. 4.31 (d) aus dem vorherigen Kapitel. Die dort verwendete blau-rote-Farbkodierung wird ebenfalls auf das dI/dU -Bild angewandt, so dass sich Abb. 4.34 (b) in Abb. 4.34 (c) umwandelt. Man erkennt analog zu Abb. 4.31 (b) eine irregulär geformte, inhärente ferroelektrische c^+/c^- -Domänenstruktur. Allerdings sind die Domänen der 10 nm-Schicht deutlich größer, wie auch aus dem Linienprofil (Abb. 4.34 (d)) entlang des grünen Pfeils in Abb. 4.34 (c) hervorgeht. Aus der genaueren Analyse mittels der 2D-Autokorrelation ergibt sich eine mittlere Domänengröße w von $(7,2 \pm 2,9)$ nm. Die beobachtete Vergrößerung der Domänenbreiten w mit zunehmender Schichtdicke d ist nicht unerwartet. Dieser Zusammenhang ergibt sich aus dem universellen Landau-Lifschitz-Kittel-Gesetz [11]

$$w = \sqrt{\frac{\sigma}{U}} d \quad , \quad (4.14)$$

wobei σ und U Materialparameter sind und ihr $\frac{\sigma}{U}$ -Wert das Verhältnis der Energiedichten von Domänenwand und Volumen definiert. Nach dem Landau-Lifschitz-Kittel-Gesetz nimmt demnach die Domänenbreite w mit der Wurzel der Filmdicke d ($w \propto \sqrt{d}$) zu. Ursprünglich wurde das Modell im Zusammenhang mit dem Ferromagnetismus entwickelt und beschrieb den Zusammenhang der Breite gestreifter Domänen mit der Filmdicke. Der universelle Charakter des Landau-Lifschitz-Kittel-Gesetzes wurde erkannt, als spätere Messungen zeigten, dass für alle Ferroika die Wurzelproportionalität besteht. Eine Übersicht hierzu findet sich in [11]. Auch ferroelektrische Filme und magnetoelektrische Multiferroika sind im Landau-Lifschitz-Kittel-Gesetz mit eingeschlossen [160, 161]. Des Weiteren gilt das Gesetz zusätzlich für andere periodische Domänenstrukturen [162–164] und wurde zudem zur Beschreibung für aperiodische

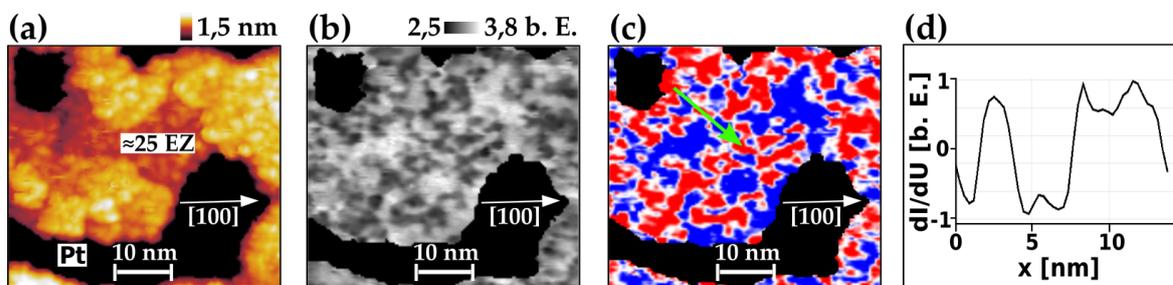


Abb. 4.34.: 10 nm (25 EZ) dicke BaTiO₃(001)-Schicht auf Pt(001). (a) Hochaufgelöstes STM-Bild (1,8 V/50 pA → entspricht $E_{\text{Oxid}} = 5,5 \text{ kV/cm}$) und (b) dazugehöriges dI/dU -Bild (100 mV_{pp}, 7,3 kHz). (c) dI/dU -Bild aus (b) mit blau-rot-Farbkode wie in Abb. 4.31 zur Visualisierung der inhärenten c^+/c^- -Nanodomänenstruktur. (d) dI/dU -Profillinie entlang grünem Pfeil in (c).

Strukturen angewandt [165]. Scott erweiterte das Modell durch Hinzufügung einer endlichen Domänenwandbreite δ auf

$$\frac{w^2}{\delta d} = G \quad , \quad (4.15)$$

wobei G eine dimensionslose Materialkonstante beschreibt [166]. Die universelle Gültigkeit von Gl. 4.15 ist eindrucksvoll in einer Vergleichsdarstellung unterschiedlichster ferroischer Domänenbreiten in Abhängigkeit der Schichtdicke von Catalan *et al.* dokumentiert [167]. Die dort zusammengestellten Literaturwerte sind im Diagramm von Abb. 4.35 als schwarze Punkte eingezeichnet. Die schwarze Linie illustriert das *Landau-Lifschitz-Kittel-Gesetz*.

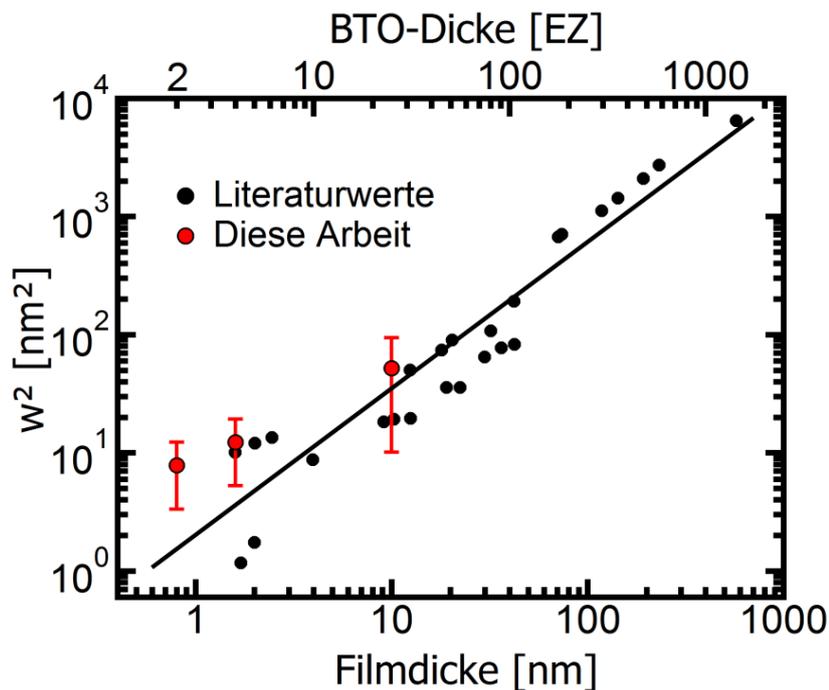


Abb. 4.35.: Darstellung des *Landau-Lifschitz-Kittel-Gesetzes* (schwarze Linie), das den Zusammenhang zwischen ferroischer Domänengröße (Quadrat der Domänenbreite w^2) zur Filmstärke beschreibt und mit Literaturwerten (schwarze Punkte) über mehrere Größenordnungen geprüft ist [11]. Die in dieser Arbeit bei RT gewonnenen Werte von BaTiO₃(001) auf Pt(001) sind als rote Punkte eingezeichnet.

Ihre Extrapolation auf Filmdicken von wenigen Einheitszellen sagt eine mittlere Domänenbreite von wenigen Nanometern am Dünnschichtlimit voraus. Die in dieser Arbeit bei RT bestimmten Breiten w^2 sind in Form von roten Punkten in das Diagramm eingetragen. Die Domänengröße der 25 EZ (10 nm) dicken Schicht passt sehr gut auf die Linie. Das demonstriert, dass bis zu diesem Dickenbereich das *Landau-Lifschitz-Kittel-Gesetz* für unser System gut erhalten ist. Jedoch hatten die am Schichtdickenlimit präparierten BTO-Filme eine größere mittlere Domänengröße als erwartet. Ähnliche Abweichungen vom *Landau-Lifschitz-Kittel-Gesetz* wurden bereits von anderen Gruppen beobachtet. Zur Erklärung derartiger Abweichungen kommen verschiedene Ursachen in Frage [168–170]. Für den 2 EZ dünnen BTO-Film könnten z. B. sowohl Oberflächen- als auch Grenzflächeneffekte zum Substrat einen Einfluss auf die Domänengröße haben. Von Höfer *et al.* wurde eine ionische Oberflächenrelaxierung zur Sta-

bilisierung der tetragonalen Verzerrung der obersten BTO-Einheitszellen eines Einkristalls, die oberhalb $T_{C,F}$ auftritt, vorgeschlagen [34]. Dieser Effekt der ionische Oberflächenrelaxierung würde auch zu einer Stabilisierung von größeren Domänen in dünnen Schichten führen. Zusätzlich kann die Depolarisationsenergie der ferroelektrischen Domänen aufgrund der effektiven Abschirmung der Polarisationsladungen durch das metallische Substrat deutlich minimiert sein. Dies würde die Anzahl an entgegengesetzten Domänen verringern, was ebenfalls eine Vergrößerung der Domänen zur Folge hätte [171].

4.6.4. Vergleich der Domänenstrukturen expandierter und komprimierter BTO-Schichten auf Au(001) und Pt(001)

Abschließend soll ein Vergleich zu den mit expandierter Struktur gewachsenen BTO-Schichten auf Au(001) vorgenommen werden. Dies erfolgt am Beispiel einer 1 nm dicken BaTiO₃(001)-Schicht auf Au(001), die mittels STM bei RT untersucht wurde. Die STM-Experimente hierzu erfolgten nicht mit dem VT-STM sondern in einer anderen UHV-Apparatur¹, in der auch die MBE-Schichten hergestellt wurden (Kap. 3.3). Spektroskopische Untersuchungsmöglichkeiten, wie der dI/dU -Modus, standen bei dem dort genutzten STM allerdings nicht zur Verfügung. Für den 2 % expandierten BaTiO₃(001)-Film auf Au(001) wird eine Domänenstruktur mit in der Ebene liegenden Polarisierungen vorhergesagt ([20], vergleiche Abb. 4.30 (c)). Ein Kontrastunterschied im STM-Höhensignal zwischen den einzelnen Domänen war dabei nicht zu erwarten, denn die elektrischen Eigenschaften senkrecht zur Oberflächennormale sollten im Gegensatz zur c^+ / c^- -Domänenstruktur mit aus der Ebene zeigenden Polarisationsvektoren bei BTO auf Pt(001) keinen Unterschied aufweisen und somit das Höhensignal nicht beeinflussen.

Das STM-Bild in Abb. 4.36 (a), das bei einer Spannung von 3,3 V, also oberhalb der Leitungsbandkante aufgenommen wurde, zeigt die Topographie der BTO-Oberfläche. Man erkennt einen nahezu geschlossenen Oxidfilm mit Vielfachlagenmorphologie.

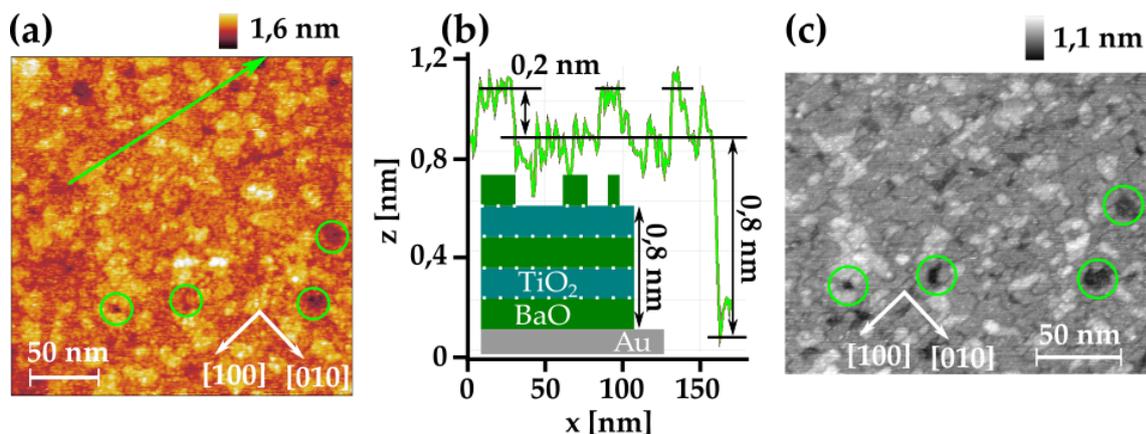


Abb. 4.36.: 1 nm dicke BaTiO₃(001)-Schicht auf Au(001). (a) Übersichts-STM-Bild (3,3 V/100 pA) zeigt Topographie mit (b) Höhenprofil entlang des grünen Pfeils. Das Modell der Bedeckung ist innerhalb des gestrichelten Quadrates eingefügt. (c) STM-Bild (−0,1 V/100 pA) des gleichen Probenbereiches, gemessen bei veränderter Spannung. Grüne Kreise markieren die gleichen tieferliegenden Pt-Bereiche wie in Abb. (a).

Die grünen Kreise markieren einige 0,8 nm (2 EZ) tiefe Löcher, die bis zum Pt-Substrat reichen. Das Höhenprofil in Abb. 4.36 (b) verläuft entlang des grünen Pfeils von Abb. 4.36 (a) über ein Loch und mehrere Erhebungen. Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Schichten auf Pt beträgt die Höhe der zusätzlichen Lage hier nicht eine ganze sondern eine halbe EZ von BTO. Dies hat zur Konsequenz, dass hier keine einheitliche Terminierung vorliegt. Das entsprechende Lagenmodell des ultradünnen BTO/ Au(001)-Films ist in Abb. 4.36 (b) eingefügt. Wie in Kap. 4.1 besprochen, wurde anfänglich eine $\approx 0,5$ nm dicke BaO-Schicht zur Aufhebung der Rekonstruktion der Au-Oberfläche deponiert, so dass von einer BaO-terminierten Grenz-

¹ Katalyse-Apparatur

fläche zum Substrat auszugehen ist. Die weitere Stapelreihenfolge von abwechselnd TiO_2 - und BaO -Monolagen führt dazu, dass die 0,8 nm hohen Terrassen TiO_2 - und die aufliegenden zweidimensionalen Inseln BaO -terminiert sind. Dementsprechend ergab sich im Gegensatz zu BTO auf Pt eine gemischte Terminierung. Die Ursache hierfür könnte die beim Au-Substrat reduzierte Heiztemperatur zum Ordnen der Schichten nach dem Wachstum sein. Aufgrund der geringeren thermischen Stabilität von Au (Kap. 2.2) wurde die Heiztemperatur auf 970 K begrenzt, d. h. im Vergleich zum Pt-Substrat wurde eine um 130 K verringerte Heiztemperatur verwendet. Dies könnte die Ausbildung der stabileren Einheitsterminierung behindert haben. Wird der gleiche Probenbereich mit einer verringerten Spannung von $-0,1$ V abgebildet, ergibt sich ein deutlich schärferes STM-Bild (Abb. 4.36 (c)). Die grünen Kreise markieren im STM-Bild zum Vergleich der Bilder wieder die gleichen Lochstellen. Man erkennt jetzt deutlich, dass die Ränder der zweidimensionalen Inseln entlang den $\langle 100 \rangle$ -Richtungen verlaufen. Abb. 4.37 (a) zeigt ein ebenfalls mit $-0,1$ V gemessenes STM-Bild, dass die Struktur der BTO/Au(001)-Terrasse vergrößert und besser aufgelöst wiedergibt. Zum Vergleich ist in Abb. 4.37 (b) ein STM-Bild einer dünnen BTO-Schicht auf Pt(001) gezeigt (Schichtdicke 1,6 nm), das bei einer vergleichbaren Tunnelspannung ($-0,2$ V) aufgenommen wurde. Bei dieser Spannung ergibt sich im STM-Topographie-Bild ein deutlicher Bildkontrast, der bei größeren Spannungen nicht

