

# Experimentelle Bestimmung der Phononen von Perowskit-Oberflächen

## Dissertation

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

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II  
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herrn Florian Otto Schumann  
geb. am 02.09.1988 in Lutherstadt Eisleben



Gutachter:

1. Prof. Dr. Wolf Widdra (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
2. PD Dr. Dirk Sander (Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik)
3. Prof. Dr. Harald Ibach (Forschungszentrum Jülich)

Tag der öffentlichen Verteidigung: 18.12.2017



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>11</b>
2.1	Beschreibung von Oberflächen . . . . .	11
2.2	Eigenschaften der Perowskite . . . . .	13
2.2.1	Die Kristallstruktur . . . . .	13
2.2.2	Schwingungseigenschaften der Perowskite . . . . .	14
2.2.3	Die (001)- und (111)-Oberfläche der Perowskite . . . . .	15
2.2.4	Strontiumtitanat ( $\text{SrTiO}_3$ ) . . . . .	16
2.2.5	Bariumtitanat ( $\text{BaTiO}_3$ ) . . . . .	17
2.2.6	Die Ruddlesden-Popper-Serie von $\text{SrRuO}_3$ . . . . .	18
2.3	Anregungen im optischen Spektrum: dielektrische Theorie . . . . .	22
2.3.1	Reflektivität, Dielektrizitätszahl und Leitfähigkeit . . . . .	22
2.3.2	Lorentz-Oszillator . . . . .	24
2.3.3	Erweitertes Oszillator-Modell . . . . .	26
2.3.4	Elektronische Beiträge: Drude-Modell . . . . .	27
2.4	Oberflächenphysikalische Untersuchungsmethoden . . . . .	30
2.4.1	HREELS . . . . .	30
2.4.2	LEED . . . . .	34
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>39</b>
3.1	Platin- und Gold-Substrate . . . . .	39
3.2	$\text{SrTiO}_3$ - und $\text{BaTiO}_3$ -Einkristalle . . . . .	41
3.3	$\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_{n-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3n+1}$ -Einkristalle . . . . .	42
3.4	Präparation dünner $\text{BaTiO}_3$ -Schichten . . . . .	43
3.5	Die HREELS-Apparatur . . . . .	44
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>49</b>
4.1	Verspannungsabhängige Phononenverschiebung von NiO auf Ag(001) . . . . .	49
4.2	Strontiumtitanat- und Bariumtitanat-Kristalle . . . . .	59
4.3	Ultradünne $\text{BaTiO}_3$ -Schichten . . . . .	70
4.4	Strontiumruthenate . . . . .	84
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>95</b>
<b>6</b>	<b>Anhang</b>	<b>99</b>
6.1	Auflösung des HREEL-Spektrometers . . . . .	99
6.2	Dotiertes $\text{SrTiO}_3$ und $\text{BaTiO}_3$ . . . . .	101
6.3	Temperaturabhängige HREELS-Messungen an $\text{BaTiO}_3$ . . . . .	104

6.4 Oberflächenverlustfunktion von $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$ mit Variation der elektronischen Eigenschaften . . . . .	105
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>109</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>135</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>139</b>

# 1 Einleitung

Seit Jahrzehnten schreitet die Miniaturisierung der elektronischen Bauelemente immer weiter und schneller voran. Inzwischen ist die Nanotechnologie ein wesentlicher Bestandteil des täglichen Lebens. So werden Nanopartikel in der Medizin, z. B. als Kontrastmittel benutzt, Nanobeschichtungen werden für die Oberflächen, z. B. in der Autoindustrie verwendet und moderne Prozessoren arbeiten mit Nanotransistoren. In der Mikroelektronik begann die Nanotechnologie mit der Einführung der auf dünnen Siliziumoxid-Schichten basierenden Feldeffekttransistoren [1]. Heutzutage werden (ultra-) dünne Oxidschichten als Kapazitäten in Speichermedien [2], in Solarzellen [3], in Metall-Oxid Katalysatoren [4], in Plasmabildschirmen [5] und vielen weiteren Technologien eingesetzt [6]. Mit Nutzung der Nanotechnologie lassen sich gewaltige Steigerungen der Leistungsparameter erreichen. So war es nach der Entdeckung des Riesenmagnetwiderstandes (GMR<sup>1</sup>) im Jahr 1988 möglich geworden, die magnetischen Sensoren in Festplattenspeichern wesentlich zu verkleinern und somit die Speicherdichte schlagartig von zwei auf zwanzig Gbit pro Quadratzentimeter zu steigern. Auf Grund der weitreichenden Bedeutung dieser technischen Innovation wurden die Entdecker dieses Effekts, Peter Grünberg und Albert Fert, 2007 mit den Nobelpreis für Physik geehrt. Zudem erhielt Stuart Parkin 2014 für seine Leistung bei der industriellen Umsetzung des GMR den Millennium-Technology-Preis.

Mit der fortschreitenden Miniaturisierung ist man inzwischen in den Größenbereich von atomaren Abständen gelangt, womit bei der Dünnschichttechnologie der Bereich der zweidimensionalen (2D-) Materialien erreicht ist. Hierbei handelt es sich um eine völlig neuartige Materialklasse, da sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser 2D-Materialien deutlich von denen des dreidimensionalen (3D-) Volumens unterscheiden [6, 7]. Besonders eindrücklich konnte dies 2004 am Beispiel einer atomaren Lage von Graphit, dem sogenannten Graphen gezeigt werden. Hier fanden Andre Geim und Konstantin Novoselov unerwartete elektronische Eigenschaften, was ein neues und immer noch rasant wachsendes Forschungsfeld eröffnete. Diese Entdeckung wurde 2010 mit dem Nobelpreis für Physik gewürdigt [8]. Auf Grund der Beschränkung auf wenige atomare Lagen kommt es bei den 2D-Materialien zudem zu „finite size“-Effekten [9–11] bzw. zu Grenzschichteffekten. Hierbei stellen sich stöchiometrische Variationen [12, 13] oder spezielle Defekte [13–15] ein und es kommt zu strukturellen [16] oder elektronischen Rekonstruktionen [6–8, 17–19]. Ein Beispiel hierfür ist das innerhalb dieser Arbeit untersuchte  $\text{SrTiO}_3$ , welches dafür bekannt ist, dass es an seiner Oberfläche oder in der Grenzfläche zu anderen Oxiden ein zweidimensionales Elektronengas (2DEG<sup>2</sup>) ausbildet [16, 20, 21]. Dieses kann hervorgerufen werden durch Defekte wie Sauerstoff-Fehlstellen [22] oder Austausch von Kationen [23], eine geänderte Ladungsdichte [22] oder Relaxation der Ionen [24–26].

---

<sup>1</sup>Giant MagnetoResistance, (engl.)

<sup>2</sup>2 Dimensional Electron Gas, (engl.)

Hierdurch werden in der Ober- bzw. Grenzfläche des  $\text{SrTiO}_3$  neue Eigenschaften wie z. B. Paramagnetismus, Ferromagnetismus und Supraleitung induziert [27–31].

Die innerhalb dieser Arbeit betrachteten Einkristalloberflächen und ultadünnen Oxidschichten auf Metalloberflächen stellen Modellsysteme dieser neuartigen 2D-Materialien dar. Die dazu durchgeführten Untersuchungen geben Einblicke in das komplexe Verhalten dieser Systeme. Die ultadünnen Oxide auf Metallen zeigen zudem einen weiteren Aspekt der 2D-Materialien, nämlich den Einfluss des Substrats, der bei starker Wechselwirkung die Systemeigenschaften wesentlich mitbestimmt.

Bei den hier untersuchten Systemen handelt es sich um oxidische Perowskite. Diese setzen sich aus ternäre Ionenverbindungen aus zwei verschiedenen Kationen mit Sauerstoff der Form  $\text{ABO}_3$  zusammen. Hierbei ist das  $\text{A}^{2+}$ -Kation ein Erdalkalimetall oder ein Metall der Seltenen Erden und das  $\text{B}^{4+}$ -Kation ein Übergangsmetall mit teilweise gefülltem d-Orbital [32]. Diese ternären Oxide besitzen trotz relativ einfacher Struktur je nach Zusammensetzung die unterschiedlichsten physikalischen Eigenschaften wie z. B. (Anti-) Ferromagnetismus [33, 34], Ferroelektrizität [35], Metall-Isolator-Übergänge [36], kolossalen Magnetowiderstand [37], Multiferroizität [38, 39] und sogar Supraleitung [36, 40]. Zudem ist es auf Grund der gemeinsamen Struktur möglich verschiedene Perowskite und somit verschiedene Eigenschaften zu kombinieren.

Die Einkristallproben wurden kommerziell erworben bzw. von anderen Arbeitsgruppen hergestellt. Die ultradünnen Schichten wurden innerhalb der Arbeitsgruppe mit Magnetronspütern bzw. Molekularstrahlepitaxie (MBE<sup>3</sup>) selbst hergestellt [41, 42]. Zur Charakterisierung ihrer Stöchiometrie, Morphologie und Struktur kamen die etablierten Verfahren der Oberflächenphysik wie der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED<sup>4</sup>), Augerelektronenspektroskopie (AES<sup>5</sup>), Rastertunnelmikroskopie (STM<sup>6</sup>), Rasterkraftmikroskopie (AFM<sup>7</sup>), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS<sup>8</sup>) und der oberflächensensitiven Röntgenbeugung (SXRD<sup>9</sup>) zum Einsatz. Hauptsächlich stützen sich die Untersuchungen innerhalb dieser Arbeit aber auf die Technik der hochaufgelösten Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (HREELS<sup>10</sup>). Mit dieser Methode lassen sich niederenergetische elektronische und vibronische Anregungen untersuchen. Damit erlaubt diese Methode einen tiefen Einblick in die atomare Struktur. Im Vergleich zu anderen Techniken der Phononenspektroskopie wie Raman-Spektroskopie, Infrarotreflektionsabsorptionsspektroskopie (IRAS<sup>11</sup>) und Terahertz-Spektroskopie (THz-TDS<sup>12</sup>) liegt der Vorteil von HREELS als oberflächenphysikalische Untersuchungsmethode in der Dickensensitivität. So können ultradünne Schichten bis auf subatomare Dicke, lagenaufgelöst untersucht werden und die Änderungen der Eigenschaften beim Übergang von der Volumenstruktur hin zum

---

<sup>3</sup>Molecular Beam Epitaxy, (engl.)

<sup>4</sup>Low-Energy Electron Diffraction, (engl.)