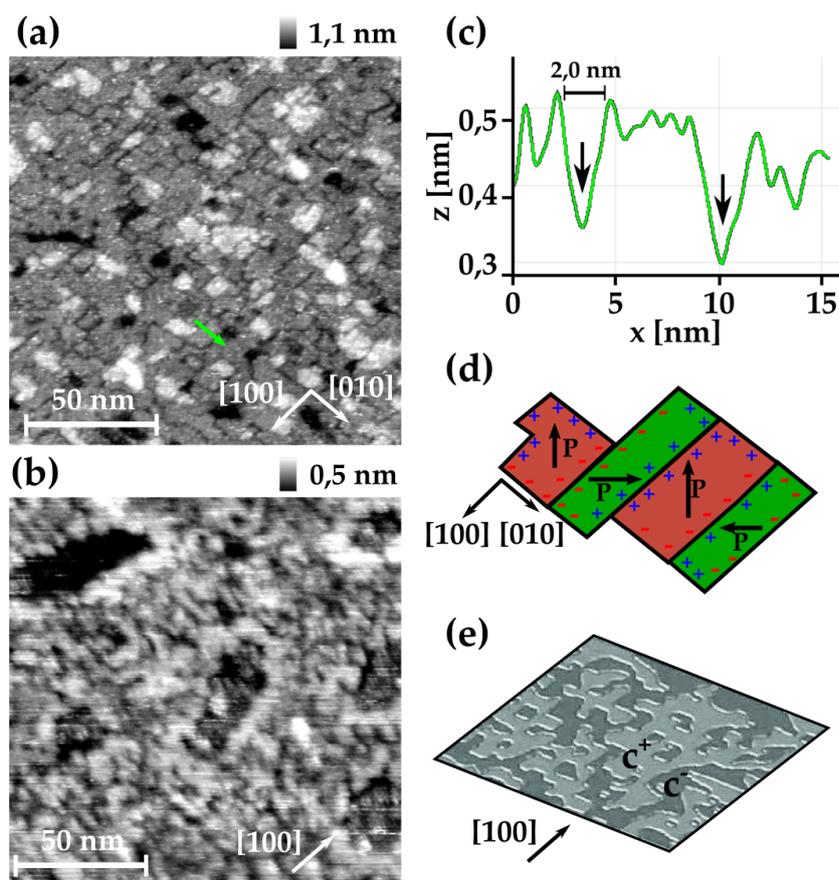


Abb. 4.37.: (a) Hochaufgelöste STM-Bilder von BTO auf (a) Au(001)- (gleiche Schicht wie in Abb. 4.36) und (b) Pt(001)-Substrat (Schichtdicke 1,6 nm), aufgenommen mit domänenempfindlicher Spannung. (c) Höhenprofil entlang des roten Pfeiles in (a). (d) Schema der erwarteten Domänenstruktur von BTO auf Au. (e) Schema der c^+/c^- -Domänenstruktur auf Pt [20] (vergleiche Abb. 4.30). Tunnelparameter (a) $-0,1$ V/100 pA, (b) $-0,2$ V/70 pA. Erklärung siehe Text.

auftritt. Im Anhang A.5.5 ist hierfür eine Vergleichsmessung bei unterschiedlichen Spannungen dokumentiert. Dieser Bildkontrast lässt die c^+/c^- -Domänenstruktur der komprimierten BTO/Pt(001)-Schicht erkennen (Vergleich Kap. 4.6.1). Die Struktur der irregulär geformten ca. $(3,5 \pm 1,5) \text{ nm}^{\text{I}}$ breiten c^+ - bzw. c^- -Domänen erscheinen in einem Hell-Dunkelkontrast und stimmen gut mit dem in Abb. 4.37 (e) gezeigten schematischen Bild der simulierten Domänenstruktur überein (vergleiche Kap. 4.6.1). Bei der auf Au präparierten expandierten BTO-Schicht war, wie bereits angesprochen, ein solcher Kontrast nicht zu erwarten, da hier die Domänenpolarisation nicht senkrecht, sondern parallel zur Oberfläche verläuft. Dementsprechend erscheinen im STM-Bild von Abb. 4.37 (a) die Terrassen in einem relativ einheitlichen Grauwertkontrast. Allerdings ist auffällig, dass die Terrassen von dunklen Linien durchzogen sind, die sich entlang den $\langle 100 \rangle$ -Richtungen ziehen und einer scheinbaren Vertiefung entsprechen. Das in Abb. 4.37 (c) gezeigte Höhenprofil wurde entlang des grünen Pfeiles in Abb. 4.37 (a) gemessen. Es zeigt, dass die Linien unterschiedlich tief bzw. breit erscheinen. Derartige Strukturen waren bei den BTO/Pt(001)-Schichten nicht zu beobachten. Es lag daher der Gedanke nahe, dass mit den dunklen Linien möglicherweise die Domänengrenzen der BTO/Au(001)-Schicht abgebildet wurden. Diese sollten ebenfalls parallel zu den $\langle 100 \rangle$ -Richtungen verlaufen, wie sich aus den in Abb. 4.37 (d) gezeigten schematischen Bild der simulierten Domänenstruktur entnehmen lässt. Wie aus Abb. 4.37 (d) ebenfalls hervorgeht, unterscheiden sich die Domänengrenzen bezüglich der jeweiligen relativen Orientierung der dort aufeinandertreffenden Polarisationsvektoren. So lassen sich *tail-to-tail* (-,-), *head-to-head* (+,+) oder *head-to-tail* (+,-) Konfigurationen unterscheiden. Dies könnte Einfluss nehmen auf die elektronischen Eigenschaften der Domänenwände, was wiederum den Tunnelstrom modifizieren sollte. Allerdings konnte im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen bisher keine eindeutige Erklärung für einen derartigen Kontrast gefunden werden. Immerhin wurden von anderen Forschungsgruppen Leitfähigkeitsveränderungen [172] und Lageveränderungen des Fermi-niveaus an Domänenwänden nachgewiesen [173–175], die sich auch auf den Tunnelstrom auswirken würden. Zudem wurde erst jüngst bei 1 EZ dicken SnTe-Schichten auf Graphen festgestellt, dass der Domänenübergang von *head-to-tail*-Anordnungen im STM bei ähnlichen Tunnelparametern ebenfalls leicht vertieft erscheint [149].

^I Das Quadrat der Domänenbreite $w^2 = 12,25 \text{ nm}^2$ der 1,6 nm dicken BTO/Pt(001)-Schicht ist in Abb. 4.35 eingetragen.

5. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die ferroelektrischen Eigenschaften ultradünner BaTiO₃(001)-Schichten auf Pt(001) und Au(001) im Grenzfall minimaler Schichtdicke von nur wenigen Einheitszellen mittels Rastersondenuntersuchungen zu charakterisieren. Hierzu wurde erstmals die Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie verwendet, um die ferroelektrischen Domänenstrukturen unterschiedlich verspannt gewachsener ultradünner Schichten zu bestimmen und deren Ferroelektrizität zu prüfen.

Die epitaktisch wohlgeordneten BaTiO₃-Schichten wurden gezielt mit (001)-Orientierung mit Dicken von 0,8–10 nm auf Pt(001) und Au(001) mittels MBE und Magnetronsputterdeposition hergestellt. Deren hohe stoichiometrische und strukturelle Qualität wurde mittels AES, LEED und STM kontrolliert. Das pseudomorphe Wachstum der epitaktischen Schichten führt bei Pt(001) zu einer 2%igen lateralen Kompression und bei Au(001) zu einer 2%igen lateralen Expansion der Schichten, das zu unterschiedlichen ferroelektrischen Domänenstrukturen führt.

Um die Grenzen konventioneller unter Umweltbedingungen durchgeführter Verfahren aufzuzeigen, wurde eine 10 nm dicke BTO-Schicht zum Vergleich mit der herkömmlichen PFM-Methode analysiert, wobei ihre Ferroelektrizität *ex situ* an Luft und *in situ* im UHV bestimmt wurde. Im UHV kam zudem zusätzlich C-AFM zum Einsatz. Eine mittels AFM geschriebene und mit *ex situ* PFM abgebildete c⁺/c⁻-Domänenstruktur bestätigten die Polarisierbarkeit dieser Schicht. Der ungeschriebene Bereich ließ sich als eine inhärente c⁻-Monodomäne identifizieren. Im Gegensatz dazu weist *in situ* PFM im UHV auf eine inhärente c⁺/c⁻-Nanodomänenstruktur hin. Obwohl die laterale PFM-Auflösung im UHV mit dem gleichen AFM-Spitzentyp wie an Luft um den Faktor fünf größer war, konnte die Domänenstruktur nicht aufgelöst werden. Mit den genaueren und reproduzierbareren *in situ* PFM-Messungen ließ sich ein effektiver piezoelektrischer Koeffizient der 10 nm dicke BaTiO₃-Schicht von $d_{33,eff} \approx \pm(13 \pm 5)$ pm/V bestimmen. Die Koerzitivspannungen lagen wie auch an Luft bei $\approx \pm 2$ V. Zusätzlich wurde mittels *in situ* C-AFM der direkte Zusammenhang zwischen Polarisationsrichtung und elektrischem Tunnelwiderstand festgestellt. Die Leitfähigkeit gepolter c⁻-Domänen erwies sich als deutlich höher im Vergleich zu gepolten c⁺-Domänen. Mit diesem Experiment wurde erstmals unter UHV-Bedingungen und mit Pt als metallischer Gegenelektrode der TER-Effekt nachgewiesen. Das besondere ist dabei, dass elektrochemische Prozesse, die den TER-Effekt beeinflussen können, dadurch nahezu vollständig ausgeschlossen werden können. Der TER-Wert der Schicht liegt bei $\approx 10^3$ %.

Die ultradünne BaTiO₃(001)-Schichten wurden in einer separaten Präparationskammer hergestellt und mittels eines Vakuumschutts in die UHV-Messkammer zur *in situ* Charakterisierung

mittels STM transferiert. Die Ferroelektrizität der Schichten konnte bis zu einer Schichtdicke von 2 EZ durch Schreiben und Abbilden von c^+ - und c^- -Domänen nachgewiesen werden. Hierbei wurden die Domänen mit dem STM berührungslos durch Erhöhung des elektrischen Feldes beim Tunnelprozess geschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein einfaches Modell entwickelt, um das elektrische Feld in der Oxidschicht E_{Oxid} basierend auf den Tunnelparametern I_{tun} und U_{gap} quantitativ angeben zu können. Dadurch konnten unterschiedliche Schreibexperimente von c^+ - und c^- -Domänen vergleichbar gemacht werden. Aus der Zusammenstellung dieser Messungen in einem Diagramm, das den Kontrastunterschied unterschiedlich stark gepolter Domänen in Abhängigkeit von E_{Oxid} veranschaulicht, lies sich das zugrundeliegende hystereseartige c^+ / c^- -Polungsverhalten ableiten und die Ferroelektrizität der Schicht eindrucksvoll verdeutlichen. Zudem konnte ein spannungsabhängiger Domänenkontrast in den dI/dU -Bildern zwischen positiv und negativ gepolten Bereichen mittels lokaler Punktspektroskopie aufgeklärt werden. Es zeigte sich, dass die differentiellen Leitfähigkeiten entgegengesetzt gepolter Domänen energetisch um ≈ 550 mV zueinander verschoben sind. Die Verschiebung stimmt mit theoretischen Vorhersagen gut überein und erklärt den Bias spannungsabhängigen Domänenkontrast.

Erstmals wurde die inhärente Domänenstruktur eines ultradünnen Films mit STM und STS bestimmt. Für die komprimierten $\text{BaTiO}_3(001)$ -Schichten auf $\text{Pt}(001)$ konnte die vorhergesagte c^+ / c^- -Nanodomänenstruktur abgebildet werden. Mit kleiner werdender Schichtdicke nimmt auch die mittlere Breite der Domänen ab, und zwar von $(7,2 \pm 2,9)$ nm bei einer Dicke von 10 nm (25 EZ) auf $(2,8 \pm 0,8)$ nm bei 0,8 nm (2 EZ) Schichtdicke. Der experimentelle Befund folgt dem *Landau-Lifschitz-Kittel-Gesetz*, was dessen Gültigkeit auch im Ultradünnschichtlimit belegt. Temperaturabhängige Messungen konnten zeigen, dass die mittlere Domänengröße mit zunehmender Temperatur kleiner wird. Ein Phasenübergang war bis zu der maximal möglichen Messtemperatur von ≈ 550 K, also deutlich oberhalb von der Curie-Temperatur des BTO-Festkörpers $T_{\text{C,F}}$ mit 395 K, nicht zu beobachten. Dies wird durch die Verspannung in der Schichten erklärt, dass eine Stabilisierung der Ferroelektrizität weit über $T_{\text{C,F}}$ bewirkt. Eine Extrapolation der temperaturabhängigen Domänengrößen führt zu einer Phasenübergangstemperatur $T_{\text{C,S}}$ von 700 K. Im Vergleich zur Nanodomänenstruktur mit senkrecht zur Ebene zeigenden Polarisationsrichtungen komprimierter $\text{BaTiO}_3(001)$ -Schichten auf $\text{Pt}(001)$ konnte für die expandierten $\text{BaTiO}_3(001)$ -Schichten auf $\text{Au}(001)$ eine Domänenstruktur mit in der Ebene liegenden Polarisierungen mit STM bestimmt werden. Die Domänengrenzen erschienen in der STM-Topographie als dunkle Linien, die entlang der erwarteten $\langle 100 \rangle$ -Richtungen der Domänenwände verlaufen. Ein direkter Kontrastunterschied in der differentiellen Leitfähigkeit zwischen den Domänen wurde aufgrund der in $[\pm 1, \mp 1, 0]$ - und $[\pm 1, \pm 1, 0]$ -Richtungen zeigenden Polarisierungen nicht beobachtet, da keine Polarisationsunterschiede senkrecht zur Oberfläche vorhanden sind.

Die hier an BTO-Schichten durchgeführten Experimente demonstrieren, dass die kombinierte Anwendung von STM und STS eine ideale Möglichkeit darstellt, einen direkten Zugang zu den ferroelektrischen Eigenschaften ultradünner Schichten zu erhalten. So können systematische Untersuchung des dI/dU -Domänenkontrastes bei Reduktion bzw. Oxidation der Schichten

untersucht werden, um weitere Rückschlüsse auf die ferroelektrische Stabilität ziehen zu können. Auch die Analyse polarisationsabhängiger Physisorption kann mit der neuen Methode untersucht werden. Dynamische Prozesse, wie die Bewegung von Domänenwänden sollte mit dieser Technik ebenfalls möglich sein. Damit steht eine Methodik bereit, mit der sich bei der weiteren Entwicklung und Miniaturisierung der modernen multiferroischen Schichtsysteme wertvolle Einblicke in den Zusammenhang von Struktur und Funktion im Nanobereich gewinnen lassen sollten.

A. Anhang

A.1. Hintergrundsignal beim VT-AFM

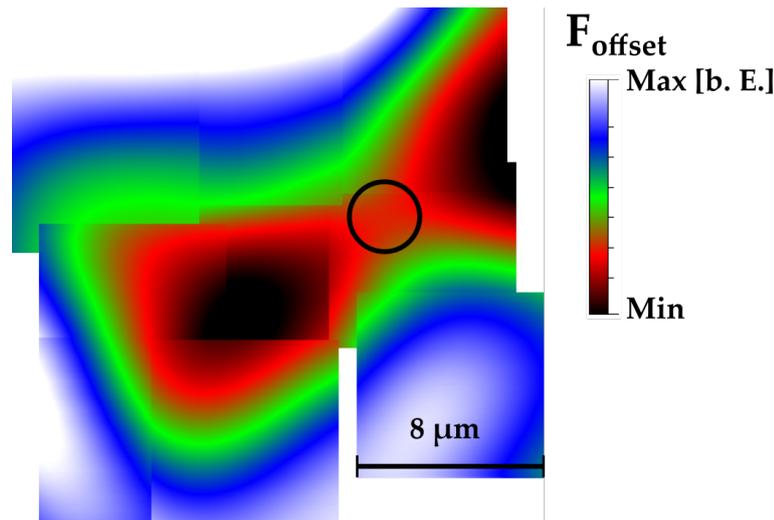


Abb. A.1.: Bestimmung des Hintergrundsignales F_{eff} beim VT-AFM. Dargestellt ist der Zusammenschnitt mehrerer Einzelmessungen der Normalkraft $F_N = F_{\text{eff}}$ ohne Kontakt zur Probe, bei denen jeweils die Position des Laserstrahles verrückt wurde. Die Farbskala gibt die Stärke von F_N an. Der Kreis markiert einen Bereich mit geringer Änderung des Hintergrundsignales.

Das in Kap. 3.2 angesprochene Hintergrundsignal beim VT-AFM kann anhand des Messaufbaus (Abb. 3.5) verstanden werden. Beim Scannen wird die Stellung der Piezos für die Spiegel- und Glasfaserpositionierung zur Ausrichtung des Laserstrahls auf den Cantileverrückenden konstant gehalten. Wird der Cantilever beim Scannen in der xy -Ebene ($\hat{=}$ Scanebene) ausgelenkt, kann der Laserstrahl somit nicht vollständig der Bewegung nachfolgen, da hierzu eine Veränderung der Piezostellungen in Echtzeit notwendig wäre. Dies bewirkt eine Positionsänderung des Laserstrahls auf der Rückseite des Cantilevers, wodurch diese in Abhängigkeit von der Position des Cantilevers in der xy -Ebene unterschiedlich beleuchtet wird. Da der Durchmesser des Laserstrahles auch ungefähr der Breite des eingesetzten Cantilevers von $\approx 35 \mu\text{m}$ entspricht, kann ein Teil des Laserstrahles bei einer Auslenkung des Cantilevers aus seiner zentralen Position rücken. Auf die Photodiode trifft dann ein Laserstrahlsegment, was den Gesamtstrom sowie das F_N - und F_L -Signal verändert. Dies führt zu einer starken Ortsabhängigkeit der Regelgröße F_N . Detaillierte Analysen dieses Effektes haben ergeben, dass die gemessene Kraft F_N , die die Cantileverspitze auf die Probenoberfläche ausübt, dadurch um mehrere Größenordnung vom tatsächlichen Wert (F_{eff}) abweichen kann [176, 177]. Mathematisch lässt sich der Sachverhalt mit $F_{\text{eff}} = F_N + F_{\text{offset}}$ beschreiben, wobei F_{eff} einer effektiven Kraft, mit der die Cantileverspitze auf die Probenoberfläche drückt, F_N die gemessene Kraft

und F_{offset} einem lokalen Hintergrundsignal entsprechen. Das so definierte Hintergrundsignal ist von der exakten Position des Laserstrahls auf dem Cantileverrücken abhängig. Insbesondere während großflächiger Scans ($> 500 \times 500 \text{ nm}^2$) kann bei starkem Hintergrundsignal ein Verlust des Probenkontaktes oder die Zerstörung der Probenoberfläche oder der Messspitze die Folge sein. Das Hintergrundsignal lässt sich bestimmen, indem das Kraftsignal (F_N) ohne Kontakt zur Probe, also ohne Krafteinwirkung ($F_{\text{eff}} = 0$), in einem großen Bereich ($> 5 \times 5 \mu\text{m}^2$) kartografiert wird. In der Realisation dieser Untergrundmessung wurden Gebiete von bis zu $500 \times 500 \text{ nm}^2$ mit minimalem Kraftgradienten ausgewählt. Sie stellen besonders geeignete Messfelder dar, da hier F_{offset} relativ konstant ist und $F_{\text{eff}} \approx F_N$ in guter Näherung realisiert ist. Abb. A.1 zeigt die Struktur eines so bestimmten Untergrundes. Zur besseren Veranschaulichung des Effektes wurden mehrere Einzelmessungen zusammengefügt. Bei jeder Einzelmessung wurde der Laserstrahl etwas verrückt. Der Kreis markiert einen Bereich mit geringer Änderung des Hintergrundsignales F_{eff} , was gute Messbedingungen bei dieser Laserposition anzeigt und F_{eff} definierbarer macht.

A.2. Lock-In-Verstärker

Mehrere in dieser Arbeit eingesetzte Messmethoden, z. B. dI/dU -Spektroskopie und PFM, basieren auf der Lock-In-Technik. Der hierfür verwendete Lock-In-Verstärker (LIV) sortiert ein elektrisches Messsignal, das mit einem Referenzsignal bekannter Frequenz und Phase moduliert ist, mit Hilfe der aufgeprägten Referenzparameter (Amplitude und Phasenlage) aus dem allgemeinen Rauschen aus. Dazu werden Mess- und Referenzsignal miteinander multipliziert und anschließend in einem Tiefpass integriert. Mathematisch gesehen stellt dies eine Kreuzkorrelation der beiden Signale für eine feste Phasenverschiebung dar. Gleichspannungsanteile, Wechselspannungen anderer Frequenzen und damit Rauschen im Messsignal werden mit dieser Technik effizient gefiltert, was das Signal-Rausch-Verhältnis wesentlich verbessert.

Das Funktionsprinzip des LIVs ist in Abb. A.2 in einem vereinfachten Blockschema veranschaulicht.

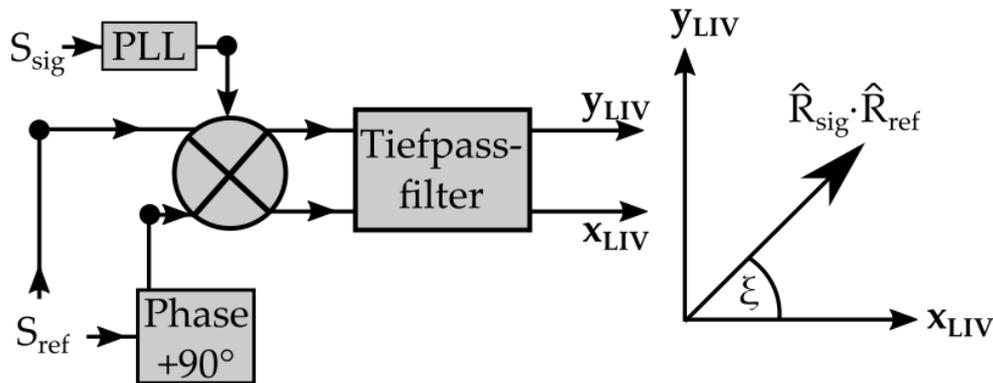


Abb. A.2.: Vereinfachtes Blockschema eines Lock-In-Verstärkers mit Veranschaulichung der Ausgangssignale x_{LIV} und y_{LIV} im Zeigerdiagramm. Erklärung siehe Text.

Im ersten Schritt wird das Referenzsignal S_{ref}

$$S_{ref} = \hat{R}_{ref} \sin(\omega_{ref}t) \quad (A.1)$$

mit der Kreisfrequenz $\omega_{ref} = 2\pi f_{ref}$ und der Amplitude \hat{R}_{ref} mit dem Messsignal

$$S_{sig} = \hat{R}_{sig} \cdot \sin(\omega_{sig}t + \zeta) \quad (A.2)$$

mit Hilfe eines phasensensitiven Detektors multipliziert. Das Messsignal ist um ζ zum Referenzsignal phasenverschoben¹, besitzt die Amplitude \hat{R}_{sig} sowie die Frequenz ω_{sig} . Die Multiplikation von Gl. A.1 und A.2 ergibt den Zwischenwert S_{LIV} :

$$\begin{aligned} S_{LIV} &= \hat{R}_{sig} \cdot \sin(\omega_{sig}t + \zeta) \times \hat{R}_{ref} \sin(\omega_{ref}t) \\ &= \frac{1}{2} \hat{R}_{ref} \cdot \hat{R}_{sig} \cos((\omega_{ref} - \omega_{sig})t + \zeta) - \\ &\quad \frac{1}{2} \hat{R}_{ref} \cdot \hat{R}_{sig} \cos((\omega_{ref} + \omega_{sig})t + \zeta). \end{aligned} \quad (A.3)$$

¹ Die Phasenverschiebung ζ ist das Resultat parasitärer Kapazitäten im experimentellen Aufbau.

Im zweiten Schritt integriert ein Tiefpass dieses Signal entsprechend der gewählten Integrationsgrenze (Zeitkonstante τ), so dass sich ein zeitlicher Mittelwert S_{LIV}^* von

$$S_{\text{LIV}}^* = \frac{1}{2} \hat{R}_{\text{ref}} \cdot \hat{R}_{\text{sig}} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} (\cos((\omega_{\text{ref}} - \omega_{\text{sig}})t + \zeta) - \cos((\omega_{\text{ref}} + \omega_{\text{sig}})t + \zeta)) dt \quad (\text{A.4})$$

ergibt. Für den Fall $\omega_{\text{sig}} = \omega_{\text{ref}}$ liefert die Integration einen Wert $\neq 0$ mit dem Ergebnis:

$$S_{\text{LIV}}^* = \frac{1}{2} \hat{R}_{\text{ref}} \cdot \hat{R}_{\text{sig}} \cos(\zeta) \quad \Rightarrow \quad x_{\text{LIV}} = \hat{R}_{\text{ref}} \cdot \hat{R}_{\text{sig}} \cos(\zeta). \quad (\text{A.5})$$

Das x_{LIV} -Signal wird am LIV ausgegeben. Für alle anderen Frequenzen $\omega_{\text{sig}} \neq \omega_{\text{ref}}$ und $\tau \rightarrow \infty$ ist $S_{\text{LIV}}^* = x_{\text{LIV}} = 0$. Die Integration in Gl. A.4 wirkt hier wie ein Bandpassfilter, dessen Passbreite $\Delta\omega = \omega_{\text{sig}} - \omega_{\text{ref}}$ durch die Integrationskonstante $\frac{2\pi}{\tau} = \Delta\omega$ bestimmt ist. Zusätzlich wird das Referenzsignal um 90° phasenverschoben und separat mit dem Messsignal multipliziert, so dass ein zweites Ausgangssignal

$$S_{\text{LIV},90^\circ}^* = \frac{1}{2} \hat{R}_{\text{ref}} \cdot \hat{R}_{\text{sig}} \sin(\zeta) \quad \Rightarrow \quad y_{\text{LIV}} = \hat{R}_{\text{ref}} \cdot \hat{R}_{\text{sig}} \sin(\zeta) \quad (\text{A.6})$$

berechnet wird. Aus x_{LIV} und y_{LIV} können mit

$$\hat{R}_{\text{sig}} = \frac{1}{\hat{R}_{\text{ref}}} \sqrt{x_{\text{LIV}}^2 + y_{\text{LIV}}^2} \quad \text{und} \quad \zeta = \arctan(y_{\text{LIV}}/x_{\text{LIV}}) \quad (\text{A.7})$$

Amplitude und Phase des Messsignals ermittelt werden. Die Phasenverschiebung ζ zwischen Referenz- und Messsignal kann über eine Phasenregelschleife (engl.: phase-locked loop - PLL) auf 0° angeglichen werden, was den großen Vorteil hat, dass die vollständige Information des Messsignals in x_{LIV} enthalten ist. In diesem Fall ist $y_{\text{LIV}} = 0$ und $x_{\text{LIV}} = \hat{R}_{\text{ref}} \cdot \hat{R}_{\text{sig}}$.

Mit dem LIV ist es auch möglich, höher harmonische Komponenten der angeregten Schwingung des Messsignals auszuwerten. Hierzu verdoppelt der Verstärker intern beim Multiplizieren der Signale die Frequenz des Referenzsignals auf $2\omega_{\text{ref}}$ und nutzt diese als Bezugsfrequenz.

A.3. Veranschaulichung des PFM-Messprinzips

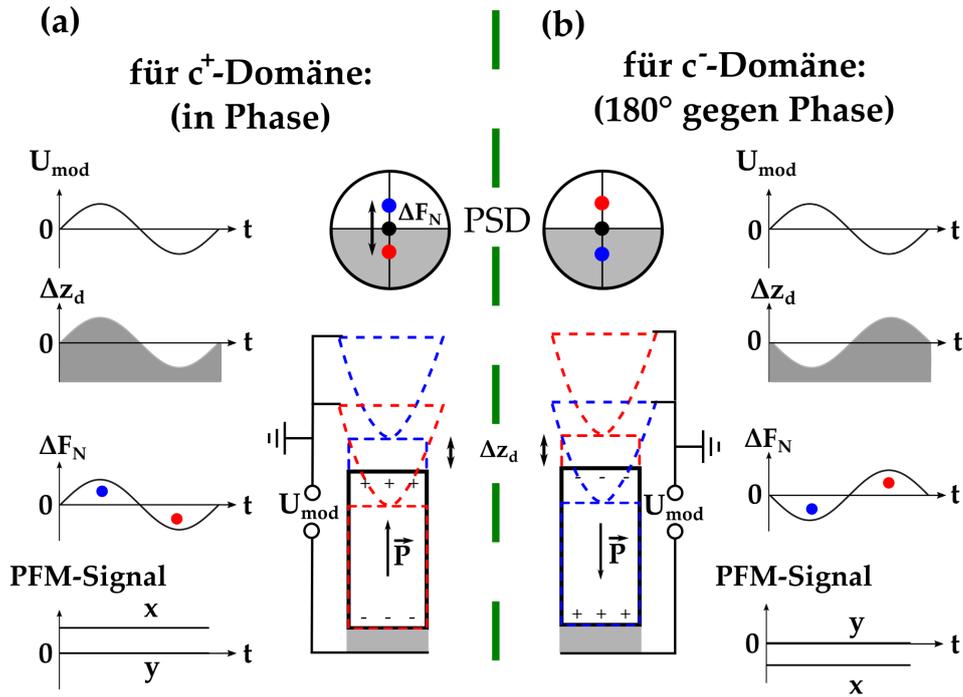


Abb. A.3.: Funktionsweise der PFM-Methodik am Beispiel einer c^+ - und c^- -Domäne mit jeweils senkrecht zur Oberfläche verlaufender Polarisationen \vec{P} . Im Fall $\vec{P} > 0$ (a) bzw. $\vec{P} < 0$ (b) sind bei positiver (blau markiert) bzw. negativer Polung der Spitze (rot markiert) die jeweiligen Höhenänderungen der Probe (Δz_d) aufgrund des inversen piezoelektrischen Effektes mit der Verschiebung der Spitze in z-Richtung und die daraus resultierende Positionsveränderung des Laserspots auf der Photodiode (ΔF_N) dargestellt. Die Graphen in (a) und (b) zeigen die jeweiligen zeitlichen Verläufe der Werte für die Höhenänderung Δz_d , die Kraftänderung ΔF_N und die PFM-Signale x_{LIV} und y_{LIV} ($\hat{=}$ Ausgangssignale des Lock-In-Verstärkers, wie sie im Anhang A.2 besprochen werden) bei einer auf die Probe bezogenen angelegten Wechselspannung U_{mod} .

Abb. A.3 (a) und (b) zeigen für die beiden Fälle einer c^+ - und c^- -Domäne mit den jeweils entgegengesetzten Polarisationsrichtungen \vec{P}_\uparrow bzw. \vec{P}_\downarrow die Momentaufnahmen der Höhenänderung Δz_d der Schicht für die in der positiven (blau markiert) sowie negativen Halbwelle (rot markiert) von U_{mod} befindlichen Spannung. Die daraus resultierende Positionsveränderung des Cantilevers wird mit der Verschiebung des Laserspots auf der PSD aufgezeichnet. Das F_N -Signal oszilliert folglich mit der Frequenz der angelegten Wechselspannung ($\Delta F_N(t) = \hat{F}_N \cdot \sin(\omega_{\text{mod}} \cdot t + \Phi)$). Der zeitliche Verlauf der jeweiligen Werte für Δz_d , ΔF_N und des PFM-Signales bei angelegter Wechselspannung U_{mod} sind in Abb. (a) und (b) graphisch dargestellt. Die Schwingung von Δz_d und ΔF_N befindet sich in Phase im Fall der c^+ -Domäne (Abb. (a)) bezüglich U_{mod} . Für eine c^- -Domäne (Abb. (b)) ist sie um 180° phasenverschoben.

A.4. Allgemeinere Betrachtungen zum dI/dU -Domänenkontrast

Im Folgenden sollen die Überlegungen von Kap. 4.5 zum Domänenkontrast in den dI/dU -Bildern vertieft werden. Zunächst wird untersucht, wie sich der Domänenkontrast verhält, wenn sich die in Kap. 4.29 betrachtete Verschiebung der dI/dU -Spektren der c^+ - und c^- -Domänen ändert.