<sup>5</sup>Auger Electron Spectroscopy, (engl.)

<sup>6</sup>Scanning Tunneling microscopy, (engl.)

<sup>7</sup>Atomic-Force Microscopy, (engl.)

<sup>8</sup>X-Ray Spectroscopy, (engl.)

<sup>9</sup>Surface X-Ray Diffraction, (engl.)

<sup>10</sup>High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy, (engl.)

<sup>11</sup>Infrared Reflection Absorption Spectroscopy, (engl.)

<sup>12</sup>Terahertz Time-Domain Spectroscopy, (engl.)



---

2D-Material aufgezeigt werden.

Wie bereits erwähnt, konzentrieren sich die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit auf die Eigenschaften von Perowskitoberflächen. Hierbei wird zunächst am Beispiel von  $\text{SrTiO}_3$  vorgestellt, wie die mit HREELS gemessenen Spektren zu interpretieren sind. Mit Hilfe der dielektrischen Theorie wird dabei gezeigt, wie aus vorhandenen Literaturdaten die HREEL-Spektren von Perowskiten berechnet werden können und wie umgekehrt aus HREELS-Messungen die Parameter der dipolaktiven Moden, bis hin zur vollständigen komplexen dielektrischen Funktion im Bereich von 50 bis  $5000 \text{ cm}^{-1}$  (6 bis 620 meV), extrahiert werden können. Anhand von unterschiedlich hoch dotierten  $\text{SrTiO}_3$  und  $\text{BaTiO}_3$  wird der Einfluss der Dotierung auf die Spektren diskutiert und für  $\text{SrTiO}_3$  die Plasmonen und Polaronen dotierungsabhängig identifiziert. Nach der Einordnung der Ergebnisse für die Einkristallobereflächen von  $\text{SrTiO}_3$  und  $\text{BaTiO}_3$  und dem Aufzeigen von Unterschieden zwischen Oberfläche und Volumeneinkristall, werden Untersuchungen von ultradünnen  $\text{BaTiO}_3$ -Schichten auf Metallsubstraten vorgestellt. Hierbei werden die dicken- und verspannungsabhängigen Änderungen des Schwingungsverhaltens von  $\text{BaTiO}_3$  auf  $\text{Au}(001)$  und  $\text{Pt}(001)$  diskutiert. Bei der Untersuchung der Temperaturbeständigkeit wurde sowohl für  $\text{BaTiO}_3$  auf  $\text{Pt}(001)$  als auch  $\text{Pt}(111)$  überraschenderweise eine durch das Substrat gestützte Phasenänderung zu hexagonalem  $\text{BaTiO}_3$  gefunden, welches normalerweise nur bei Temperaturen über 1730 K stabil ist [43].

Bei den Messungen an  $\text{BaTiO}_3$  auf  $\text{Pt}(111)$  lag das Hauptaugenmerk auf dem neu entdeckten zweidimensionalen oxidischen Quasikristall ( $\text{OQC}^{13}$ ) [44] und dessen  $3^2.4.3.4$ - (Kepler-) Approximanten, dessen atomare Struktur, auch durch eigene Beiträge, mittlerweile aufgeklärt werden konnte [45, 46]. Sowohl der OQC wie auch sein Approximant bilden sich in einer zweidimensionalen Benetzungsstruktur, die sich hofartig um bzw. an dreidimensionalen  $\text{BaTiO}_3$ -Inseln entwickelt. Die HREELS-Untersuchungen dieser Benetzungsstrukturen ergab im Vergleich zu den kompakten  $\text{BaTiO}_3$ -Inseln charakteristische Besonderheiten, die Einblicke in ihren jeweiligen strukturellen Aufbau erlauben.

Als letztes werden Messungen an den komplexen Schicht-Perowskiten  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_4$  und  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  vorgestellt. Bei diesen Oxiden mit metallischen Charakter werden die HREELS-Messungen ebenfalls hinsichtlich der dielektrischen Theorie und Literaturdaten diskutiert. Hier konnte nachgewiesen werden, dass diese Systeme noch sehr wenig verstanden sind, vor allem hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften. Es wird aufgezeigt wie die Methode des HREELS dabei helfen kann, solche komplexen Systeme aufzuklären. Zusätzlich zeigen einige dieser Materialsysteme Fano-artige Linienprofile der Phononen, welche auf eine Elektron-Phonon-Wechselwirkung zurück zu führen sind.

---

<sup>13</sup>Oxide QuasiCrystal, (engl.)



## 2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die physikalischen Eigenschaften von Perowskiten, insbesondere der in dieser Arbeit untersuchten Vertreter  $\text{BaTiO}_3$  (BTO),  $\text{SrTiO}_3$  (STO) und  $\text{SrRuO}_3$  (SRO), erläutert. Ebenso werden die verwendeten oberflächenphysikalischen Analysemethoden vorgestellt und die für diese Arbeit benötigte dielektrische Theorie erörtert. Zu Beginn wird ein Einblick in die Beschreibung von Oberflächen und der üblichen Nomenklatur gegeben.

### 2.1 Beschreibung von Oberflächen

Die Oberfläche eines kristallinen Festkörpers lässt sich idealisiert als Schnitt durch das dreidimensionale Volumengitter des Festkörpers darstellen. Dies ist in Abb.2.1 am Beispiel der kubisch-flächenzentrierten ( $\text{fcc}^1$ )-Kristallstruktur veranschaulicht. Die fcc-Struktur findet sich beispielsweise bei den Metallen Ag, Au, Cu, Ir und Pt. In Abb.2.1(a) ist ein würfelförmiger Kristall mit fcc-Struktur im Kugelmodell dargestellt. Der Würfel ist entlang benachbarter Flächendiagonalen aufgeschnitten, sodass zwei unterschiedlich strukturierte Kristalloberflächen zu sehen sind. Wie in der Kristallographie üblich werden die Kristalloberflächen mit den Millerschen Indizes  $h$ ,  $k$  und  $l$  beschrieben. Die Stirnseite des Würfels zeigt die (001)-Fläche, welche eine quadratische Struktur aufweist. Der Würfelanschnitt legt hingegen die hexagonale (111)-Fläche frei.

In Abb.2.1(b) und 2.1(c) sind die Draufsichten auf die beiden Oberflächen gezeigt, welche mit Adsorbatüberstrukturen (blaue Kugeln) versehen sind. Zusätzlich sind die primitiven Einheitszellen der Kristalloberflächen und der Adsorbatüberstrukturen in schwarz und rot eingezeichnet. Die Beschreibung der Oberflächen erfolgt über eine zweidimensionale Kristallografie, wobei zwei Nomenklaturen üblich sind. In der einfachsten Beschreibung nach Wood [47] wird die Einheitszelle des Adsorbates in Vielfachen der primitiven Einheitszelle des Substrates sowie dem Winkel um welchen diese verkippt ist, angegeben. Auf der hexagonalen (111)-Fläche in Abb.2.1(b) besitzt die Adsorbatüberstruktur einen Gitterabstand der genau dem zweifachen des primitiven Gitters des Substrates entspricht und nicht verdreht ist. Hieraus ergibt sich die Bezeichnung  $p(2 \times 2)$ , wobei das „p“ die Abkürzung für primitiv ist. Diese Abkürzung dient der Unterscheidung von zentrierten Einheitszellen und wird üblicherweise weggelassen. Hingegen besitzt die Überstruktur auf der (001)-Fläche in Abb.2.1(c) einen  $\sqrt{2}$ -fach größeren Gitterabstand und ist um  $45^\circ$  gegenüber des Substratgitters verdreht. Hieraus ergibt sich die Bezeichnung  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ , welche üblicherweise mit ihrem Äquivalent  $c(2 \times 2)$  beschrieben wird. Das „c“ bedeutet hierbei zentriert (centered, engl.).

---

<sup>1</sup>face-centered cubic, (engl.)

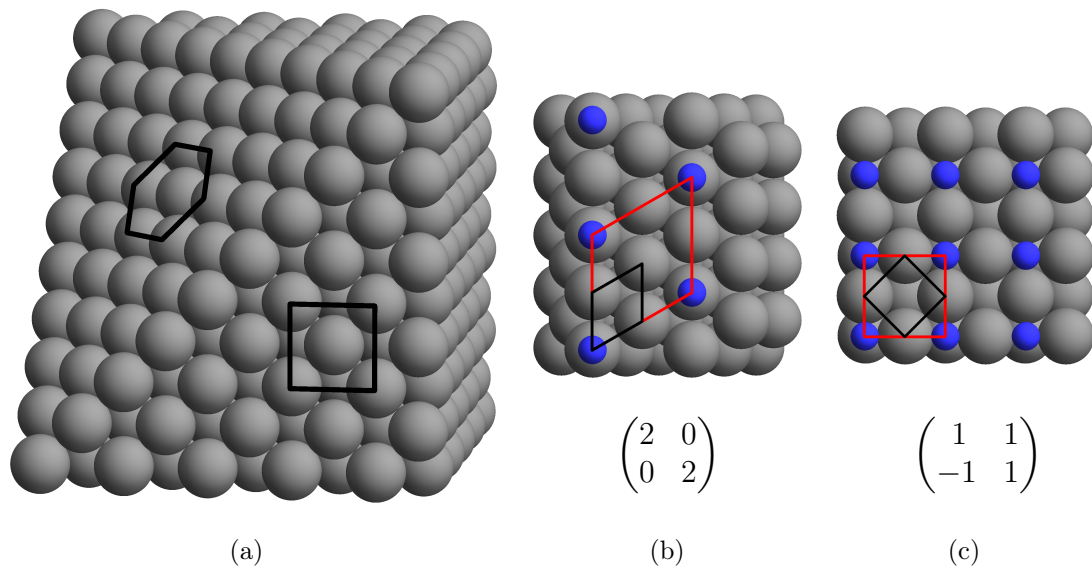


Abbildung 2.1: (a) Kugelmodell eines kubisch-flächenzentrierten Kristallwürfels mit quadratischer (001)- und angeschnittener hexagonaler (111)-Fläche. (b) Beispiel einer  $p(2 \times 2)$ -Überstruktur auf der (111)-Oberfläche und (c) einer  $c(2 \times 2)$ , bzw.  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ -Überstruktur auf der (001)-Oberfläche. Die zugehörigen Matrixnotationen der Überstrukturen sind unter den jeweiligen Modellen angegeben.