Dies ist deshalb von Wichtigkeit, weil bei einer Änderung der Stärke der intrinsischen Polarisation die Verschiebung der dI/dU -Spektren durch Faktoren wie z. B. Temperatur, Störstellendichte oder auch durch den Misfit zum Substrat beeinflusst sein sollte. Beispielsweise würden sich die dI/dU -Spektren im Fall einer Verringerung der intrinsischen Polarisation annähern und schließlich im paraelektrischen Fall überlagern, so dass keine Kontrastdifferenz mehr vorhanden ist. Dieser verallgemeinerte spannungsabhängige Verlauf der Kontrastdifferenz $dI/dU_{\text{diff}} = dI/dU_{c^+} - dI/dU_{c^-}$ ist in Abb. A.4 (a) dargestellt.

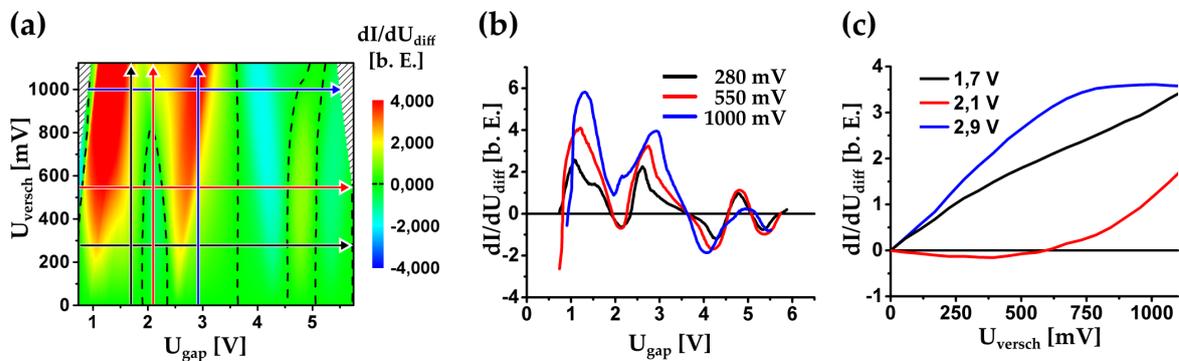


Abb. A.4.: (a) Darstellung der berechneten Domänenkontrastdifferenz U_{diff} in Abhängigkeit von der Tunnelspannung U_{gap} und dem Polarisationsunterschied zwischen einer c^+ - und c^- -Domäne U_{versch} für eine BTO-Schicht basierend auf den Spektren in Abb. 4.29 (a). (b) U_{diff} -Kurven in Abhängigkeit von U_{gap} entlang der Linien in (a) für drei U_{versch} . (c) U_{diff} -Kurven in Abhängigkeit von U_{versch} entlang der Linien in (a) für drei U_{gap} .

Die Farbskala ist so gewählt, dass Bereiche mit geringer Kontrastdifferenz grün erscheinen, wohingegen Bereiche mit positiven dI/dU_{diff} -Werten gelb bis rot und mit negativen dunkelgrün bis blau erscheinen. Die schwarz gestrichelte Linie kennzeichnet den Übergang zwischen positiven und negativen dI/dU_{diff} -Werten. Im Wesentlichen finden sich um 1,4 V und 2,7 V zwei Spannungsbereiche, die einen hohen Kontrastunterschied erzielen. Dieser steigt mit zunehmender Verschiebung der beiden dI/dU -Kurven weiter an. Für Tunnelspannungen um 2,1 V und 4,3 V sowie um 0,8 V ab einer Verschiebung von $U_{\text{versch}} = 0,4$ V ist ein invertierter Kontrast zu erkennen. Zur besseren Veranschaulichung ist in Abb. A.4 (b) dI/dU_{diff} in Abhängigkeit der Tunnelspannung für drei Verschiebungsspannungen dargestellt. Die rote Kurve zeigt die Kontrastdifferenz, die sich bei einer Verschiebung von 550 mV, also den in dieser Arbeit für BTO auf Pt beobachteten Wert, ergibt. Der maximale Kontrast bei dieser Verschiebung ist demnach mit Tunnelspannungen von 1,4 V und 2,7 V zu erzielen. Auf der anderen Seite ist ein maximal invertierter Kontrast mit Tunnelspannungen von 0,8 V und 2,1 V vorzufinden. Bei einer Verschiebung von 1 V (blaue Kurve) würde sich insgesamt eine größere Kontrastdifferenz, insbesondere für Spannungen um 1,2 V, einstellen. Des Weiteren

ist zu erkennen, dass die Spannungen, bei dem der maximale Kontrast zu erwarten ist, etwas verschoben sind. Für $U_{\text{versch}} = 0,25 \text{ V}$ (schwarze Kurve) würde wiederum eine insgesamt kleinere Kontrastdifferenz vorhanden sein. In Abb. A.4 (c) ist dI/dU_{diff} in Abhängigkeit von U_{versch} für drei feste Spannungen gezeigt. Für 1,8 V und 2,9 V ist eine stetige Kontrastabnahme erkennbar. Ab $U_{\text{versch}} = 550 \text{ mV}$ ist diese in beiden Fällen nahezu linear. Für $U_{\text{gap}} = 2,1 \text{ V}$ würde eine Invertierung des Kontrastes um $U_{\text{versch}} = 600 \text{ mV}$ eintreten. Die drei Beispiele zeigen, wie unterschiedlich das tatsächliche Kontrastverhalten in Abhängigkeit von der Spannung ausfallen kann.

Man könnte nun im Rahmen der bisherigen Überlegungen erwarten, dass sich z. B. mit zunehmender Temperatur und Annäherung an die Curie-Temperatur U_{versch} ändert, da sich auch die intrinsische Polarisierung ändern sollte. Die sich somit verändernde Kontrastdifferenz im dI/dU -Bild könnte in zukünftigen Experimente genutzt werden, um Details des Phasenübergangs genauer zu untersuchen.

A.5. BTO/Pt(001): Ergänzende STM-Experimente

A.5.1. Schreib-Abfrage-Experimente von ferroelektrischen Domänenstrukturen mittels STM zur Demonstration des Umpolens

Die Änderung der Polarisation eines Ferroelektrikums mit Hilfe eines äußeren elektrischen Feldes zeigt einen charakteristischen hysteresartigen Verlauf. Hier wird gezeigt, dass dies selbst für eine ultradünne 0,8 nm dicken BaTiO₃(001)-Schicht auf Pt(001) möglich ist. Hierbei wird sowohl das Schalten von einer c^- - zu einer c^+ -Domäne, als auch das Schreiben von einer c^+ - zu einer c^- -Domäne vorgestellt. In Abb. A.5 (a) und (b) ist die Vorgehensweise der zwei Schreibexperimenten schematisch dargestellt.

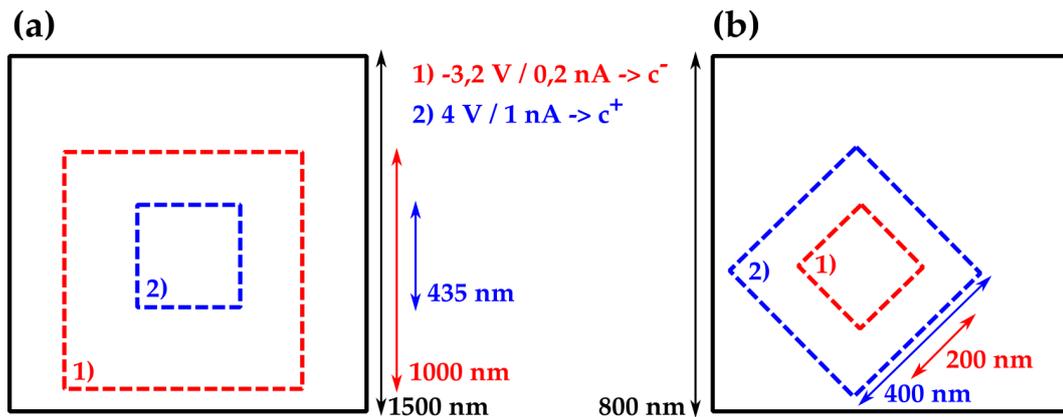


Abb. A.5.: Veranschaulichung des verwendeten Schemas zum großflächigen Schreiben und Abfragen ferroelektrischer Domänen mittels STM. Rot und blau gestrichelte Bereiche kennzeichnen die mit den jeweiligen STM-Parametern 1) und 2) geschriebenen c^- - (rot) und c^+ -Domänen (blau). Das schwarze äußere Quadrat kennzeichnet jeweils den mittels STM und STS abgefragten Bereich. (a) Umpolung von einer c^- -Domäne zu einer c^+ -Domäne und (b) die umgekehrte Vorgehensweise.

Im ersten Experiment (Abb. (a)) wird zuerst eine c^- -Domäne durch Scannen des rot gestrichelten Quadrates mit $-3,2\text{ V}$ und $0,2\text{ nA}$ geschrieben. Die hierbei entstehende elektrische Feldstärke im Oxid kann anhand des Modells aus Kapitel 4.4.1 zu $E_{\text{ber}} = -11,4\text{ kV/cm}$ abgeschätzt werden. Innerhalb dieses Bereiches wird anschließend durch Scannen des blau gestrichelten Quadrates mit 4 V und 1 nA ($E_{\text{Oxid}} = 22,2\text{ kV/cm}$) eine c^+ -Domäne gepolt. Im zweiten Experiment (Abb. (b)) wird zuerst eine c^+ -Domäne und danach eine c^- -Domäne hineingeschrieben. Hierbei werden die gleichen Schreibparameter wie im ersten Experiment verwendet. Die Tunnelparameter wurden auf der Grundlage der Analysen zum Schreibverhalten von ferroelektrischen Domänen mit dem STM, die in Kap. 4.4 ermittelt wurden, so gewählt, dass eine vollständige Polarisierung der Bereiche möglich sein sollte. Vier Punkte einer Hysterese werden mit diesen beiden Experimenten abgefahren. Dies wurde in der Zusammenfassung der Schreib-Abfrage-Experimente in Kap. 4.4.3 näher erläutert.

c^- zu c^+

In Abb. A.6 ist das Resultat des ersten Schreibexperimentes gemäß Abb. A.5 dargestellt.

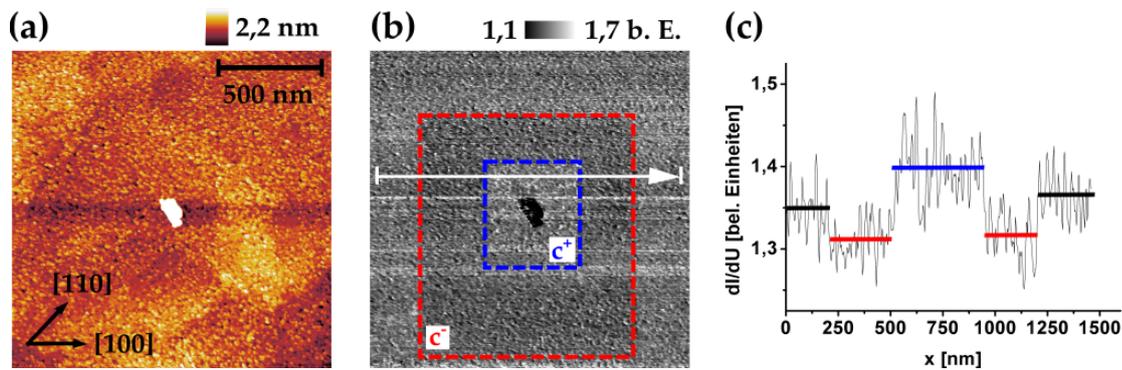


Abb. A.6.: 0,8 nm dicken BaTiO₃(001)-Schicht auf Pt(001). (a) STM-Topographie-Bild, mit (b) dazugehörigem dI/dU -Bild nach dem ersten Schreibexperiment ($3,2\text{ V}/25\text{ pA} \rightarrow$ entspricht $E_{\text{Oxid}} = 7,1\text{ kV/cm}$, $f_{\text{mod}} = 7,6\text{ kHz}$, $U_{\text{mod}} = 0,1\text{ V}_{\text{amp}}$). (c) dI/dU -Profillinie entlang des weißen Pfeiles von (b).

Das STM-Topographie-Bild ist mit dem gleichzeitig aufgenommenen dI/dU -Bild in Abb. A.5 zu erkennen. Die geschriebenen Domänen sind im dI/dU -Bild farblich umrandet. Der auffällige Bereich in der Mitte der Bilder ist das Resultat eines Spitzenabwurfes während des Schreibprozesses und befindet sich mit einer Höhe von 5 nm außerhalb der Grenzen der jeweiligen Farbskala. Aufgrund des großflächigen Scans sind Details der Topographie nur schwer zu erkennen. In höher aufgelöste Messungen (hier nicht gezeigt) kann jedoch die gleiche Schichtmorphologie wie bei der Probe aus Kap. 4.5.1 festgestellt werden. Die manipulierten Bereiche sind im STM-Bild bereits schwach zu erkennen. Im dazugehörigen dI/dU -Bild sind sie jedoch eindeutig unterscheidbar. Hier erscheint die c^- -Domäne deutlich dunkler als die c^+ -Domäne. Entlang der weißen Linie im dI/dU -Bild wurde zur deutlicheren Unterscheidung der Domänen eine gemittelte Profillinie (Breite der Mittelung entsprechend der eingezeichneten Breite am Pfeilende) aufgenommen, die in Abb. A.6 (c) dargestellt ist. Die hier eingezeichneten quer verlaufenden schwarzen, roten und blauen Linien sind jeweils die gemittelten dI/dU -Werte dieser Bereiche. Deutlich sind drei unterschiedliche Niveaus erkennbar. Der dI/dU -Wert der c^- -Domänen ist am kleinsten, wohingegen der Wert der c^+ -Domänen am größten ist. Interessanter Weise liegt der dI/dU -Wert des inhärenten ungeschriebenen Bereiches genau dazwischen. Dies deutet darauf hin, dass hier eine gemischte c^+/c^- -Domänenstruktur vorliegt. In Kap. 4.6.1 ist diese Struktur detailliert mit hochaufgelösten STM-Messungen dargestellt.

c^+ zu c^-

In A.7 ist das Resultat des zweiten Schreibexperimentes, das an der gleichen Probe durchgeführt wurde, dargestellt.

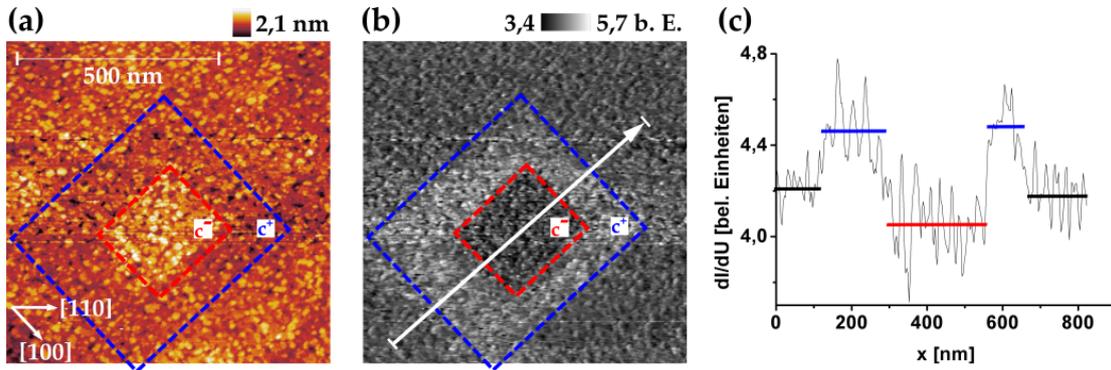


Abb. A.7.: (a) STM-Topographie-Bild mit (b) dazugehörigem dI/dU -Bild einer 0,8 nm dicken $BaTiO_3(001)$ -Schicht auf $Pt(001)$ nach dem zweiten Schreibexperiment ($3,2\text{ V}/25\text{ pA} \rightarrow$ entspricht $E_{\text{Oxid}} = 7,1\text{ kV/cm}$, $f_{\text{mod}} = 7,6\text{ Hz}$, $U_{\text{mod}} = 0,1\text{ V}_{\text{amp}}$). (c) dI/dU -Profillinie entlang des weißen Pfeiles von (b).

Die Abbildung ist ähnlich wie Abb. A.6 aufgebaut. Das STM-Topographie-Bild (Abb. (a)) ist mit dem dazugehörigen dI/dU -Bild (Abb. (b)) und einer dI/dU -Profillinie (Abb. (c)), die entlang des weißen Pfeiles von Abb. (b) verläuft, zu erkennen. Im dI/dU -Bild in Abb. A.7 (b) erscheint bei einer Tunnelspannung von 3,2 V die c^+ -Domäne wieder heller als die c^- -Domäne. In der dI/dU -Profillinie ist ebenfalls der Unterschied der dI/dU -Werte zwischen den unterschiedlichen Bereichen deutlich zu erkennen. Der dI/dU -Wert des inhärenten Bereiches liegt wieder zwischen den Werten der beiden geschriebenen Domänen.

Damit wurde gezeigt, dass das Schreiben von c^+ - und c^- -Domänen in die inhärente Domänenstruktur des ultradünnen BTO-Films mit dem STM möglich ist. Des Weiteren wurde auch das Umpolen dieser Bereiche mit dem STM demonstriert. Die Messungen ergaben den eindeutigen Nachweis zur Ferroelektrizität der ultradünnen Schichten. Aus den Messergebnissen lässt sich damit schlussfolgern, dass die ultradünnen Schichten tatsächlich ein ferroelektrisches Verhalten zeigen.

A.5.2. Schreiben und Abbilden von ferroelektrischen Domänen bei Temperaturen oberhalb $T_{C,F}$

Die im Kap. 4.3, Kap. 4.4 und Kap. 4.5 gezeigten Schreib- und Lese-Experimente wurden alle bei RT durchgeführt. Bei erhöhten Temperaturen war es schwieriger ferroelektrische Domänen aufgrund einer höheren Leitfähigkeit im BTO zu schreiben, insbesondere das Schreiben von c^+ -Domänen. Einerseits hat die höhere Leitfähigkeit eine Vergrößerung des Abstands z_0 zwischen Spitze und Probe im Vergleich zu RT bei gleichen Tunnelparametern zur Folge. Das führt zwar zu stabileren Tunnelbedingungen und erwies sich als vorteilhaft bei der Untersuchung der Domänenstruktur. Allerdings verringert sich dadurch auch das elektrische Feld im Oxid, da nach Gl. 4.6 (Seite 73) $E_{\text{Oxid}} \propto \frac{1}{\epsilon_{\text{Oxid}} \cdot z_0}$ ist. Andererseits ist auch eine Erhöhung der Permittivität mit höherer Leitfähigkeit zu erwarten, das zusätzlich nach Gl. 4.6 zu einer Verringerung von E_{Oxid} führt. Des Weiteren konnte beim Tunneln oberhalb RT mit einer erhöhten Tunnelspannung bzw. -einem erhöhten Tunnelstrom ein verstärkter Materialabwurf von der STM-Spitze auf die Probe festgestellt werden sowie strukturelle Änderungen der Oberflächenmorphologie, was Schreiben von Domänen beschwert. Dennoch war es möglich stabile c^- -Domänen zu schreiben, wie Abb. A.8 dokumentiert. Hier ist ein Schreib-Lese-Experiment bei 425 K oberhalb der T_C des BTO-Festkörpers dargestellt.

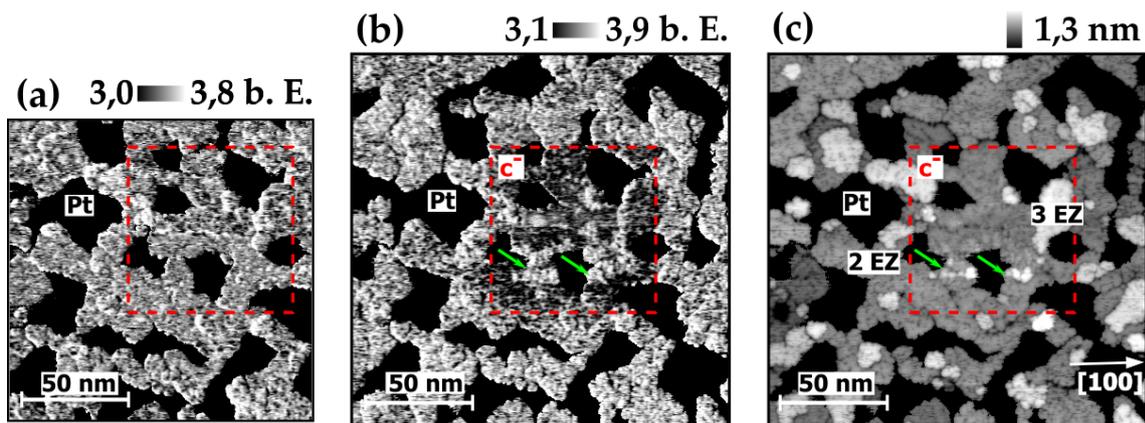


Abb. A.8.: Schreib-Lese-Experiment an einer 0,8 nm dicken BaTiO₃(001)-Schicht auf Pt(001) bei 425 K. (a) dI/dU -Bild vor dem Schreiben einer c^- -Domäne durch Scannen des rot-gestrichelt umrandeten Bereiches mit $-3,3 \text{ V}/50 \text{ pA}$. (b) dI/dU -Bild des gleichen Probenbereichs nach dem Schreibversuch und (c) mit dazugehörigem STM-Topographie-Bild. Messparameter: $2,8 \text{ V}/20 \text{ pA}$, 100 mV_{pp} , $7,3 \text{ kHz}$.

Abb. A.8 (a) zeigt das dI/dU -Bild vor dem Schreibexperiment und Abb. A.8 (b) das dI/dU -Bild des gleichen Probenbereichs danach. Zusätzlich ist das dazugehörige STM-Topographie-Bild in Abb. A.8 (c) zu abgebildet. Zur Vereinfachung der Bilder sind die freien Pt-Bereiche schwarz maskiert. Das STM-Bild zeigt 2 und 3 EZ hohe Bereiche. Das dI/dU -Bild in Abb. A.8 (a) lässt BaTiO₃ als einen einheitlichen hellen Kontrast dieser Bereiche erkennen. Die Nanodomänenstruktur konnte hier nicht vollständig aufgelöst werden, da der Scanbereich zu groß ist. Die Domänenstruktur ist nur andeutungsweise in der oben rechten Bildhälfte zu erkennen. Der rot-gestrichelt umrandete Bereich wurde durch Scannen mit $-3,3 \text{ V}$ und 50 pA zu einer c^- -Domäne geschrieben. Der zuvor in Abb. A.8 (a) einheitliche Kontrast hat sich in Abb. A.8

(b) geändert. Der umrandete Bereich ist nun im Vergleich zur Umgebung deutlich dunkler. Im STM-Topographie-Bild sind nahezu keine Veränderungen der Oberflächenmorphologie zu erkennen. Die grünen Pfeile markieren Bereiche, bei denen die Spitze Material abgeworfen hat. Diese sind auch im dI/dU -Bild zu erkennen und bewirken hier einen höheren dI/dU -Wert. Diese Bereiche wurden nicht vollständig zu einer c^- -Domäne polarisiert.

A.5.3. Nanodomänenstruktur im dI/dU -Bild bei unterschiedlichen Spannungen

In Abb. A.9 sind die bei unterschiedlich Tunnelspannungen gemessenen hochaufgelösten dI/dU -Bilder (440 K) von der bereits in Kap. 4.6.1 in Abb. 4.31 gezeigten Domänenstruktur dargestellt.

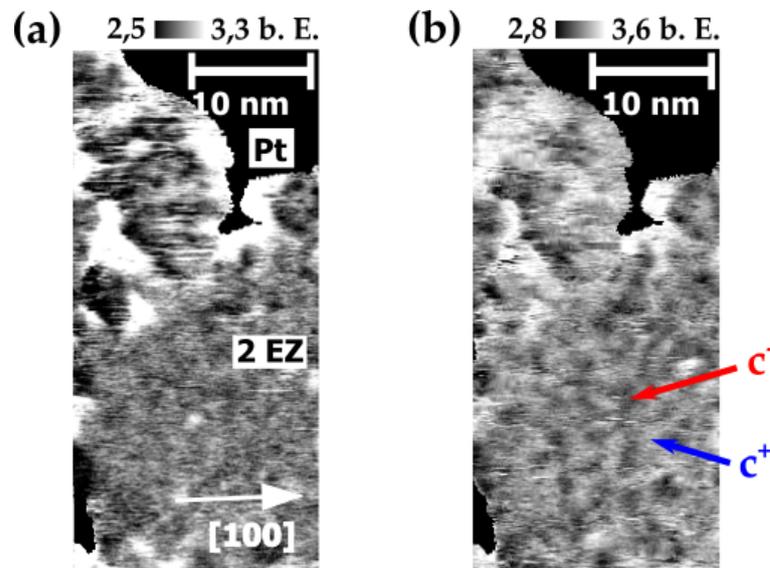


Abb. A.9.: Hochaufgelöste dI/dU -Bilder der gleichen Probenposition auf 0,8 nm dicker $\text{BaTiO}_3(001)$ -Schicht auf $\text{Pt}(001)$ (a) bei 2,5 V und (b) 1,8 V bei 440 K gemessen. Tunnelparameter: $I_{\text{tun}} = 50 \text{ pA}$, $U_{\text{mod}} = 100 \text{ mV}_{\text{P-P}}$, $f_{\text{mod}} = 7,2 \text{ kHz}$.

Mit 2,5 V ist in Abb. A.9 (a) eine Tunnelspannung gewählt, für die entsprechend der Analysen zum Domänenkontrast aus Kap. 4.5 zufolge keine großen Unterschiede zwischen den dI/dU -Werten für c^+ - und c^- -Domänen zu erwarten sind. In der Tat ist die Domänenstruktur hier kaum zu erkennen. Im Vergleich dazu zeigt das dI/dU -Bild, das an der gleichen Probenposition mit einer domänenempfindlichen Spannung von 1,8 V aufgenommen wurde (Abb. A.9 (b)), einen klaren Kontrast und macht die c^+/c^- -Domänenstruktur sichtbar.

A.5.4. Nanodomänenstruktur bei RT

In Abb. A.10 ist die RT-STM-Untersuchung der in Kap. 4.6.2 in Abb. 4.33 gezeigten Domänenstruktur nochmals über einen größeren Bereich dargestellt.

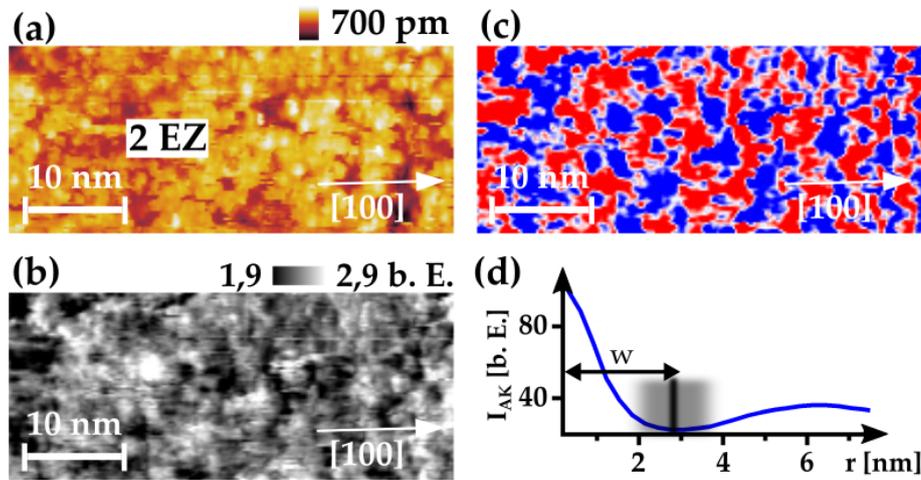


Abb. A.10.: (a) Hochaufgelöstes STM-Topographie-Bild ($1,8\text{ V}/50\text{ pA} \rightarrow$ entspricht $E_{\text{Oxid}} = 5,5\text{ kV/cm}$) und (b) dazugehöriges dI/dU -Bild ($100\text{ mV}_{\text{pp}}$, $7,3\text{ kHz}$) auf $1,0\text{ nm}$ dicken $\text{BaTiO}_3(001)$ -Film auf $\text{Pt}(001)$ gemessen bei RT. (c) dI/dU -Bild aus (b) mit blau-roter-Farbkodierung wie in Abb. 4.31 zur Visualisierung der c^+/c^- -Nanodomänenstruktur. (d) Über azimuthalen Winkel gemittelt Intensitätsprofil I_{AK} der 2D-Autokorrelationsfunktion des dI/dU -Bildes (b) entsprechend der Vorgehensweise aus Abb. 4.32.

Das STM-Topographiebild (Abb. A.10 (a)) zeigt eine 2 EZ hohe BTO-Terrasse. Das dazugehörige dI/dU -Bild ist in Abb. A.10 (b) wiedergegeben. Der Kontrast der c^+/c^- -Domänenstruktur ist mit der blau-roten-Farbkodierung hervorgehoben (Abb. A.10 (c)). Die mittlere Domänenbreite w wird anhand der zweidimensionalen Autokorrelationsfunktionsanalyse (Abb. A.10 (d)) auf $(2,8 \pm 0,8)\text{ nm}$ bestimmt. Die mittlere Domänenfläche w^2 beträgt demnach $(7,8 \pm 4,5)\text{ nm}^2$.

A.5.5. Nanodomänenstruktur im STM-Topographiebild bei RT

In Abb. A.10 sind die STM-Bilder einer 1,6 nm dicken BaTiO₃(001)-Schicht auf Pt(001) zur Veranschaulichung des in Kap. 4.6.4 angesprochenen spannungsabhängigen Domänenkontrastes im STM-Topographiebild dargestellt. Die grünen Kreise markieren jeweils gleiche Probenpositionen. Das mit einer domänenempfindlichen Spannung von $-0,2\text{ V}$ gemessene STM-Bild (Abb. A.10 (a)) lässt die c^+/c^- -Nanodomänenstruktur erkennen. Nach Gl. 2.7 auf Seite 17 tragen alle Zustände bis zur Energie eU_{gap} zum Tunnelstrom bei. Für kleine Spannungen ist STM daher besonders empfindlich auf lokal unterschiedliche Tunnelbedingungen, wie sie aufgrund der zueinander verschobenen Zustandsdichten zwischen c^+ - und c^- -Domänen vorliegen. Demgegenüber zeigt das STM-Bild in Abb. A.10 (b), das bei einer Spannung von $3,2\text{ V}$, also oberhalb der Leitungsbandkante aufgenommen wurde, die Topographie der BTO-Oberfläche. Man erkennt einen nahezu geschlossenen Oxidfilm. Hier tragen über einen größeren Energiebereich die Zustände zum Tunnelstrom bei, so dass im Mittel der Tunnelstrom auf c^+ - und c^- -Domänen annähernd gleich ist und kein sichtbarer Domänenkontrast vorliegt.