Die zweite, häufig verwendete Möglichkeit zur Beschreibung von Überstrukturen ist die Matrixnotation nach Park und Madden [48]. Hierbei werden die Relationen zwischen den Substratgittervektoren  $a_S$ ,  $b_S$  und den Gittervektoren der Überstrukturen  $a$ ,  $b$  durch eine Matrix bestimmt:

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

$$\begin{aligned} a &= m_{11} a_S + m_{12} b_S \\ b &= m_{21} a_S + m_{22} b_S \end{aligned} \quad (2.2)$$

Die Matrixnotationen der in Abb.2.1 (a) und (b) gezeigten Überstrukturen sind unterhalb der Kugelmodelle angegeben.

## 2.2 Eigenschaften der Perowskite

### 2.2.1 Die Kristallstruktur

Die Perowskitkeramiken sind ternäre Ionenverbindungen der Form  $ABX_3$ . Hierbei handelt es sich um eine Verbindung aus zwei verschiedenen Kationen A und B der Wertigkeiten  $+1/+5$ ,  $+2/+4$  oder  $+3/+3$  mit drei Anionen X der Wertigkeit  $-2$ , welches bei den Perowskiten im Allgemeinen Fluor (F), Schwefel (S) und Sauerstoff (O) sein können. Den wichtigsten und für diese Arbeit relevanten Teil der Perowskitfamilie bilden die Übergangsmetalloxide  $ABO_3$  mit  $A^{2+}$  und  $B^{4+}$ . Hierbei ist das  $A^{2+}$ -Kation ein Erdalkalimetall oder ein Metall der Seltenen Erden und das  $B^{4+}$ -Kation ist ein Übergangsmetall mit teilweise gefülltem d-Orbital [49, 50]. Für wesentlich größere Kationen A als B bildet sich die in Abb.2.2 gezeigte Struktur des kubischen Perowskits aus. Hierbei formieren sich die größeren  $A^{2+}$ -Kationen zusammen mit den  $O^{2-}$ -Anionen zu einer fcc-Struktur. Die  $A^{2+}$ -Kationen besetzen die 12-fach koordinierten Ecken des fcc-Würfels und die Sauerstoff-Anionen sitzen auf den flächenzentrierten Positionen. Das kleinere  $B^{4+}$ -Kation befindet sich im Zentrum des Elementarwürfels und ist vom Sauerstoff-Oktaeder umgeben.

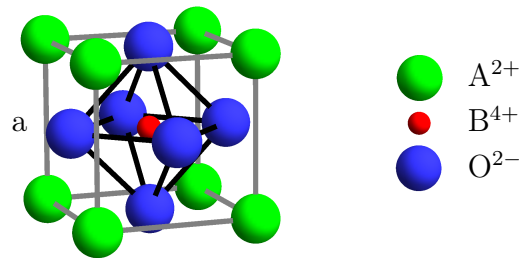


Abbildung 2.2: Einheitszelle der kubischen  $ABO_3$  Perowskitstruktur. Die Gitterkonstante beträgt  $a \sim 4,00 \text{ \AA}$ .

In Abhängigkeit von den jeweiligen Ionenradien kommt es für einige der Perowskite zu Abweichungen von der kubischen Idealstruktur. Hierfür liefert Goldschmidt [51] eine mathematische Beschreibung in der Form:

$$R_A + R_O = \alpha \sqrt{2} (R_B + R_O). \quad (2.3)$$

Hier sind  $R_A$  und  $R_B$  die Ionenradien der Kationen und  $R_O$  der Ionenradius des Sauerstoff-Anions. Der Parameter  $\alpha$  stellt einen Toleranzfaktor für die ideale kubische Perowskitstruktur dar und kann Werte zwischen 0,8 und 1,1 einnehmen. Wenn  $0,9 < \alpha < 1,0$  bildet sich die einfache kubische Form der Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$ , wie sie in Abb.2.2 gezeigt ist. Für größere Werte bis zu 1,1 stellt sich eine hexagonale Struktur der Raumgruppe  $R\bar{3}c$  oder  $P6_3cm$  ein. Liegen die Werte zwischen 0,8 und 0,9 treten tetragonale oder orthorhombische Verzerrungen auf, die den Raumgruppen  $P4mm$  und  $Pbnm$  oder  $Pnma$  entsprechen. Durch diese vielen verschiedenen Strukturen und die Vielzahl an möglichen Zusammenstellungen der  $ABO_3$ -Verbindung

mit verschiedenen A- und B- Kationen können Perowskite die verschiedensten Eigenschaften aufweisen. Sie können sowohl Metalle als auch Isolatoren sein [36], sie können ferro- oder antiferroelektrisches [35], ferro- oder antiferromagnetisches [33, 34], multiferroisches [38, 39], als auch supraleitendes [36, 40] oder thermoelektrisches Verhalten zeigen [52]. Zudem erlaubt ihre ähnliche räumliche Struktur die Kombination der einzelnen Eigenschaften in Schicht- oder Multilagen-Systemen, woraus sich eine Vielzahl von industriellen Anwendungsmöglichkeiten ergibt.

## 2.2.2 Schwingungseigenschaften der Perowskite

Wie dem Aufbau der Perowskitstruktur zu entnehmen ist, besitzen die oxidischen Perowskite fünf Atome in der kubischen Einheitszelle (1  $A^{2+}$ , 1  $B^{4+}$  und 3  $O^{2-}$ ) und jedes besitzt die drei Freiheitsgrade des Koordinatensystems, in die es schwingen kann. Hieraus ergeben sich  $5 \times 3 = 15$  mögliche Gitterschwingungen [53–55]. Hierbei handelt es sich um drei akustische Moden und vier optische Zweige, welche in der kubischen Phase alle dreifach degeneriert sind, für die drei Raumrichtungen. Die akustischen Moden besitzen hierbei die  $F_{1u}$ -Symmetrie, von den vier optischen Moden besitzen drei ebenfalls die  $F_{1u}$ -Symmetrie und eine die  $F_{2u}$ -Symmetrie.

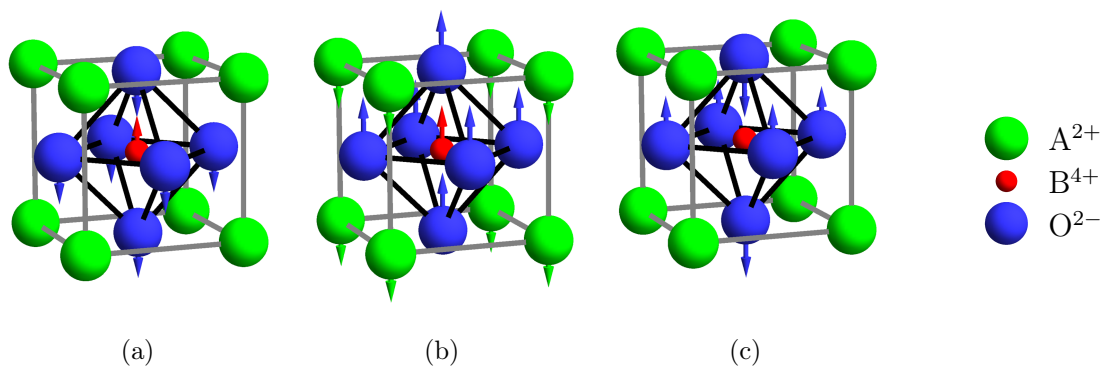


Abbildung 2.3: Die drei dipolaktiven Gitterschwingungen der Ionen der kubischen  $ABO_3$ -Perowskitstruktur. Die relative Ionenschwingung ist durch Pfeile veranschaulicht. (a) Slater-Mode, (b) Last-Mode und (c) Axem-Mode.

Für jedes dieser Phononen gibt es die transversale und die longitudinale Konfiguration. Bei den transversalen Phononen ist die Gitterschwingung senkrecht zur Phononenausbreitungsrichtung. Für die longitudinalen Phononen ist der Schwingungsvektor hingegen parallel zur Ausbreitungsrichtung. Hieraus leiten sich die Abkürzungen: TA (transversal akustisch), LA (longitudinal akustisch), TO (transversal optisch) und LO (longitudinal optisch) ab.

In der Literatur gibt es bei der Bezeichnung der einzelnen Phononen für die Perowskite Unterschiede. Einerseits werden nur die infrarot aktiven optischen Moden mit  $F_{1u}$ -Symmetrie ihrer Frequenz bzw. Energie nach aufsteigend mit 1, 2, 3 benannt, da die  $F_{2u}$  (manchmal auch als R-Mode für Rotation bezeichnet) sowohl IR als auch

Raman inaktiv ist [53, 56–60]. Andererseits werden auch alle optischen Moden ihrer Frequenz nach aufsteigend benannt wodurch die Mode mit  $F_{2u}$  die Nomenklatur 3 erhält und die letzte Mode der  $F_{1u}$ -Symmetrie weiterführend als 4 bezeichnet wird [61–67]. In dieser Arbeit wird die erste Nomenklatur verwendet.

Die drei Gitterschwingungen mit  $F_{1u}$  (1, 2, 3) sind in Abb.2.3 schematisch dargestellt. Bei der niederenergetischen Mode (Abb.2.3(a)) handelt es sich um eine relative Schwingung des B-Ions in der Mitte der Elementarzelle gegen den Sauerstoff-Oktaeder. Sie wird nach J. C. Slater auch als „Slater-Mode“ bezeichnet [68]. Die zweite Mode (Abb.2.3(b)) ist eine Oszillation des  $BO_6$ -Oktaeder-Gerüsts gegen die A-Ionen, welche auch als „Last-Mode“ bezeichnet wird [69]. Bei dem energetisch am höchsten liegenden Phonon (Abb.2.3(c)) schwingen die Sauerstoffionen benachbarter Ebenen gegeneinander. Diese sogenannte „Axe-Mode“ ist nach J. D. Axe bezeichnet [70].

### 2.2.3 Die (001)- und (111)-Oberfläche der Perowskite

Die (001)-Oberfläche stellt die stabilste Oberfläche der  $ABO_3$ -Perowskite dar, was sich aus ihrer Ladungsneutralität erklärt. Abb.2.4(a) zeigt die Oberfläche mit ihren zwei möglichen Terminierungen. Dabei liegen entweder  $BO_2$ - (Abb.2.4(a) links) oder  $AO$ -Toplagen (Abb.2.4(a) rechts) vor. Bei der  $BO_2$ -Terminierung ist das B-Kation 5-fach O-koordiniert im Gegensatz zu der 6-fach Koordination im Volumen. Bei der  $AO$ -Terminierung sind die A-Kationen nur 8-fach O-koordiniert und nicht 12-fach, wie im Volumen. Der Abstand zwischen A- und O-Ionen beträgt  $a/\sqrt{2}$  und zwischen B- und O-Ion  $a/2$ . Durch die Ladungsneutralität werden keine Dipole ausgebildet und im ionischen Bild bleibt die formale Ionenladung der A- und B-Kationen an der Oberfläche erhalten.