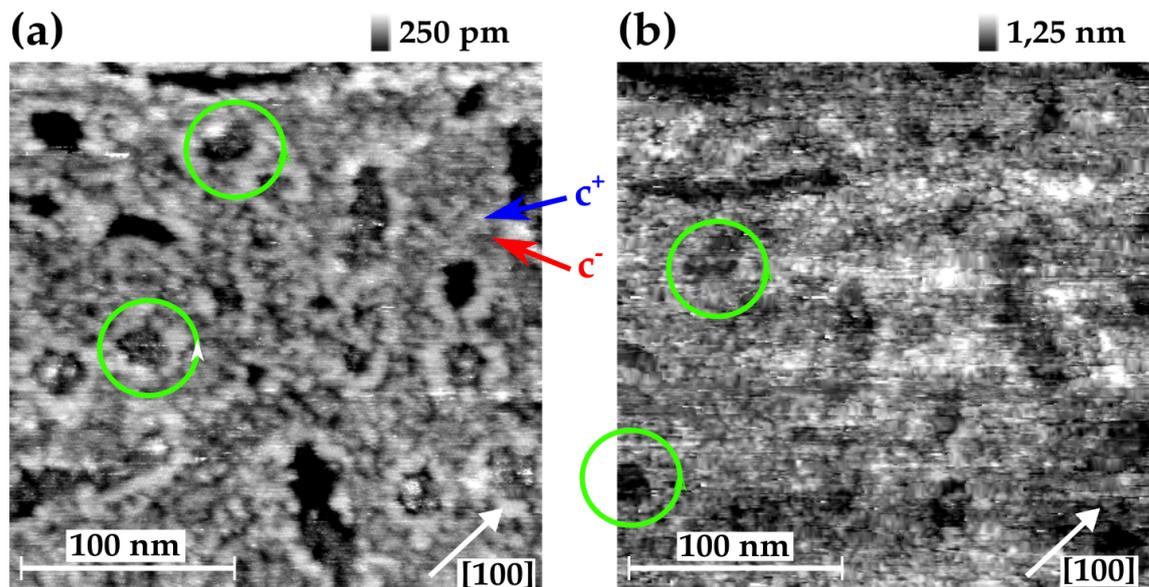


Abb. A.11.: STM-Topographie-Bilder der gleichen Probenposition auf 1,6 nm dicker BaTiO₃(001)-Schicht auf Pt(001) bei (a) $-0,2\text{ V}$ und (b) $3,2\text{ V}$ bei RT aufgenommen ($I_{\text{tun}} = 70\text{ pA}$). Grüne Kreise markieren gleiche Probenpositionen.

Literatur

- [1] M. E. Lines und A. M. Glass: „Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials“, Oxford University Press, 1977 (siehe S. 1, 10).
- [2] G. H. Haertling: „Ferroelectric ceramics: History and technology“, *Journal of the American Ceramic Society*, 82(4), 1999, S. 797–818 (siehe S. 1).
- [3] D. D. Fong, G. B. Stephenson, S. K. Streiffer, J. A. Eastman, O. Auciello, P. H. Fuoss und C. Thompson: „Ferroelectricity in ultrathin perovskite films“, *Science*, 304(5677), 2004, S. 1650–1653 (siehe S. 1).
- [4] D. G. Schlom, L.-Q. Chen, X. Pan, A. Schmehl und M. A. Zurbuchen: „A thin film approach to engineering functionality into oxides“, *Journal of the American Ceramic Society*, 91(8), 2008, S. 2429–2454 (siehe S. 1).
- [5] J. F. Scott: „Applications of modern ferroelectrics“, *Science*, 315(5814), 2007, S. 954–959 (siehe S. 1).
- [6] M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. E. Barthelemy und A. Fert: „Tunnel junctions with multiferroic barriers“, *Nature Materials*, 6(4), 2007, S. 296–302 (siehe S. 1).
- [7] E. Y. Tsymlal, A. Gruverman, V. Garcia, M. Bibes und A. Barthelemy: „Ferroelectric and multiferroic tunnel junctions“, *Mrs Bulletin*, 37(2), 2012, S. 138–143 (siehe S. 1, 63).
- [8] H. Bea, M. Gajek, M. Bibes und A. Barthelemy: „Spintronics with multiferroics“, *Journal of Physics-condensed Matter*, 20(43), 2008, S. 434221 (siehe S. 1).
- [9] R. Ramesh und N. A. Spaldin: „Multiferroics: Progress and prospects in thin films“, *Nat Mater*, 6(1), 2007, S. 21–29 (siehe S. 1).
- [10] M. Dawber, K. M. Rabe und J. F. Scott: „Physics of thin-film ferroelectric oxides“, *Reviews of Modern Physics*, 77(4), 2005, S. 1083–1130 (siehe S. 1).
- [11] G. Catalan, J. Seidel, R. Ramesh und J. F. Scott: „Domain wall nanoelectronics“, *Reviews of Modern Physics*, 84(1), 2012, S. 119–156 (siehe S. 1, 11, 104, 105).
- [12] H. Kohlstedt, N. A. Pertsev und R. Waser: „Size effects on polarization in epitaxial ferroelectric films and the concept of ferroelectric tunnel junctions including first results“, *Symposium C – Ferroelectric Thin Films X*, Bd. 688, MRS Proceedings, 2001, C6.5.1 (12 pages) (siehe S. 2).
- [13] D. A. Tenne u. a.: „Probing nanoscale ferroelectricity by ultraviolet Raman spectroscopy“, *Science*, 313(5793), 2006, S. 1614–1616 (siehe S. 2).
- [14] N. A. Spaldin: „Fundamental size limits in ferroelectricity“, *Science*, 304(5677), 2004, S. 1606–1607 (siehe S. 2).
- [15] K. J. Choi, M. Biegalski, Y. L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y. B. Chen, X. Q. Pan, V. Gopalan, L. Q. Chen, D. G. Schlom und C. B. Eom: „Enhancement of ferroelectricity in strained BaTiO₃ thin films“, *Science*, 306(5698), 2004, S. 1005–1009 (siehe S. 2, 97).
- [16] M. Stengel, D. Vanderbilt und N. A. Spaldin: „Enhancement of ferroelectricity at metal-oxide interfaces“, *Nature Materials*, 8(5), 2009, S. 392–397 (siehe S. 2, 56, 97).

- [17] H. Lu, X. Liu, J. D. Burton, C. W. Bark, Y. Wang, Y. Zhang, D. J. Kim, A. Stamm, P. Lukashev, D. A. Felker, C. M. Folkman, P. Gao, M. S. Rzchowski, X. Q. Pan, C. B. Eom, E. Y. Tsybal und A. Gruverman: „Enhancement of ferroelectric polarization stability by interface engineering“, *Advanced Materials*, 24(9), 2012, S. 1209–1216 (siehe S. 2).
- [18] C. Kittel: „Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles“, *Physical Review*, 70(11-1), 1946, S. 965–971 (siehe S. 2).
- [19] E. Soergel: „Piezoresponse force microscopy (PFM)“, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(46), 2011, S. 464003 (siehe S. 2, 27, 29).
- [20] Y. L. Li und L. Q. Chen: „Temperature-strain phase diagram for BaTiO₃ thin films“, *Applied Physics Letters*, 88(7), 2006, S. 072905 (siehe S. 3, 97, 99, 103, 107, 108).
- [21] J. Valasek: „Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt“, *Physical Review*, 17(4), 1921, S. 475–481 (siehe S. 6).
- [22] A. von Hippel, R. G. Breckenridge, F. G. Chesley und L. Tisza: „High dielectric constant ceramics“, *Industrial and Engineering Chemistry*, 38(11), 1946, S. 1097–1109 (siehe S. 8).
- [23] M. A. Islam, J. M. Rondinelli und J. E. Spanier: „Normal mode determination of perovskite crystal structures with octahedral rotations: Theory and applications“, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(17), 2013, S. 175902 (siehe S. 8).
- [24] W. J. Merz: „The electric and optical behavior of BaTiO₃ single-domain crystals“, *Physical Review*, 76(8), 1949, S. 1221–1225 (siehe S. 8, 9).
- [25] H. F. Kay und P. Vousden: „Symmetry changes in barium titanate at low temperatures and their relation to its ferroelectric properties“, *Philosophical Magazine*, 40(309), 1949, S. 1019–1040 (siehe S. 9).
- [26] H. F. Kay, H. J. Wellard und P. Vousden: „Atomic positions and optical properties of barium titanate“, *Nature*, 163(4147), 1949, S. 636–637 (siehe S. 9).
- [27] G. H. Kwei, A. C. Lawson, S. J. L. Billinge und S. W. Cheong: „Structures of the ferroelectric phases of barium titanate“, *Journal of Physical Chemistry*, 97(10), 1993, S. 2368–2377 (siehe S. 9).
- [28] V. Ginzburg und L. Landau: „Domain wall orientations in ferroelastics and ferroelectrics“, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 20, 1950, S. 1064 (siehe S. 9).
- [29] A. F. Devonshire: „Theory of ferroelectrics“, *Advances In Physics*, 3(10), 1954, S. 85–130 (siehe S. 10).
- [30] G. Jaeger: „The ehrenfest classification of phase transitions: Introduction and evolution“, *Archive for History of Exact Sciences*, 53(1), 1998, S. 51–81 (siehe S. 10).
- [31] M. Christl: „Abbildung ferroelektrischer Domänenstrukturen von BaTiO₃(001)- und BaTiO₃(111)-Einkristall-Oberflächen mittels Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie“, Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2010 (siehe S. 10, 11, 36, 38, 48).
- [32] A. Bussmann-Holder, H. Beige und G. Voelkel: „Precursor effects, broken local symmetry, and coexistence of order-disorder and displacive dynamics in perovskite ferroelectrics“, *Physical Review B*, 79(18), 2009, S. 184111 (siehe S. 10).
- [33] J.-H. Ko, S. Kojima, T.-Y. Koo, J. H. Jung, C. J. Won und N. J. Hur: „Elastic softening and central peaks in BaTiO₃ single crystals above the cubic-tetragonal phase-transition temperature“, *Applied Physics Letters*, 93(10), 2008, S. 102905 (siehe S. 10).
- [34] A. Höfer, M. Fechner, K. Duncker, M. Hölzer, I. Mertig und W. Widdra: „Persistence of surface domain structures for a bulk ferroelectric above T_C“, *Physical Review Letters*, 108, 8 2012, S. 087602 (siehe S. 11, 106).

- [35] R. E. Cohen und H. Krakauer: „Lattice dynamics and origin of ferroelectricity in BaTiO₃: Linearized-augmented-plane-wave total-energy calculations“, *Physical Review B*, 42(10), 1990, S. 6416–6423 (siehe S. 11).
- [36] R. E. Cohen: „Origin of ferroelectricity in perovskite oxides“, *Nature*, 358(6382), 1992, S. 136–138 (siehe S. 11).
- [37] M. Alexe und A. Gruverman: „Nanoscale Characterisation of Ferroelectric Materials : Scanning Probe Microscopy Approach“, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004 (siehe S. 11, 29, 62).
- [38] Y. L. Li, S. Y. Hu, Z. K. Liu und L. Q. Chen: „Phase-field model of domain structures in ferroelectric thin films“, *Applied Physics Letters*, 78(24), 2001, S. 3878–3880 (siehe S. 11, 97).
- [39] C. Kittel: „Einführung in die Festkörperphysik“, R. Oldenbourg Verlag, München, Wien, 2005 (siehe S. 11, 102).
- [40] B. Meyer und D. Vanderbilt: „Ab initio study of ferroelectric domain walls in PbTiO₃“, *Physical Review B*, 65(10), 2002, S. 104111 (siehe S. 11, 61).
- [41] J. Padilla und D. Vanderbilt: „Ab initio study of BaTiO₃ surfaces“, *Physical Review B*, 56(3), 1997, S. 1625–1631 (siehe S. 11).
- [42] R. I. Eglitis und D. Vanderbilt: „Ab initio calculations of BaTiO₃ and PbTiO₃ (001) and (011) surface structures“, *Physical Review B*, 76(15), 2007, S. 155439 (siehe S. 12).
- [43] M. Fechner, S. Ostanin und I. Mertig: „Effect of the surface polarization in polar perovskites studied from first principles“, *Physical Review B*, 77(9), 2008, S. 094112 (siehe S. 12, 96).
- [44] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rerat, A. H. Rashek, N. Illes und B. Bouhafs: „First-principle calculations of structural, electronic and optical properties of BaTiO₃ and BaZrO₃ under hydrostatic pressure“, *Solid State Communications*, 136(2), 2005, S. 120–125 (siehe S. 12).
- [45] S. Piskunov, E. A. Kotomin, E. Heifets, J. Maier, R. I. Eglitis und G. Borstel: „Hybrid DFT calculations of the atomic and electronic structure for ABO₃ perovskite (001) surfaces“, *Surface Science*, 575(1-2), 2005, S. 75–88 (siehe S. 13).
- [46] S. H. Wemple: „Polarization fluctuations and optical-absorption edge in BaTiO₃“, *Physical Review B*, 2(7), 1970, S. 2679–& (siehe S. 13).
- [47] C. Wang, H. Daimon, T. Onodera, T. Koda und S. Sun: „A general approach to the size- and shape-controlled synthesis of platinum nanoparticles and their catalytic reduction of oxygen“, *Angewandte Chemie International Edition*, 47(19), 2008, S. 3588–3591 (siehe S. 13).
- [48] N. J. Wheate, S. Walker, G. E. Craig und R. Oun: „The status of platinum anticancer drugs in the clinic and in clinical trials“, *Dalton Transactions*, 39, 35 2010, S. 8113–8127 (siehe S. 13).
- [49] D. R. Lide: „Handbook of Chemistry and Physics“, Bd. 85th edition, CRC Press, 2004 (siehe S. 13, 39, 103).
- [50] S. Förster, M. Huth, K.-M. Schindler und W. Widdra: „Epitaxial BaTiO₃(100) films on Pt(100): A low-energy electron diffraction, scanning tunneling microscopy, and x-ray photoelectron spectroscopy study“, *Journal of Chemical Physics*, 135(10), 2011, S. 104701 (siehe S. 13, 52).

- [51] H. L. Meyerheim, A. Ernst, K. Mohseni, I. V. Maznichenko, J. Henk, S. Ostanin, N. Jedrecy, F. Klimenta, J. Zegenhagen, C. Schlueter, I. Mertig und J. Kirschner: „Tuning the structure of ultrathin BaTiO₃ films on Me(001) (Me = Fe, Pd, Pt) surfaces“, *Physical Review Letters*, 111(10), 2013, S. 105501 (siehe S. 14, 52, 93).
- [52] P. Heilmann, K. Heinz und K. Müller: „Superstructures of the clean Pt(100) and Ir(100) surfaces“, *Surface Science*, 83(2), 1979, S. 487–497 (siehe S. 14).
- [53] M. A. Vanhove, R. J. Koestner, P. C. Stair, J. P. Bibérian, L. L. Kesmodel, I. Bartoš und G. A. Somorjai: „The surface reconstructions of the (100) crystal faces of iridium, platinum and gold .1. Experimental-observations and possible structural models“, *Surface Science*, 103(1), 1981, S. 189–217 (siehe S. 14).
- [54] D. Fedak und N. Gjostein: „On the anomalous surface structures of gold“, *Surface Science*, 8(1), 1967, S. 77–97 (siehe S. 14).
- [55] R. Hammer, A. Sander, S. Förster, M. Kiel, K. Meinel und W. Widdra: „Surface reconstruction of Au(001): High-resolution real-space and reciprocal-space inspection“, *Physical Review B*, 90(3), 2014, S. 035446 (siehe S. 14).
- [56] R. Hammer, K. Meinel, O. Krahn und W. Widdra: „Surface reconstruction of Pt(001) quantitatively revisited“, *Physical Review B*, 94(19), 2016, S. 195406 (siehe S. 14, 54).
- [57] S. Förster und W. Widdra: „Ultrathin perovskites: From bulk structures to new interface concepts“, *Oxide materials at the two-dimensional limit*, hrsg. von P. F. Netzer und A. Fortunelli, Cham: Springer International Publishing, 2016, S. 361–380 (siehe S. 14).
- [58] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel: „Surface studies by scanning tunneling microscopy“, *Physical Review Letters*, 49(1), 1982, S. 57–61 (siehe S. 15).
- [59] W. Nolting: „Grundkurs Theoretische Physik 5/1, Quantenmechanik - Grundlagen“, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004 (siehe S. 15).
- [60] C. Hamann und M. Hietschold: „Raster-Tunnel-Mikroskopie“, Akademie Verlag, Berlin, 1991 (siehe S. 16, 17).
- [61] R. J. Hamers: „Atomic-resolution surface spectroscopy with the scanning tunneling microscope“, *Annual Review of Physical Chemistry*, 40, 1989, S. 531–559 (siehe S. 17).
- [62] K. H. Gundlach: „Zur Berechnung des Tunnelstroms durch eine trapezformige Potentialstufe“, *Solid-State Electronics*, 9(10), 1966, S. 949–& (siehe S. 17).
- [63] S. Großer: „Raster-Tunnel-Spektroskopie mit LockIn-Technik auf Ag(001) und dünnen CoO-Filmen auf Ag(001)“, Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1979 (siehe S. 17, 19).
- [64] C. Bai: „Scanning Tunneling Microscopy and Its Applications“, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003 (siehe S. 17).
- [65] R. M. Feenstra, J. Y. Lee, M. H. Kang, G. Meyer und K. H. Rieder: „Band gap of the Ge(111)c(2x8) surface by scanning tunneling spectroscopy“, *Physical Review B*, 73(3), 2006, S. 035310 (siehe S. 19).
- [66] E. Louis, F. Flores und P. M. Echenique: „Theory of scanning tunneling spectroscopy“, *Radiation Effects and Defects in Solids*, 109(1-4), 1989, S. 309–323 (siehe S. 19).
- [67] D. Haude: „Rastertunnelspektroskopie auf der InAs(110)-Oberfläche: Untersuchungen an drei-, zwei- und nulldimensionalen Elektronensystemen im Magnetfeld“, Doktorarbeit, Universität Hamburg, 2001 (siehe S. 19).
- [68] C. J. Chen: „Introduction to Scanning Tunneling Microscopy“, Oxford University Press, 1993 (siehe S. 19).

- [69] G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber: „Atomic force microscope“, *Physical Review Letters*, 56(9), 1986, S. 930–933 (siehe S. 21, 22).
- [70] Y. Martin und H. K. Wickramasinghe: „Magnetic imaging by “force microscopy” with 1000 Å resolution“, *Applied Physics Letters*, 50(20), 1987, S. 1455–1457 (siehe S. 21).
- [71] A. Gruverman, O. Auciello und H. Tokumoto: „Scanning force microscopy for the study of domain structure in ferroelectric thin films“, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 14(2), 1996, S. 602–605 (siehe S. 21).
- [72] C. Harnagea, A. Pignolet, M. Alexe, K. M. Satyalakshmi, D. Hesse und U. Gosele: „Nanoscale switching and domain structure of ferroelectric BaBi₄Ti₄O₁₅ thin films“, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-letters*, 38(11A), 1999, S. L1255–L1257 (siehe S. 21).
- [73] S. Hunklinger: „Festkörperphysik“, Oldenbourg Verlag, 2007 (siehe S. 21, 22).
- [74] E. Soergel: „Untersuchung von Oberflächenladungen auf photorefraktiven Kristallen mit dem Rasterkraftmikroskop“, Herbert Utz Verlag, 1998 (siehe S. 22).
- [75] Y. Martin, C. C. Williams und H. K. Wickramasinghe: „Atomic force microscope force mapping and profiling on a sub 100-Å scale“, *Journal of Applied Physics*, 61(10), 1987, S. 4723–4729 (siehe S. 22).
- [76] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne und D. Rugar: „Frequency-modulation detection using high-q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity“, *Journal of Applied Physics*, 69(2), 1991, S. 668–673 (siehe S. 22).
- [77] F. J. Giessibl und B. M. Traftas: „Piezoresistive cantilevers utilized for scanning tunneling and scanning force microscope in ultrahigh vacuum“, *Review of Scientific Instruments*, 65(6), 1994, S. 1923–1929 (siehe S. 22).
- [78] F. J. Giessibl: „High-speed force sensor for force microscopy and profilometry utilizing a quartz tuning fork“, *Applied Physics Letters*, 73(26), 1998, S. 3956–3958 (siehe S. 22).
- [79] T. Goddenheinrich, H. Lemke, U. Hartmann und C. Heiden: „Force microscope with capacitive displacement detection“, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 8(1), 1990, S. 383–387 (siehe S. 22).
- [80] Omicron: „The VT Beam Deflection AFM User’s Guide“, Version 1.0, 2000 (siehe S. 23, 24, 40).
- [81] C. D. Frisbie, L. F. Rozsnyai, A. Noy, M. S. Wrighton und C. M. Lieber: „Functional group imaging by chemical force microscopy“, *Science*, 265(5181), 1994, S. 2071–2074 (siehe S. 23).
- [82] B. Cappella und G. Dietler: „Force-distance curves by atomic force microscopy“, *Surface Science Reports*, 34(1-3), 1999, S. 1–104 (siehe S. 24).
- [83] P. Günther und K. Dransfeld: „Local poling of ferroelectric polymers by scanning force microscopy“, *Applied Physics Letters*, 61(9), 1992, S. 1137–1139 (siehe S. 26).
- [84] S. V. Kalinin und A. Gruverman: „Scanning Probe Microscopy: Electrical and Electromechanical Phenomena at the Nanoscale“, Springer-Verlag New York, 2007 (siehe S. 26).
- [85] N. Balke, I. Bdikin, S. V. Kalinin und A. L. Kholkin: „Electromechanical imaging and spectroscopy of ferroelectric and piezoelectric materials: State of the art and prospects for the future“, *Journal of the American Ceramic Society*, 92(8), 2009, S. 1629–1647 (siehe S. 26).

- [86] J. Li, S. Kalinin und A. Kholkin: „Preface to special topic: Selected papers from the piezoresponse force microscopy workshop series: Part of the joint ISAF-ECAPD-PFM 2012 conference“, *Journal of Applied Physics*, 113(18), 2013, S. 187101 (siehe S. 26).
- [87] M. Zgonik, P. Bernasconi, M. Duelli, R. Schlessler, P. Günter, M. H. Garrett, D. Rytz, Y. Zhu und X. Wu: „Dielectric, elastic, piezoelectric, electrooptic, and elasto-optic tensors of BaTiO₃ crystals“, *Physical Review B*, 50(9), 1994, S. 5941–5949 (siehe S. 27, 72).
- [88] T. Jungk, A. Hoffmann und E. Soergel: „Influence of the inhomogeneous field at the tip on quantitative piezoresponse force microscopy“, *Applied Physics A-materials Science & Processing*, 86(3), 2007, S. 353–355 (siehe S. 29).
- [89] T. Jungk, A. Hoffmann und E. Soergel: „Quantitative analysis of ferroelectric domain imaging with piezoresponse force microscopy“, *Applied Physics Letters*, 89(16), 2006, S. 163507 (siehe S. 29, 60).
- [90] C. Harnagea, M. Alexe, D. Hesse und A. Pignolet: „Contact resonances in voltage-modulated force microscopy“, *Applied Physics Letters*, 83(2), 2003, S. 338–340 (siehe S. 29, 58).
- [91] F. Jona, J. A. Strozier und W. S. Yang: „Low-energy electron-diffraction for surface structure analysis“, *Reports on Progress in Physics*, 45(5), 1982, S. 527–585 (siehe S. 30).
- [92] G. P. Thomson und A. Reid: „Diffraction of cathode rays by a thin film“, *Nature*, 119, 1927, S. 890 (siehe S. 30).
- [93] C. Davisson und L. H. Germer: „Diffraction of electrons by a crystal of nickel“, *Physical Review*, 30, 6 1927, S. 705–740 (siehe S. 30).
- [94] M. Henzler und W. Göpel: „Oberflächenphysik des Festkörpers“, Teubner, Stuttgart, 1994 (siehe S. 30, 32).
- [95] W. Demtröder: „Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper“, Springer Spektrum, 2005 (siehe S. 30).
- [96] M. P. Seah und W. A. Dench: „Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids“, *Surface and Interface Analysis*, 1(1), 1979, S. 2–11 (siehe S. 30).
- [97] K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov und M. Katayama: „Surface Science - An Introduction“, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003 (siehe S. 30).
- [98] L. Meitner: „Über die Entstehung der β -Strahl-Spektren radioaktiver Substanzen“, *Zeitschrift für Physik*, 9(1), 1922, S. 131–144 (siehe S. 32).
- [99] P. Auger: „Sur l’effet photoélectrique composé“, *Journal de Physique et Le Radium*, (6), 1925 (siehe S. 32).
- [100] O. H. Duparc: „Pierre Auger – Lise Meitner: Comparative contributions to the Auger effect“, *Journal of Materials Research*, 100(9), 2009, S. 1162–1166 (siehe S. 32).
- [101] L. E. Davis, N. C. Macdonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach und R. E. Weber: „Handbook of Auger Electron Spectroscopy“, Physical Electronics Industries, 1976 (siehe S. 32).
- [102] A. Zangwill: „Physics at Surfaces“, Cambridge University Press, 1988 (siehe S. 32).
- [103] J. W. Niemantsverdriet: „Spectroscopy in Catalysis“, John Wiley & Sons, 2000 (siehe S. 33).
- [104] B. Bochmann: „Untersuchung des Wachstums, der strukturellen und der elektronischen Eigenschaften von ultradünnen Manganoxidfilmen auf Pt(111) mittels Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie sowie Beugung niederenergetischer Elektronen“, Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2010 (siehe S. 38).

- [105] B. Schreck: „Software-basierte Analyse von aperiodischen Oberflächenstrukturen“, Masterarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2015 (siehe S. 39).
- [106] Omicron: „SCALA Electronic Technical Reference Manual. Version 1.5“, Omicron Nanotechnology GmbH, 2001 (siehe S. 39).
- [107] AsylumResearch: „MFP-3D Infinity, 6-2015“, 2015 (siehe S. 42).
- [108] M. Huth: *JSTML*, 2009 (siehe S. 44).
- [109] P. Nečas und P. Klapetek: *Gwyddion Version 3.1*, 2014 (siehe S. 44).
- [110] S. Förster: „Wachstum und Struktur ultradünner, epitaktischer BaTiO₃-Schichten auf Platin-Substraten“, Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2011 (siehe S. 45, 52).
- [111] H. Beyer: „Wachstum und ferroelektrische Domänenstruktur ultradünner BaTiO₃-Schichten auf Pt(100)“, Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2011 (siehe S. 45, 67).
- [112] A. Trützscher: „Strukturelle und lokale piezoelektrische Charakterisierung von magnetrongesputterten BaTiO₃-Schichten auf Pt“, Masterarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2012 (siehe S. 45).
- [113] I. Sebastian: „Rastertunnelmikroskopie zur Keimbildung und zum Wachstum dünner CoO-Schichten auf Ag(100) und Au(111)“, Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2000 (siehe S. 45).
- [114] AsylumResearch: „MFP-3D Stand Alone, 5-2012“, 2012 (siehe S. 47).
- [115] B. J. Rodriguez, C. Callahan, S. V. Kalinin und R. Proksch: „Dual-frequency resonance-tracking atomic force microscopy“, *Nanotechnology*, 18(47), 2007, S. 475504 (siehe S. 47).
- [116] A. Gannepalli, D. G. Yablon, A. H. Tsou und R. Proksch: „Mapping nanoscale elasticity and dissipation using dual frequency contact resonance AFM“, *Nanotechnology*, 22(35), 2011, S. 355705 (siehe S. 47).
- [117] Y. Nakamura, Y. Mera und K. Maeda: „A reproducible method to fabricate atomically sharp tips for scanning tunneling microscopy“, *Review of Scientific Instruments*, 70, 1999, S. 3373–3376 (siehe S. 48).
- [118] G. Tahmasebipour, Y. Hojjat, V. Ahmadi und A. Abdullah: „Effect of fabrication process parameters on the apex-radius of STM tungsten nanotip“, *Scanning*, 31(2), 2009, S. 65–74 (siehe S. 48).
- [119] B. L. Rogers, J. G. Shapter, W. M. Skinner und K. Gascoigne: „A method for production of cheap, reliable Pt–Ir tips“, *Review of Scientific Instruments*, 71(4), 2000, S. 1702–1705 (siehe S. 48).
- [120] L. A. Nagahara, T. Thundat und S. M. Lindsay: „Preparation and characterization of STM tips for electrochemical studies“, *Review of Scientific Instruments*, 60(10), 1989, S. 3128–3130 (siehe S. 48).
- [121] A. H. Sørensen, U. Hvid, M. W. Mortensen und K. A. Mørch: „Preparation of platinum/iridium scanning probe microscopy tips“, *Review of Scientific Instruments*, 70(7), 1999, S. 3059–3067 (siehe S. 48).
- [122] P. Hoffrogge, H. Kopf und R. Reichelt: „Nanostructuring of tips for scanning probe microscopy by ion sputtering: Control of the apex ratio and the tip radius“, *Journal of Applied Physics*, 90(10), 2001, S. 5322–5327 (siehe S. 49).
- [123] I. Ekvall, E. Wahlström, D. Claesson, H. Olin und E. Olsson: „Preparation and characterization of electrochemically etched W tips for STM“, *Measurement Science and Technology*, 10(1), 1999, S. 11 (siehe S. 49).

- [124] S. Ernst, S. Wirth, M. Rams, V. Dolocan und F. Steglich: „Tip preparation for usage in an ultra-low temperature UHV scanning tunneling microscope“, *Science and Technology of Advanced Materials*, 8(5), 2007, S. 347 (siehe S. 49).
- [125] Y. S. Kim, D. H. Kim, J. D. Kim, Y. J. Chang, T. W. Noh, J. H. Kong, K. Char, Y. D. Park, S. D. Bu, J. G. Yoon und J. S. Chung: „Critical thickness of ultrathin ferroelectric BaTiO₃ films“, *Applied Physics Letters*, 86(10), 2005, S. 102907 (siehe S. 52).
- [126] A. Gruverman, D. Wu, H. Lu, Y. Wang, H. W. Jang, C. M. Folkman, M. Y. Zhuravlev, D. Felker, M. Rzechowski, C.-B. Eom und E. Y. Tsybal: „Tunneling electroresistance effect in ferroelectric tunnel junctions at the nanoscale“, *Nano Letters*, 9(10), 2009, S. 3539–3543 (siehe S. 52, 63, 66).
- [127] H. Lu, C. W. Bark, D. E. de los Ojos, J. Alcala, C. B. Eom, G. Catalan und A. Gruverman: „Mechanical writing of ferroelectric polarization“, *Science*, 336(6077), 2012, S. 59–61 (siehe S. 52).
- [128] S. Förster und W. Widdra: „Growth, structure, and thermal stability of epitaxial BaTiO₃ films on Pt(111)“, *Surface Science*, 604(23-24), 2010, S. 2163–2169 (siehe S. 52).
- [129] H. L. Meyerheim, F. Klimenta, A. Ernst, K. Mohseni, S. Ostanin, M. Fechner, S. Parihar, I. V. Maznichenko, I. Mertig und J. Kirschner: „Structural secrets of multiferroic interfaces“, *Physical Review Letters*, 106(8), 2011, S. 087203 (siehe S. 52).
- [130] J. Premper, D. Sander und J. Kirschner: „In situ stress measurements during pulsed laser deposition of BaTiO₃ and SrTiO₃ atomic layers on Pt(001)“, *Applied Surface Science*, 335, 2015, S. 44–49 (siehe S. 52, 56).
- [131] S. Förster, K. Meinel, R. Hammer, M. Trautmann und W. Widdra: „Quasicrystalline structure formation in a classical crystalline thin-film system“, *Nature*, 502(7470), 2013, S. 215 (siehe S. 52).
- [132] O. Krahn: „Entwicklung und erste Experimente eines Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops“, Masterarbeit, 2016 (siehe S. 54, 55).
- [133] R. Hammer, F. O. Schumann, O. Krahn, S. Förster, B. Köhler, K. Meinel und W. Widdra: „Transformation of the Pt(001)-hex to a smooth and clean Pt(001)-(1x1)“, in Vorbereitung (siehe S. 54, 55).
- [134] S. V. Kalinin und D. A. Bonnell: „Imaging mechanism of piezoresponse force microscopy of ferroelectric surfaces“, *Physical Review B*, 65(12), 2002, S. 125408 (siehe S. 62).
- [135] S. V. Kalinin, C. Y. Johnson und D. A. Bonnell: „Domain polarity and temperature induced potential inversion on the BaTiO₃(100) surface“, *Journal of Applied Physics*, 91(6), 2002, S. 3816–3823 (siehe S. 62).
- [136] P. Maksymovych, N. Balke, S. Jesse, M. Huijben, R. Ramesh, A. P. Baddorf und S. V. Kalinin: „Defect-induced asymmetry of local hysteresis loops on BiFeO₃ surfaces“, *Journal of Materials Science*, 44(19), 2009, S. 5095–5101 (siehe S. 62).
- [137] S. V. Kalinin, A. N. Morozovska, L. Q. Chen und B. J. Rodriguez: „Local polarization dynamics in ferroelectric materials“, *Reports on Progress in Physics*, 73(5), 2010, S. 056502 (siehe S. 62).
- [138] S. V. Kalinin und D. A. Bonnell: „Effect of phase transition on the surface potential of the BaTiO₃(100) surface by variable temperature scanning surface potential microscopy“, *Journal of Applied Physics*, 87(8), 2000, S. 3950–3957 (siehe S. 62).
- [139] S. V. Kalinin und D. A. Bonnell: „Local potential and polarization screening on ferroelectric surfaces“, *Physical Review B*, 63(12), 2001, S. 125411 (siehe S. 62).