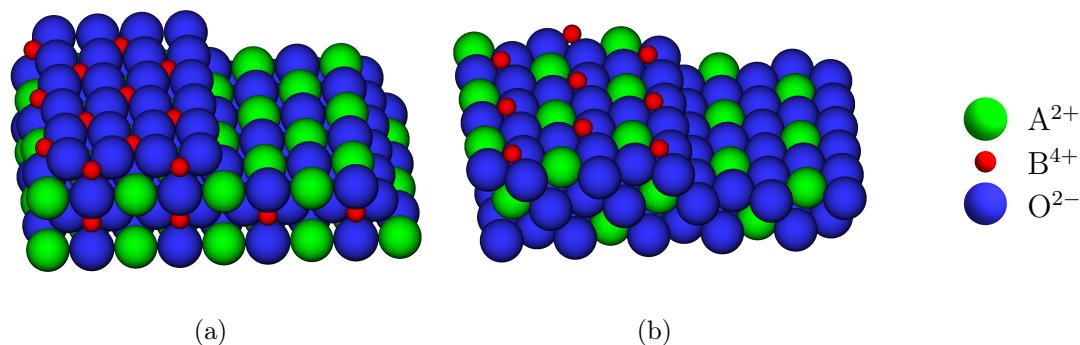


Abbildung 2.4: (a) Kugelmodell der (001)-Oberfläche einer kubischen Perowskitstruktur mit (links)  $BO_2$ - und (rechts)  $AO$ -Oberflächenterminierung. (b) Kugelmodell der polaren (111)-Oberfläche einer kubischen Perowskitstruktur mit (links)  $B$ -Terminierung (Ladung +4) und (rechts)  $AO_3$ -Terminierung (Ladung -4).

Im Gegensatz zur (001)- ist die (111)-Perowskitoberfläche polar, das heißt es bildet sich an der Oberfläche eine effektive Ladung aus, welche in einem elektrischen Dipolmoment senkrecht zu Oberfläche resultiert. Weiterhin lässt sich hieraus schlussfolgern, dass die (111)-Oberfläche energetisch instabil ist. Auch diese Oberfläche weist zwei verschiedene Terminierungen auf, die B-terminierte (Abb.2.4(b) links) mit einer formalen Ladung von +4 und die  $\text{AO}_3$ -terminierte (Abb.2.4(b) rechts) Oberfläche mit einer formalen Ladung von -4. Der Gittervektor der (111)-Fläche entspricht der Seitendiagonalen der kubischen Elementarzelle und hat folglich eine Länge von  $\sqrt{2}a$ . Der Abstand zwischen den A- und O-Ionen ist der Gleiche wie bei der (001)-Oberfläche und beträgt  $a/\sqrt{2}$ . Das A-Kation ist für diese Oberfläche 9-fach koordiniert. Auf der B-terminierten Oberfläche liegt das B-Ion in einer 3-fach Sauerstoffmulde. Für diese Terminierung befinden sich sowohl A- als auch B-Kationen in einer offenen Anordnung, ohne Ladungsausgleich auf der Oberfläche (Abb.2.4(b) links).

Diese Oberfläche ist polar und damit energetisch instabil. Zu ihrer Stabilisierung muss der Dipol senkrecht zur Oberfläche aufgehoben werden. Dies kann durch Adsorption von Atomen oder Molekülen an der Oberfläche, einer Ladungsumverteilung durch Rekonstruktion der Oberfläche, über Bildung von Defektstrukturen oder durch Facettenbildung geschehen [71, 72]. Beispielweise rekonstruieren  $\text{BaTiO}_3$  (111)- und  $\text{SrTiO}_3$  (111)-Oberflächen über die Bildung von  $\text{Ti}^{3+}$ -O-Leerstellenkomplexen, welche die Oberfläche neutralisieren bzw. stabilisieren [73–75].

## 2.2.4 Strontiumtitanat ( $\text{SrTiO}_3$ )

Strontiumtitanat ist ein  $\text{ABO}_3$ -Perowskit, welches bei Raumtemperatur eine kubischer Elementarzelle besitzt, wie in Abb.2.2 gezeigt. Bei dieser werden die Plätze der  $\text{A}^{2+}$ - und  $\text{B}^{4+}$ -Kationen von Strontium (Sr) und Titan (Ti) eingenommen. Der Gitterparameter  $a$  beträgt für  $\text{SrTiO}_3$  bei Raumtemperatur  $3.905 \text{ \AA}$  woraus sich ein Ti-O-Abstand von  $1.953 \text{ \AA}$  ergibt. Beim Kühlen von  $\text{SrTiO}_3$  unter Raumtemperatur erfolgt bei 110 K ein Phasenübergang von der kubischen zur tetragonale Struktur, wobei sich kein ferroelektisches Verhalten ausprägt [76]. Bei Temperaturen unterhalb von 0,3 K wird  $\text{SrTiO}_3$  zudem supraleitend [77].

Reines  $\text{SrTiO}_3$  gehört mit einer Bandlücke von 3,25 bis 3,50 eV zu der Klasse der Halbleiter [78, 79]. Das Bandschema von  $\text{SrTiO}_3$  lässt sich über lokalisierte Ladungen im Ionenmodell beschreiben. Die Einheitszelle besteht aus einem  $\text{Sr}^{2+}$ -, einem  $\text{Ti}^{4+}$ - und drei  $\text{O}^{2-}$ -Ionen. Die obersten besetzten Zustände sind die O 2p-Zustände, welche vorrangig das Valenzband bilden. Das Leitungsband wird von den niedrigsten unbesetzten Zuständen, den Ti 3d-Zuständen gebildet. Der obere Teil des Leitungsbandes besteht aus den Sr 4d-Zuständen. Die obersten besetzten Zustände von Sr liegen mit ca. -13 eV weit unter dem Valenzband. Daher kommt es nicht zur Hybridisierung mit anderen Valenzbandzuständen. Im Gegensatz dazu findet eine teilweise Hybridisierung der Ti 3d und O 2p-Zustände im unteren Teil des Valenzbandes statt, was bedeutet, dass die Ti-O-Bindung einen kovalenten Anteil besitzt [80].

Für Untersuchungsmethoden, welche Elektronen nutzen, ist jedoch eine geringe Leitfähigkeit erforderlich. Eine Möglichkeit der Dotierung von  $\text{SrTiO}_3$  und somit der Erzeugung einer Leitfähigkeit, ist das Heizen unter reduzierenden Bedingungen,



wie sie im Ultrahochvacuum (UHV<sup>2</sup>) gegeben sind. Durch die reduzierenden Bedingungen werden Sauerstoff-Leerstellen an der Oberfläche erzeugt, welche bei hohen Temperaturen in das Kristallvolumen diffundieren. Hierdurch wird eine n-Dotierung durch die freien Elektronen der Kationen erzeugt. Bei dieser Art der Dotierung treten zusätzlich noch eine Vielzahl von Oberflächenrekonstruktionen auf, je nach Präparationsbedingungen [81, 82]. Eine weitere Möglichkeit der Dotierung ist das Einbringen von Fremdatomen. Bei SrTiO<sub>3</sub> wird hierzu üblicherweise der Donator Niob (Nb) verwendet, welcher das Ti-Ion in der Mitte der Einheitszelle ersetzt. Da Nb fünfwertig ist und ein Valenzelektron mehr als Ti besitzt, bildet sich ebenfalls eine n-Dotierung aus. Als makroskopische Auswirkung der Dotierung zeigt sich eine Änderung der optischen Eigenschaften. So ändert sich mit der Dotierung die Farbe des SrTiO<sub>3</sub> von milchig weiß über grau zu schwarz.

Für Strontiumtitanat ist zudem bekannt, dass es an der Grenzfläche ein 2DEG bilden kann. Dies wurde erstmalig für die (001)-SrTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub>-Grenzfläche entdeckt [14–16, 20, 83]. Mittlerweile ist aber auch bekannt, dass die SrTiO<sub>3</sub> (001)-Oberfläche ein 2DEG ausbilden kann [21, 84, 85]. Hierzu müssen Sauerstoff-Leerstellen an der Oberfläche bei tiefen Temperaturen ( $\leq 90$  K) erzeugt werden, sodass diese nicht in das Kristallvolumen eindiffundieren können [21, 85]. Dies kann durch die Bestrahlung mit UV-Licht oder den Beschuss mit hochenergetischen Elektronen herbeigeführt werden [84, 86].

### 2.2.5 Bariumtitanat (BaTiO<sub>3</sub>)

Bariumtitanat gehört wie Strontiumtitanat zur Materialklasse der Perowskite. Das Strontium (Sr) mit seinem Ionenradius von 1,44 pm ist hier durch das Barium (Ba) mit einem Ionenradius von 1,61 pm ersetzt [87]. Schon diese kleine Änderung führt zu enormen Veränderungen der Eigenschaften. Bariumtitanat bildet die kubische Perowskitstruktur nur zwischen 400 K und 1730 K aus. Der Gitterparameter von BaTiO<sub>3</sub> in dieser Phase beträgt 4.000 Å. Oberhalb von 1730 K findet der Übergang in eine hexagonale Phase statt [43], die wie die kubische Phase keine Polarisation aufweist [88, 89].

Unterhalb von 400 K bis 275 K und somit bei Raumtemperatur ist die Einheitszelle tetragonal in eine der  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen verzerrt, wie in Abb.2.5 veranschaulicht. Diese Verzerrung beruht auf der Verschiebung des Sauerstoff-Oktaeder entlang dieser Richtung, die als c-Achse definiert wird. Zusätzlich wird das Ti-Ion aus der Mitte des Oktaeders verschoben [90]. Diese Änderungen führen zu einer Vergrößerung der Einheitszelle entlang dieser  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen um ca. 1 % und einer entsprechenden Verkleinerung der Elementarzelle entlang der anderen beiden  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen [91]. Hierdurch ergeben sich die Gitterparameter  $c = 4,038$  Å für die gestreckte Richtung und  $a = 3,994$  Å für die beiden anderen Raumrichtungen [91]. Durch die Verschiebung des Ti-Ions relativ zum O-Oktaeder kommt es zur Ausbildung eines elektrischen Dipols und somit zu einer spontanen elektrischen Polarisation im BaTiO<sub>3</sub>. Dieser Dipol ist entlang des verschobenen Ti-Ions gerichtet. Materialien, welche solch eine spontane elektrische Polarisation aufweisen, werden als Ferroelektrika bezeichnet [92].