- [140] D. C. Ma, Y. Zheng, B. Wang und C. H. Woo: „Domain structures of ferroelectric thin film controlled by oxidizing atmosphere“, *Applied Physics Letters*, 99(14), 2011, S. 142908 (siehe S. 62).
- [141] L. Esaki, R. Laibowitz und P. Stiles: „Polar switch“, *IBM Technical Disclosure Bulletin*, 13, 1971, S. 2161 (siehe S. 63).
- [142] E. Y. Tsymbal und H. Kohlstedt: „Tunneling across a ferroelectric“, *Science*, 313(5784), 2006, S. 181–183 (siehe S. 63).
- [143] V. Garcia, S. Fusil, K. Bouzehouane, S. Enouz-Vedrenne, N. D. Mathur, A. Barthelemy und M. Bibes: „Giant tunnel electroresistance for non-destructive readout of ferroelectric states“, *Nature*, 460(7251), 2009, S. 81–84 (siehe S. 63, 66).
- [144] P. Maksymovych, S. Jesse, P. Yu, R. Ramesh, A. P. Baddorf und S. V. Kalinin: „Polarization control of electron tunneling into ferroelectric surfaces“, *Science*, 324(5933), 2009, S. 1421–1425 (siehe S. 63, 66).
- [145] R. Waser und M. Aono: „Nanoionics-based resistive switching memories“, *Nature Materials*, 6(11), 2007, S. 833–840 (siehe S. 63).
- [146] H. Kohlstedt, A. Petraru, K. Szot, A. Rudiger, P. Meuffels, H. Haselier, R. Waser und V. Nagarajan: „Method to distinguish ferroelectric from nonferroelectric origin in case of resistive switching in ferroelectric capacitors“, *Applied Physics Letters*, 92(6), 2008, S. 062907 (siehe S. 63).
- [147] N. C. Bristowe, M. Stengel, P. B. Littlewood, J. M. Pruneda und E. Artacho: „Electrochemical ferroelectric switching: Origin of polarization reversal in ultrathin films“, *Physical Review B*, 85(2), 2012 (siehe S. 63, 66).
- [148] J. Shin, S. V. Kalinin, E. W. Plummer und A. P. Baddorf: „Electronic transport through in situ grown ultrathin BaTiO₃ films“, *Applied Physics Letters*, 95(3), 2009, S. 032903 (siehe S. 71).
- [149] K. Chang, J. Liu, H. Lin, N. Wang, K. Zhao, A. Zhang, F. Jin, Y. Zhong, X. Hu, W. Duan, Q. Zhang, L. Fu, Q.-K. Xue, X. Chen und S.-H. Ji: „Discovery of robust in-plane ferroelectricity in atomic-thick SnTe“, *Science*, 353(6296), 2016, S. 274–278 (siehe S. 71, 109).
- [150] W. J. Merz: „Domain formation and domain wall motions in ferroelectric BaTiO₃ single crystals“, *Physical Review*, 95(3), 1954, S. 690–698 (siehe S. 73).
- [151] T. Hayashi, N. Oji und H. Maiwa: „Film thickness dependence of dielectric-properties of BaTiO₃ thin-films prepared by sol-gel method“, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-regular Papers Short Notes & Review Papers*, 33(9B), 1994, S. 5277–5280 (siehe S. 73).
- [152] K. Palotás, G. Mándi und W. A. Hofer: „Three-dimensional Wentzel-Kramers-Brillouin approach for the simulation of scanning tunneling microscopy and spectroscopy“, *Frontiers of Physics*, 9(6), 2014, S. 711–747 (siehe S. 74).
- [153] B.-K. Lai, I. Ponomareva, I. A. Kornev, L. Bellaiche und G. J. Salamo: „Domain evolution of BaTiO₃ ultrathin films under an electric field: A first-principles study“, *Physical Review B*, 75(8), 2007 (siehe S. 83).
- [154] J. P. Velev, C. G. Duan, K. D. Belashchenko, S. S. Jaswal und E. Y. Tsymbal: „Effect of ferroelectricity on electron transport in Pt/BaTiO₃/Pt tunnel junctions“, *Physical Review Letters*, 98(13), 2007, S. 137201 (siehe S. 96).
- [155] A. Höfer: „Laser-angeregte Photoemissions-Elektronenmikroskopie an oxidischen Oberflächen“, Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2012 (siehe S. 96).

- [156] Y. L. Li, S. Y. Hu, Z. K. Liu und L. Q. Chen: „Effect of substrate constraint on the stability and evolution of ferroelectric domain structures in thin films“, *Acta Materialia*, 50(2), 2002, S. 395–411 (siehe S. 98).
- [157] N. A. Pertsev, A. G. Zembilgotov und A. K. Tagantsev: „Effect of mechanical boundary conditions on phase diagrams of epitaxial ferroelectric thin films“, *Physical Review Letters*, 80(9), 1998, S. 1988–1991 (siehe S. 103).
- [158] Z. Surowiak, V. M. Mukhortov und V. P. Dudkevich: „Phase transitions and domain structure in heteroepitaxial ferroelectric $(\text{Ba}_1\text{Sr}_x)\text{TiO}_3 // (100)\text{MgO}$ and $\text{PbTiO}_3 // (100)\text{MgO}$ thin films“, *Ferroelectrics*, 139(1), 1992, S. 1–16 (siehe S. 103).
- [159] S. K. Streiffer, J. A. Eastman, D. D. Fong, C. Thompson, A. Munkholm, M. V. Ramana Murty, O. Auciello, G. R. Bai und G. B. Stephenson: „Observation of nanoscale 180° stripe domains in ferroelectric PbTiO_3 thin films“, *Physical Review Letters*, 89, 6 2002, S. 067601 (siehe S. 103).
- [160] N. A. Pertsev und A. G. Zembilgotov: „Energetics and geometry of 90° domain structures in epitaxial ferroelectric and ferroelastic films“, *Journal of Applied Physics*, 78(10), 1995, S. 6170–6180 (siehe S. 104).
- [161] M. Daraktchiev, G. Catalan und J. F. Scott: „Landau theory of ferroelectric domain walls in magnetoelectrics“, *Ferroelectrics*, 375(1), 2008, S. 122–131 (siehe S. 104).
- [162] W. Kinase und H. Takahasi: „On the 180° -type domain wall of BaTiO_3 crystal“, *Journal of the Physical Society of Japan*, 12(5), 1957, S. 464–476 (siehe S. 104).
- [163] D. Craik und P. Cooper: „Magnetostatic energy coefficients for cylindrical domains“, *Physics Letters A*, 33(7), 1970, S. 411–412 (siehe S. 104).
- [164] A. A. Thiele: „Theory of the static stability of cylindrical domains in uniaxial platelets“, *Journal of Applied Physics*, 41(3), 1970, S. 1139–1145 (siehe S. 104).
- [165] C. Lichtensteiger, S. Fernandez-Pena, C. Weymann, P. Zubko und J.-M. Triscone: „Tuning of the depolarization field and nanodomain structure in ferroelectric thin films“, *Nano Letters*, 14(8), 2014, S. 4205–4211 (siehe S. 105).
- [166] J. F. Scott: „Nanoferroelectrics: Statics and dynamics“, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(17), 2006, R361 (siehe S. 105).
- [167] G. Catalan, I. Lukyanchuk, A. Schilling, J. M. Gregg und J. F. Scott: „Effect of wall thickness on the ferroelastic domain size of BaTiO_3 “, *Journal of Materials Science*, 44(19), 2009, S. 5307–5311 (siehe S. 105).
- [168] G. Catalan, H. Bea, S. Fusil, M. Bibes, P. Paruch, A. Barthelemy und J. F. Scott: „Fractal dimension and size scaling of domains in thin films of multiferroic BiFeO_3 “, *Physical Review Letters*, 100(2), 2008, S. 027602 (siehe S. 105).
- [169] O. Nesterov, S. Matzen, C. Magen, A. H. G. Vlooswijk, G. Catalan und B. Noheda: „Thickness scaling of ferroelastic domains in PbTiO_3 films on DyScO_3 “, *Applied Physics Letters*, 103(14), 2013, S. 142901 (siehe S. 105).
- [170] J. F. Scott: „Cylinder stress in nanostructures: Effect on domains in nanowires, nanotubes, and nano-disks“, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(21), 2014, S. 212202 (siehe S. 105).
- [171] A. Kopal, T. Bahník und J. Fousek: „Domain formation in thin ferroelectric films: The role of depolarization energy“, *Ferroelectrics*, 202(1-4), 1997, S. 267–274 (siehe S. 106).
- [172] D. Meier, J. Seidel, A. Cano, K. Delaney, Y. Kumagai, M. Mostovoy, N. A. Spaldin, R. Ramesh und M. Fiebig: „Anisotropic conductance at improper ferroelectric domain walls“, *Nature Materials*, 11(4), 2012, S. 284–288 (siehe S. 109).

-
- [173] M. Stengel, P. Aguado-Puente, N. A. Spaldin und J. Junquera: „Band alignment at metal/ferroelectric interfaces: Insights and artifacts from first principles“, *Physical Review B*, 83(23), 2011, S. 235112 (siehe S. 109).
- [174] F. Chen und A. Klein: „Polarization dependence of Schottky barrier heights at interfaces of ferroelectrics determined by photoelectron spectroscopy“, *Physical Review B*, 86(9), 2012, S. 094105 (siehe S. 109).
- [175] N. G. Apostol, L. E. Stoflea, G. A. Lungu, C. A. Tache, D. G. Popescu, L. Pintilie und C. M. Teodorescu: „Band bending at free Pb(Zr,Ti)O₃ surfaces analyzed spectroscopy by X-ray photoelectron“, *Materials Science and Engineering B-advanced Functional Solid-state Materials*, 178(19), 2013, S. 1873–4944 (siehe S. 109).
- [176] C. Stewig: „Forschungspraktikum Oberflächenphysik: AFM und Piezoresponse“, Forschungspraktikum, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2013 (siehe S. 115).
- [177] M. Below: „Untersuchung ferroelektrischer Eigenschaften einer 10 nm dünnen BaTiO₃-Schicht auf Platin (100) mittels Piezoresponse-Rasterkraftmikroskopie im Ultrahochvakuum“, Orientierungspraktikum, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2013 (siehe S. 115).

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich gemäß dem § 5, Absatz 4 der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen-Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg vom 02.07.2016, 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), 27. April 2017

Maik Christl

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Maik Christl
Geburtsdatum: 11.03.1983
Geburtsort: Querfurt
Familienstand: ledig

Bildungsweg

Seit 07/2010	Promotion an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Physik, Fachgruppe Oberflächenphysik (Prof. Dr. W. Widdra)
07/2010	Abschluss des Studiums als Diplomphysiker
10/2006 - 07/2010	Studium der Physik (Diplom) an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg mit Schwerpunkt der Oberflächenphysik, Anfertigung der Diplomarbeit zum Thema „Abbildung ferroelektrischer Domänenstrukturen von BaTiO ₃ (001)- und BaTiO ₃ (111)-Einkristall-Oberflächen mittels Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie“
10/2005 - 10/2006	Studium der Physik (Diplom) an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
10/2003 - 10/2005	Studium der Physik (Diplom) an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg mit abgeschlossenem Vordiplom
04/2003 - 10/2003	Praktikum bei KKS Apparatebau GmbH
2002 - 2003	Wehrpflichtdienst im Panzergrenadierbataillon in Oberviechtach
2002	Erreichen der allgemeinen Hochschulreife
1993 - 2002	Gymnasium Querfurt
1989 - 1993	POS Phillipp-Müller in Querfurt

Publikationsliste

1. M. CHRISTL, S. FÖRSTER, K. MEINEL AND W. WIDDRA:
„Ferroelectric domain imaging at the ultrathin limit by STM“
eingereicht.
2. A. SANDER, M. CHRISTL, C. -T. CHIANG, M. ALEXE AND W. WIDDRA:
„Domain imaging on multiferroic BiFeO₃(001) by linear and circular dichroism in threshold photoemission“
Journal of Applied Physics, 118(22), 2015. S. 224102
3. E. J. GUO, A. HERKLOTZ, R. ROTH, M. CHRISTL, S. DAS, W. WIDDRA AND K. DÖRR:
„Tuning the switching time of BiFeO₃ capacitors by electrodes' conductivity“
Applied Physics Letters, 103(2), 2013. S. 022905

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. Wolf Widdra für die Möglichkeit bedanken, ein derartig faszinierendes Thema in der Fachgruppe Oberflächen- und Grenzflächenphysik bearbeiten zu können. Sein großes Vertrauen in meine Fähigkeiten sowie die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe motivierten mich enorm. Des Weiteren ermöglichte der Freiraum den er mir bot, ein selbstständiges Arbeiten, wohingegen seine Ratschläge sehr hilfreich waren und zur Fertigstellung dieser Arbeit beitrugen. Hierbei bedanke ich mich auch ausdrücklich bei der finanziellen Unterstützung, die im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 762 (Funktionalität Oxidischer Grenzflächen) ermöglicht wurde.

Ich bedanke mich bei allen Mitgliedern der Fachgruppe Oberflächen- und Grenzflächenphysik für das angenehme Arbeitsklima und der großen Hilfsbereitschaft.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Klaus Meinel für den intensiven Wissens- und Proben-austausch. Für die Zusammenarbeit und seine gewissenhafte Durchsicht des Manuskripts bedanke ich mich sehr.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Benjamin Bochmann, der mich mit den Grundlagen der Apparatur vertraut machte und die Elektronik zum AFM-Vorverstärker entwarf.

Ausdrücklich bedanke ich mich bei Herrn Ralf Kulla für seine Unterstützung bei der Pflege und Weiterentwicklung der verwendeten Anlagen sowie seinen Ernährungstips. Während des Umzugs der Anlage zu einem neuen Standort half er mit seiner Erfahrung zum Gelingen des Projektes beizutragen.

Die Liste könnte ewig so weitergeführt werden, bis alle Mitglieder der Fachgruppe aufgezählt wären, da jeder in seiner eigenen Art und Weise zum Erreichen dieser Arbeit beitrug, für das ich mich bei allen Bedanke. Ich möchte mich allerdings explizit bei Herrn Dr. Stefan Förster und Dr. Cheng-Tien Chiang für seine wertvollen Ratschläge bedanken.

Des Weiteren möchte ich mich bei Frank Syrowatka für die gemeinsamen Messungen mit dem Rasterelektronenmikroskop im IZM bedanken.

Mein Dank gilt auch der elektronischen und feinmechanischen Werkstatt. Hierbei sei die erfolgreiche Zusammenarbeit zur Entwicklung und Herstellung eines UHV-tauglichen AFM-Vorverstärkers für die Verwirklichung neuer Experimente herausgestellt.

Bei meinen Freunden bedanke ich mich für ihre Unterstützung außerhalb der Arbeit und ihr Verständnis während sie mich auf diesem Weg begleitet haben. Mein Dank gilt ausdrücklich Sarah, Malte, Andreas, Jochen, Albert, Jasin, Julia und Esther.

Zu guter Letzt gilt der größte Dank meiner Familie und ein ganz besonderer meinen Eltern. Ohne ihren Rückhalt während der gesamten Zeit wäre die vorliegende Arbeit nicht zu Stande gekommen.