<sup>2</sup>Ultra High Vacuum, (engl.)

Ihre Ferroelektrizität ist eng verbunden mit anderen interessanten physikalischen Eigenschaften, wie z. B. dem piezoelektrischen Effekt (Änderung der Polarisation durch elastische Kräfte) und der Pyroelektrizität (Änderung der Polarisation durch Temperaturänderung).

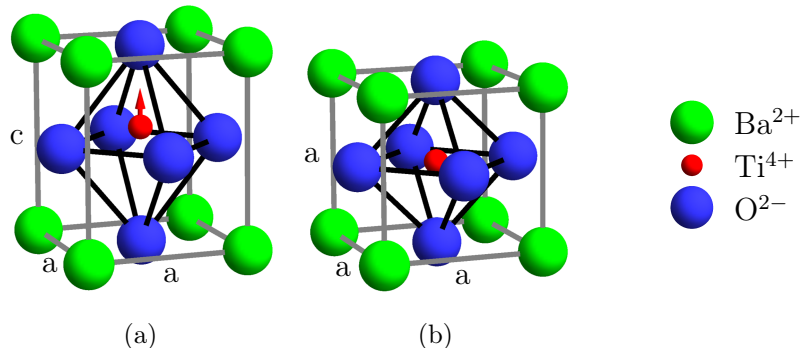


Abbildung 2.5: (a) Einheitszelle der BaTiO<sub>3</sub>-Perowskitstruktur in der tetragonalen Phase. Die Verschiebung des Ti-Ions und die Vergrößerung der Elementarzelle in dieser Richtung ist mit einem roten Pfeil veranschaulicht. (b) Zum Vergleich die kubische Perowskitstruktur von BaTiO<sub>3</sub>.

Für Temperaturen unter 275 K finden sich noch zwei weitere ferroelektrische Phasen. Zwischen 275 K und 180 K liegt BaTiO<sub>3</sub> in seiner orthorhombischen Phase vor. Hier ist die Polarisation entlang einer der  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen ausgerichtet [88, 89]. Unterhalb von 180 K wird die rhomboedrische Phase mit  $\langle 111 \rangle$ -Polarisation beobachtet [88, 89].

Die elektronischen Eigenschaften von BaTiO<sub>3</sub> sind denen von SrTiO<sub>3</sub> sehr ähnlich. So ist Bariumtitanat bei Raumtemperatur ebenfalls ein Isolator. Die experimentell bestimmte Bandlücke von BaTiO<sub>3</sub> beträgt 3,2 eV [93, 94]. Wie beim SrTiO<sub>3</sub> lässt sich die Bandstruktur von BaTiO<sub>3</sub> über lokalisierte Ladungen im Ionenmodell beschreiben. Die obersten besetzten Zustände sind die O 2p-Zustände, welche vorrangig das Valenzband bilden. Das Leitungsband wird von den niedrigsten unbesetzten Zuständen, den Ti 3d-Zuständen, gebildet, ähnlich wie beim Strontiumtitanat. Der obere Teil des Leitungsbandes besteht aus den Ba 5d-Zuständen. Die obersten besetzten Zustände von Ba liegen mit ca. -9 eV weit unter dem Valenzband. Daher kommt es auch hier nicht zur Hybridisierung mit anderen Valenzbandzuständen, hingegen findet eine teilweise Hybridisierung der Ti- und O-Zustände im unteren Teil des Valenzbandes statt. Das bedeutet, dass die Ti-O-Bindung bei Bariumtitanat wie auch bei Strontiumtitanat einen starken kovalenten Anteil besitzt [95].

### 2.2.6 Die Ruddlesden-Popper-Serie von SrRuO<sub>3</sub>

Das dritte in dieser Arbeit untersuchte Perowskit ist Strontiumruthenat. Bei dieser Verbindung wird im Vergleich zu Strontiumtitanat und Bariumtitanat das Übergangsmetall Titan (Ti) mit einem Ionenradius von 0,74 pm ersetzt durch Ruthenium

(Ru) mit einem Ionenradius von 0,62 pm. Dies beeinflusst die Strukturbildung drastisch, sodass sich die kubische Perowskit-Einheitszelle erst für Temperaturen oberhalb 950 K ausbilden kann [96]. Im Temperaturbereich zwischen 820 K und 950 K liegt  $\text{SrRuO}_3$  in der tetragonalen Phase vor. Für Temperaturen kleiner als 820 K, und somit auch bei Raumtemperatur, nimmt es eine orthorhombische Struktur an [97]. Da die Verzerrung der kubischen Einheitszelle jedoch nur sehr klein ist, wird  $\text{SrRuO}_3$  in den meisten Fällen mit einer pseudokubischen Einheitszelle beschrieben, was für einen Großteil der Anwendungen eine ausreichend gute Näherung ist. Die Gitterkonstante der pseudokubischen Elementarzelle beträgt  $a_K = 3,930 \text{ \AA}$ .

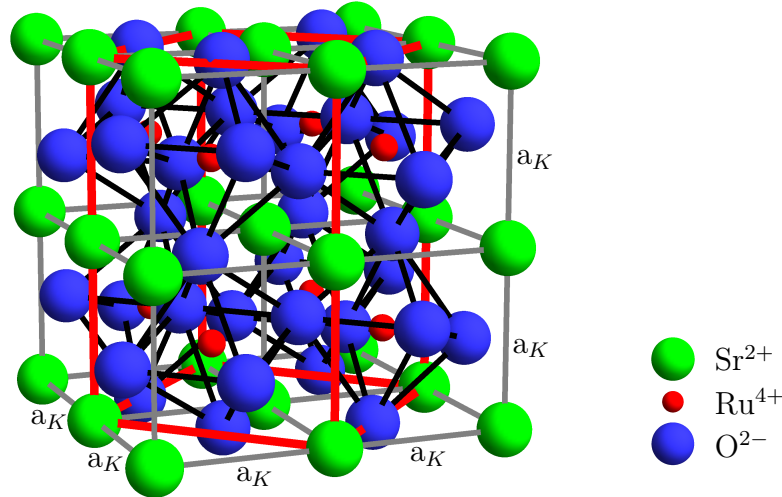


Abbildung 2.6:  $(2 \times 2 \times 2)$  Einheitszellen der pseudokubischen  $\text{SrRuO}_3$ -Perowskitstruktur. Die Sauerstoff-Oktaeder sind entlang der c-Achse alternierend verkippt und um die b-Achse rotiert wie bei der orthorhombischen Struktur. Die orthorhombische Einheitszelle ist in rot eingezeichnet.

In Abb.2.6 ist die Struktur von Strontiumruthenat dargestellt. Die orthorhombische Einheitszelle ist gegenüber der Kubischen um  $45^\circ$  gedreht und besitzt das vierfache Volumen. Die Gitterparameter der orthorhombischen Einheitszelle sind [98]:

$$\begin{aligned} a_O &= 5,567 \text{ \AA} \approx \sqrt{2}a_K \\ b_O &= 5,530 \text{ \AA} \approx \sqrt{2}a_K \\ c_O &= 7,845 \text{ \AA} \approx 2 a_K \end{aligned}$$

Die Änderung zur orthorhombischen Struktur ist bedingt durch eine geometrische Verzerrung der  $\text{RuO}_6$ -Oktaeder [99–102]. Diese sind entlang der c-Achse alternierend verkippt und gleichzeitig um die b-Achse der orthorhombischen Zelle rotiert, wie in Abb.2.6 veranschaulicht. Hierdurch ändert sich der Bindungswinkel zwischen Ru-O-Ru von  $180^\circ$  zu  $162^\circ$  bis  $159^\circ$  [101, 103]. Weiterhin besitzt  $\text{SrRuO}_3$  noch einen Phasenübergang bei 165 K. Beim Unterschreiten dieser Curietemperatur wechselt  $\text{SrRuO}_3$  von einem paramagnetischen in einen ferromagnetischen Zustand [33, 104].

Im Gegensatz zu  $\text{SrTiO}_3$  und  $\text{BaTiO}_3$  zeigt  $\text{SrRuO}_3$  ein metallisches Verhalten und weist somit keine Bandlücke auf. Wie für die ersten beiden Perowskite bilden auch hier die O 2p-Zustände das Valenzband [105, 106]. Jedoch ist das Leitungsband, dass auch hier von den 4d-Zuständen des Übergangsmetalle Ru gebildet wird, nur teilweise besetzt. Der obere Teil des Leitungsbandes wird von den unbesetzten Sr 4d-Zuständen gebildet und die obersten besetzten Zustände von Sr liegen weit unter dem Valenzband. Dadurch kommt es bei  $\text{SrRuO}_3$  ebenfalls zu einer starken Hybridisierung der O 2p- mit den Ru 4d-Orbitalen während eine Hybridisierung mit Sr-Zuständen ausbleibt [105, 106].

Viele Perowskite, unter anderem auch  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{SrRuO}_3$ , sind Teil einer ganzen Strukturfamilie, die als Ruddlesden-Popper-Serie bezeichnet wird [107, 108]. Diese geschichteten Strukturen haben die allgemeine Summenformel  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ . Manchmal ist auch die Strukturformel  $(\text{AO})-(\text{ABO}_3)_n$ , welche Steinsalzstruktur und Perowskitstruktur unterscheidet, oder die Strukturformel  $(\text{AO})_{n+1}(\text{BO}_2)_n$ , welche sich auf die Ebenenanzahl  $n$  bezieht, angegeben. Für die Ruddlesden-Popper-Serie von  $\text{SrRuO}_3$  ergeben sich  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$  bzw. die Strukturformeln  $(\text{SrO})-(\text{SrRuO}_3)_n$  und  $(\text{SrO})_{n+1}(\text{RuO}_2)_n$ . Bei diesen Strukturen handelt es sich um eine Abfolge von jeweils  $n$  Perowskit-Einheitszellen, die durch eine SrO-Schicht der Steinsalzstruktur voneinander getrennt sind. Andererseits ist vorstellbar, dass nach jeweils  $n$  Perowskitzellen eine Verrückung des Kubus um  $a/2$  und  $b/2$  stattfindet. In Abb.2.7 ist die pseudokubische Struktur für  $n = 1$  (2.7(a)),  $n = 2$  (2.7(b)),  $n = 3$  (2.7(c)) und  $n = \infty$  (2.7(d)) dargestellt. Zur Veranschaulichung wurde die Verzerrung der Sauerstoff-Oktaeder vernachlässigt. Für diese Indizes ergeben sich die Summenformeln  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$ ,  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$  und die normale Perowskitstruktur  $\text{SrRuO}_3$  für den Grenzfall  $n = \infty$ . Für den zweiten Grenzfall  $n = 0$  würde sich die Steinsalzstruktur SrO ergeben.

Da es sich bei dieser Klasse von Strukturen um geschichtete Systeme handelt, gibt es eine starke Anisotropie vieler physikalischer Eigenschaften parallel gegenüber senkrecht der Schichtung [109]. Hieraus können sich wiederum neue Eigenschaften für die jeweilige Schichtstruktur ergeben. Gerade für das einlagige Schichtsystem  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$ , (Abb.2.7(a)) muss von stark anisotropen elektrischen Eigenschaften ausgegangen werden [110, 111]. Auf Grund der nicht leitenden Zwischenschichten ist der spezifische Widerstand in der c-Achsenrichtung wesentlich größer als in der ab-Ebene, wobei die c-Achse senkrecht zur Schichtung steht. Auch die Fermifläche hat einen stark zweidimensionalen Charakter [112–115].

$\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$  hat im Gegensatz zu  $\text{SrRuO}_3$  eine tetragonale Struktur der Raumgruppe  $I4/mmm$  [33, 116]. Die Gitterparameter wurden bestimmt zu  $a = b = 3,87 \text{ \AA}$  und  $c = 12,74 \text{ \AA}$  [117] wobei der Rotationswinkel der Sauerstoff-Oktaeder  $8,5^\circ$  beträgt [118]. Diese Struktur ist mit der Struktur von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  identisch, dem Ausgangsmaterial für den bekanntesten Hoch- $T_c$ -Supraleiter  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  [119]. Dennoch zeigt  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$  unkonventionelle Supraleitung unterhalb einer kritischen Temperatur von  $1,5 \text{ K}$  [120]. Zudem zeigt  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$  den Zustand der Landau-Fermi-Flüssigkeit (LFL<sup>3</sup>-Zustand) ab einer Temperatur von  $20 \text{ K}$ . Im Gegensatz zum dreidimensionalen Perowskit  $\text{SrRuO}_3$  zeigt  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$  in keinem Temperaturbereich ferromagnetisches

---

<sup>3</sup>Landau Fermi Liquid, (engl.)

Verhalten. Für das Schichtsystem mit  $n = 2$  wurden hingegen bei tiefen Temperaturen unter 100 K wieder ferromagnetische Eigenschaften gefunden [121, 122].

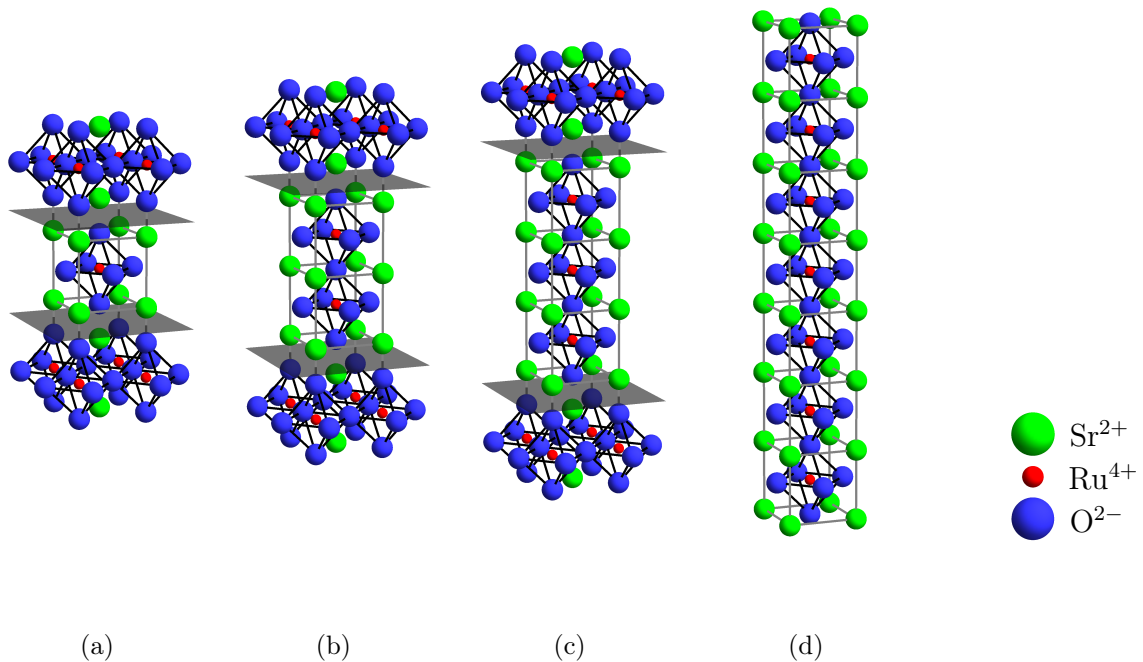


Abbildung 2.7: Ruddlesdon-Popper-Serie des pseudokubischen Strontiumruthenats für (a)  $n = 1$  ( $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$ ), (b)  $n = 2$  ( $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ ), (c)  $n = 3$  ( $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ ) und (d)  $n = \infty$  ( $\text{SrRuO}_3$ ). Die Spaltebenen sind in Grau gezeigt. Es handelt sich um eine Abfolge von jeweils  $n$   $\text{SrRuO}_3$ -Perowskit-Einheitenzellen, die durch eine  $\text{SrO}$ -Schicht der Steinsalzstruktur voneinander getrennt sind. Die Verzerrung der Sauerstoff-Oktaeder wurde vernachlässigt.

Das zweilagige System  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  ist bezüglich seiner Struktur dem einlagigen System  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$  sehr ähnlich. Es hat dieselbe tetragonale Raumgruppe  $I4/mmm$  mit den Gitterparametern  $a = b = 3,890 \text{ \AA}$  und  $c = 20,732 \text{ \AA}$  sowie den Rotationswinkeln der Sauerstoff-Oktaeder von  $6,8^\circ$  bis  $7,0^\circ$  [123–125]. Da es sich hier auch um ein Schichtsystem handelt, sind die metallischen Eigenschaften von  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  quasi zweidimensional und es kann als quasi-zweidimensionales System mit zylindrischer Fermifläche eingeordnet werden [121]. Jedoch ist die Anisotropie nicht so stark ausgeprägt wie bei  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$ . Zudem wurde zusätzlich auch eine Anisotropie des elektrischen Widerstandes innerhalb der  $ab$ -Ebene nachgewiesen [126, 127].  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  besitzt keine supraleitenden Eigenschaften. Dafür besitzt dieser Vertreter der Ruddlesdon-Popper-Serie von  $\text{SrRuO}_3$  einen quantenkritischen Punkt (QCP<sup>4</sup>) [128–130].

<sup>4</sup>Quantum Critical Point, (engl.)

## 2.3 Anregungen im optischen Spektrum: dielektrische Theorie

Bei der Bestrahlung eines Festkörpers mit elektromagnetischen Wellen kann es zu verschiedensten Anregungen kommen. Diese Anregungen können Übergänge zwischen zwei Bändern (Interbandübergänge), Dichteschwingungen der freien Elektronen (Intraband) oder Gitterschwingungen der Atome sein. Die beiden zuletzt genannten werden über die Quasiteilchen genannt Plasmonen und Phononen beschrieben. Da die Phononen sehr stark von der Symmetrie des Gitters abhängig sind, werden sie synonym auch als Gitterschwingungen bezeichnet. Somit ermöglicht die Untersuchung von Phononen detaillierte Einsichten in Struktur, Ordnung und Phasenübergänge eines Festkörpers. Des Weiteren kann es, vor allem in ionischen Kristallen, zu einer Anregung eines Elektrons kommen, welches an ein Phonon gekoppelt ist. Bei diesen sogenannten Polaronen bewegt sich das Elektron in einem durch die Wechselwirkung mit den schweren Atomrümpfen verursachten Verzerrungsfeld. Durch die gegenseitige Anziehung von Elektron und Atomrumpf besitzt das Elektron eines Polarons eine erhöhte effektive Masse  $m_{eff}$ .

Alle diese Anregungsarten tragen zur Dielektrizität des Festkörpers bei und haben eine charakteristische Frequenzabhängigkeiten. Somit besitzt die Dielektrizitätszahl  $\varepsilon(\omega)$  auch eine Frequenzabhängigkeit, welche für  $n$  voneinander unabhängige Anregungen eine Superposition der einzelnen Anregungen  $\varepsilon_i(\omega)$  ist:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{i=1}^n \varepsilon_i(\omega). \quad (2.4)$$

Hierbei stellt  $\varepsilon_\infty$  die optische Dielektrizitätszahl für unendliche Frequenzen  $\omega$  dar. Diese enthält den Beitrag der Rumpfelektronen, welcher im hochenergetischen Bereich liegt und für den niederenergetischen Infrarot-Bereich als Konstante  $\varepsilon_\infty$  angenommen werden kann.

### 2.3.1 Reflektivität, Dielektrizitätszahl und Leitfähigkeit

Die Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR<sup>5</sup>-Spektroskopie), kurz Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie), hat die gleichen Auswahlkriterien wie die in dieser Arbeit verwendete HREELS-Methode. Die gemessenen Schwingungen müssen ein veränderbares oder induzierbares Dipolmoment aufweisen, um mit der elektromagnetischen Strahlung wechselwirken zu können. Bei der IR-Spektroskopie wird die Reflektivität  $R(\omega)$  und/oder die Transmissivität  $T(\omega)$  einer Probe anhand der Intensität des reflektierten  $I_R(\omega)$  bzw. des transmittierten  $I_T(\omega)$  Licht gemessen. Da sich bei der Reflektion einer elektromagnetischen Welle neben der Amplitude auch die Phase  $\varphi(\omega)$  ändert, muss die Reflektivität  $R(\omega)$  als komplexe Zahl behandelt werden, mit dem Real- und Imaginärteil  $r_1(\omega)$  und  $r_2(\omega)$ :

$$R(\omega) = r_1(\omega) + ir_2(\omega) = \sqrt{|R(\omega)|} e^{i\varphi(\omega)}. \quad (2.5)$$

---

<sup>5</sup>Fourier Transform Infrared Spectroscopy, (engl.)

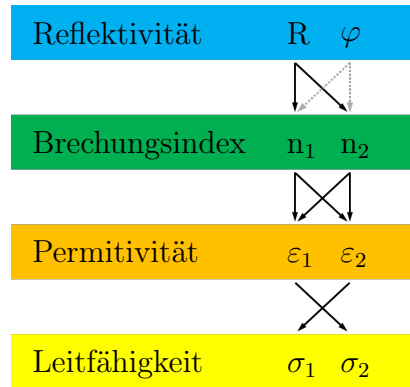


Abbildung 2.8: Flussdiagramm der Beziehungen zwischen den gebräuchlichen physikalischer Größen in der Elektrodynamik:  $R$ ,  $n$  und  $\varepsilon$ ,  $\sigma$ . Die Pfeile geben mögliche mathematische Umrechnungen an.

Für die Reflektion einer transversalen Welle an einem Medium mit komplexem Brechungsindex  $n(\omega)$  gilt:

$$R(\omega) = \left| \frac{n(\omega) - 1}{n(\omega) + 1} \right|^2 = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2. \quad (2.6)$$

Wobei der komplexe Brechungsindex  $n(\omega)$  mit den entsprechenden Real- und Imaginärteil  $n_1(\omega)$  und  $n_2(\omega)$  definiert ist als:

$$n(\omega) = n_1(\omega) + i n_2(\omega). \quad (2.7)$$

Analog lässt sich die komplexe Dielektrizitätszahl  $\varepsilon(\omega)$  mit den entsprechenden Real- und Imaginärteil  $\varepsilon_1(\omega)$  und  $\varepsilon_2(\omega)$  darstellt:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega). \quad (2.8)$$

Der Brechungsindex  $n(\omega)$  kann durch eine einfache Beziehung in die Dielektrizitätszahl  $\varepsilon(\omega)$  überführt werden [131]:

$$\varepsilon(\omega) = n(\omega)^2. \quad (2.9)$$

Daraus folgt für den Real- und Imaginärteil von  $\varepsilon(\omega)$  unmittelbar:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(\omega) &= n_1(\omega)^2 - n_2(\omega)^2 \\ \varepsilon_2(\omega) &= 2 n_1(\omega) n_2(\omega). \end{aligned} \quad (2.10)$$

Für die ebenfalls komplexe elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma(\omega)$ , definiert mit:

$$\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i \sigma_2(\omega) \quad (2.11)$$

existiert eine ebenso einfache Beziehung zu  $\varepsilon(\omega)$ :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{i}{\omega \varepsilon_0} \sigma(\omega). \quad (2.12)$$

Hier ist  $\varepsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Der Realteil wird somit in den Imaginärteil und umgekehrt überführt:

$$\begin{aligned}\sigma_1(\omega) &= \omega\varepsilon_0 \varepsilon_2(\omega) \\ \sigma_2(\omega) &= \omega\varepsilon_0 [1 - \varepsilon_1(\omega)].\end{aligned}\tag{2.13}$$

In der IR-Spektroskopie wird häufig die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  mit der Einheit  $\text{cm}^{-1}$  verwendet, welche der Kehrwert der Wellenlänge  $\lambda$  ist. In den Materialwissenschaften wird oftmals auch die Frequenz  $f$  bzw. Energie  $E$  angegeben. Diese können mit Hilfe des Planckschen Wirkungsquantum  $h$  ineinander überführt werden:

$$E = hf = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}.\tag{2.14}$$

Hieraus ergibt sich:

$$1 \text{ meV} = 0,242 \text{ THz} = 1240 \mu\text{m} = 8,066 \text{ cm}^{-1}.\tag{2.15}$$

### 2.3.2 Lorentz-Oszillator

Das einfachste Modell zur Beschreibung von Schwingungen ist der Lorentz-Oszillator. Hierbei wird eine lineare Kopplung der Gitteratome, wie durch Federn, vorausgesetzt. IR-aktive Gitterschwingungen eines Festkörpers können mit diesem einfachen Modell gut beschrieben werden. Dies gelingt vor allem für einfachere Systeme wie z. B. binäre Oxide wie NiO. Hierbei wird der Beitrag der polaren Phononen zur dielektrischen Funktion  $\varepsilon(\omega)$  als Summe von  $j$  klassischen gedämpften harmonischen Oszillatoren beschrieben:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \frac{\omega_{TO,j}^2 \Delta\varepsilon_j}{\omega_{TO,j}^2 - \omega^2 + i\omega \gamma_{TO,j}}.\tag{2.16}$$

Dabei stellen  $\omega_{TO,j}$ ,  $\gamma_{TO,j}$  und  $\Delta\varepsilon_j$  die Frequenz, Dämpfung und dielektrische Stärke des  $j$ -ten TO-Phonons dar [132]. In der Literatur wird häufig auch die Oszillatorstärke  $S_j = \Delta\varepsilon_j \omega_{TO,j}^2$  angegeben. Die dielektrische Stärke ist der Beitrag des  $j$ -ten TO-Phonons zur statischen Permittivität  $\varepsilon(0)$  und alle hochenergetischen Anregungen zur Permittivität gehen als Konstante  $\varepsilon_\infty$  ein. Damit gilt:

$$\varepsilon(0) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \Delta\varepsilon_j.\tag{2.17}$$

Die dielektrische Stärke des  $j$ -ten TO-Phononen kann über die Aufspaltung der TO- und LO-Moden wie folgt berechnet werden:

$$\Delta\varepsilon_j = \varepsilon_\infty \frac{\omega_{LO,j}^2 - \omega_{TO,j}^2}{\omega_{TO,j}^2} \prod_{k \neq j} \frac{\omega_{LO,k}^2 - \omega_{TO,j}^2}{\omega_{TO,k}^2 - \omega_{TO,j}^2}.\tag{2.18}$$

In Abb.2.9 ist die Frequenzabhängigkeit der verschiedenen physikalischen Größen für einen Lorentz-Oszillator mit den Parametern für NiO ( $\omega_{TO} = 388$ ,  $\omega_{LO} = 584$ ,  $\varepsilon(0) = 12$ ,  $\varepsilon_\infty = 5,25$ ,  $\gamma_{TO} = 14$  und  $\gamma_{LO} = 14$ ) dargestellt. NiO ist ein binäres



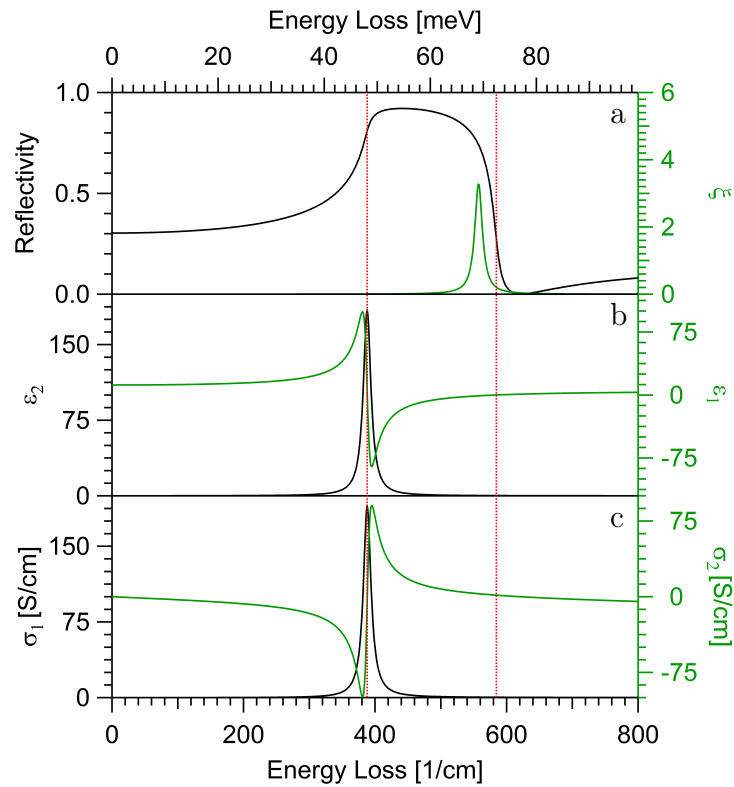


Abbildung 2.9: Beispielspektren für die Reflektivität  $R$  und die Oberflächenverlustfunktion  $\xi$  (a), des Real-  $\varepsilon_1$  und Imaginärteils  $\varepsilon_2$  der dielektrischen Funktion  $\varepsilon(\omega)$  (b) sowie des Real-  $\sigma_2$  und Imaginärteils  $\sigma_1$  der Leitfähigkeit  $\sigma(\omega)$  (c), berechnet für die Anregung eines Lorentz-Oszillators mit den Werten von NiO. Die Frequenzen des TO- und LO-Phonons sind mit roten gestrichelten Linien angezeigt.

Oxid mit nur einer dipolaktiven Mode, der Oszillation der Ni- und O-Ionen gegeneinander. Der Realteil der dielektrischen Funktion  $\varepsilon_1$  (Abb.2.9 b, grün) zeigt zwei Nulldurchgänge. Der erste Nulldurchgang liegt genau bei  $\omega = \omega_{TO}$ , wo auch die Lorentzkurve des Imaginärteils  $\varepsilon_2$  (Abb.2.9 b, schwarz) ihr Maximum besitzt. Die Höhe und Breite dieser Kurve werden von der dielektrische Stärke  $\Delta\varepsilon$  und der Dämpfung  $\gamma_{TO}$  bestimmt. Die zweite Nullstelle befindet sich bei höheren Frequenzen, das heißt bei genau  $\omega = \omega_{LO}$  und wird daher auch als longitudinale Resonanzfrequenz bezeichnet. Die Bedingung für longitudinale Phononen ist  $\varepsilon(\omega) = 0$ . Des Weiteren besitzt  $\varepsilon_1$  einen Schnittpunkt mit der Ordinate, welcher sich genau bei  $\varepsilon(0)$  befindet.

Im Bereich zwischen  $\omega_{TO}$  und  $\omega_{LO}$  (Abb.2.9, rote Striche) ist  $\varepsilon_1$  negativ. Dies bedeutet, dass elektromagnetische Wellen im Festkörper stark gedämpft werden und Licht somit nicht eindringen kann. Für diesen Bereich ist die Reflektivität  $R$  (Abb.2.9 a, schwarz) nahezu eins. In der IR-Spektroskopie spricht man hier von einer Absorptions-Bande. Der Realteil der Leitfähigkeit  $\sigma_1$  (Abb.2.9 c, schwarz) besitzt ebenfalls eine Resonanz, welche wie die Lorentzkurve des Imaginärteils  $\varepsilon_2$  von  $\Delta\varepsilon$  und  $\gamma_{TO}$  abhängig ist.

In Abb.2.9(a) ist zusätzlich noch die Oberflächenverlustfunktion  $\xi$  in grün eingetragen. Diese ist definiert über:

$$\xi(\omega) = \text{Im} \left[ \frac{-1}{\varepsilon(\omega) + 1} \right]. \quad (2.19)$$

Sie gibt eine lorentzartige Resonanz bei der Bedingung  $\varepsilon(\omega) = -1$ , wie in (Abb.2.9 a, grün) zu sehen ist [133]. Dieses makroskopische Oberflächenphonon-Polariton wird als Fuchs-Kliewer (FK)-Phonon bezeichnet [134, 135] und kann mit HREELS gemessen werden.

### 2.3.3 Erweitertes Oszillator-Modell

Das Modell des Lorentz-Oszillators liefert für viele Festkörper sehr gute Ergebnisse, jedoch wird in diesem nicht die Kopplungen der einzelnen Moden sowie eine Asymmetrie der Absorptionsbanden beachtet [136]. Auch die Beschreibung der LO-Phononen ist stark vereinfacht. Eine Kopplung von Moden ist möglich, wenn mehrerer Anregungen mit gleicher Symmetrie überlappen, wie es für einige Perowskite der Fall ist [137]. Eine Asymmetrie der Absorptionsbanden kommt durch eine unterschiedliche Dämpfung für TO- und LO-Moden zustande, welche aus einem großen Frequenzunterschied des TO- zu LO-Zweigs resultiert. Hierfür wurde ein erweitertes/verallgemeinertes Oszillator-Modell eingeführt [138, 139]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \times \prod_{j=1}^n \frac{\omega_{LO,j}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{LO,j}}{\omega_{TO,j}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{TO,j}}. \quad (2.20)$$

Bei diesem Modell wurden die dielektrischen Stärken  $\Delta\varepsilon_j$  über die Gleichung 2.18 durch die Frequenzen der LO-Phononen  $\omega_{LO,j}$  ersetzt und deren jeweiligen Dämpfungen  $\gamma_{LO,j}$  berücksichtigt. Durch die Erweiterung der Parameter von drei beim Lorentz-Oszillator auf vier beim verallgemeinerten Oszillator-Modell können Kopplungen mit einbezogen werden. Im statischen Grenzfall geht dieses Modell in die Lyddane-Sachs-Teller-Beziehung [140] über:

$$\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon_\infty} = \prod_{j=1}^n \frac{\omega_{LO,j}^2}{\omega_{TO,j}^2}. \quad (2.21)$$

Ein Beispiel für die Frequenzabhängigkeit der verschiedenen physikalischen Größen des erweiterten Oszillator-Modells ist in Abb.2.10, ebenfalls am Beispiel von NiO, dargestellt. Im direkten Vergleich erkennt man, dass die hochfrequente Flanke der Reflektivität  $R$  (Abb.2.10 a, schwarz) nicht nur über die Position des LO-Phonons, sondern auch über dessen Dämpfung bestimmt ist. Mit dem erweiterten Modell und der Einführung einer zweiten Dämpfung  $\gamma_{LO}$  kann somit eine Asymmetrie der Reflektivität (Abb.2.10 a, schwarze gepunktete Linie) beschrieben werden. Des Weiteren wird mit diesem Parameter sowohl die Höhe als auch die Breite der Oberflächenverlustfunktion  $\xi$  (Abb.2.10 a, grün) mit bestimmt. Nur sehr schwer zu erkennen sind die minimalen Änderungen des Realteils der dielektrischen Funktion  $\varepsilon_1$  (Abb.2.10 b, grün) und der Leitfähigkeit  $\sigma_2$  (Abb.2.10 c, grün). Die Imaginärteile  $\varepsilon_2$  (Abb.2.10 b, schwarz) und  $\sigma_1$  (Abb.2.10 c, schwarz) erfahren hingegen keinerlei Änderungen.

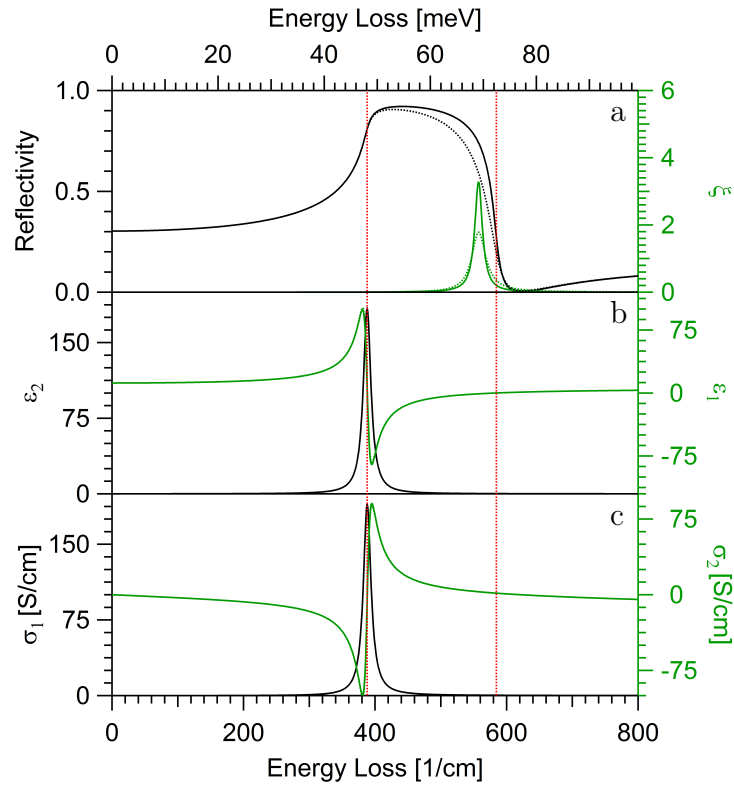


Abbildung 2.10: Vergleich der Reflektivität  $R$  und der Oberflächenverlustfunktion  $\xi$  (a), des Real-  $\varepsilon_1$  und Imaginärteils  $\varepsilon_2$  der dielektrischen Funktion  $\varepsilon(\omega)$  (b) sowie des Real-  $\sigma_2$  und Imaginärteils  $\sigma_1$  der Leitfähigkeit  $\sigma(\omega)$  (c) für die Anregung eines Lorentzoszillators (durchgezogene Linien) und für das erweiterte Oszillator-Modell (gepunktete Linien) berechnet mit den Werten von NiO. Die Frequenzen des TO- und LO-Phonons sind mit roten gestrichelten Linien angezeigt.

### 2.3.4 Elektronische Beiträge: Drude-Modell

Neben den phononischen Anregungen können elektromagnetische Wellen auch mit den Elektronen im Festkörper wechselwirken. Diese elektronischen Anregungen werden im wesentlichen in zwei Kategorien eingeteilt, den Intra- und Interbandübergängen. Die Intra-bandübergänge liegen unterhalb und innerhalb des Energiebereichs der Phononen, während die Interbandübergänge weit über diesen liegen.

Anregungen von Elektronen innerhalb der Leitungsbänder können durch ein einfaches Drude-Modell beschrieben werden. Hier wird von einer Anregung des Systems durch ein elektrisches Feld  $E$  ausgegangen, welches nach einer Relaxations- oder Streuzzeit  $\tau$  wieder in seinem Gleichgewichtszustand zurück relaxiert. Für freie Elektronen mit einer effektiven Masse  $m_{eff}$  und Ladung  $e$  sowie einer Ladungsträgerdichte  $N$  im Material und der Anregung durch Gleichspannung gilt [141]:

$$\sigma_{DC} = \frac{Ne^2\tau}{m_{eff}}. \quad (2.22)$$

Regt man hingegen mit einem Wechselfeld an, so erweitert sich diese Gleichung auf:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{DC} \frac{1}{1 - i\omega\tau}. \quad (2.23)$$

Nach Zerlegung in Real- und Imaginärteil ergibt sich:

$$\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega) = \sigma_{DC} \left( \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} + i \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right), \quad (2.24)$$

wobei  $1/\tau$  auch als Streurrate bzw. Plasmadämpfung  $\gamma_P$  ausgedrückt werden kann. Die Plasmafrequenz  $\omega_P$  ist definiert über:

$$\omega_P = \sqrt{\frac{Ne^2}{m_{eff}\epsilon_0}}. \quad (2.25)$$

Mit Hilfe der Gleichung 2.12 ergibt sich für  $\varepsilon(\omega)$ :

$$\varepsilon(\omega) = \frac{-\omega_p^2}{\omega^2 - i\gamma_p\omega}. \quad (2.26)$$

In Real- und Imaginärteil zerlegt folgt [142]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\gamma_p^2 + \omega^2} + i \frac{\gamma_p}{\omega} \frac{\omega_p^2}{\gamma_p^2 + \omega^2}. \quad (2.27)$$

Für die vollständige dielektrische Funktion des Systems erhält man somit:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{Phonon}(\omega) + \varepsilon_{Drude}(\omega) = \varepsilon_\infty \times \prod_{j=1}^n \frac{\omega_{LO,j}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{LO,j}}{\omega_{TO,j}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{TO,j}} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\gamma_p\omega}. \quad (2.28)$$

Diese dielektrische Funktion enthält sowohl die phononischen, als auch die Intra-bandbeiträge. Sie ist in Abb.2.11 am Beispiel von NiO für zwei verschiedenen hohe Dotierungen  $N = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  und einer Dämpfung des entstehenden Plasmons von  $\gamma_P = 0,1\omega_P$  dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass der zusätzliche elektronische Beitrag gravierenden Einfluss auf die physikalischen Größen hat. Der Realteil der dielektrischen Funktion  $\varepsilon_1$  (Abb.2.11 b, grün) schneidet die Ordinate nun nicht mehr bei dem Wert von  $\varepsilon(0)$ , sondern bei einem stark von  $\gamma_P$  abhängigen Wert. Der Imaginärteil  $\varepsilon_2$  (Abb.2.11 b, schwarz) geht nun asymptotisch gegen Null und der Realteil  $\varepsilon_1$  weist eine weitere Nullstelle auf, welche für größer werdende Dotierungskonzentrationen zu höheren Frequenzen verschiebt. Des Weiteren verschiebt sich dieser Nulldurchgang mit höher werdenden Plasmadämpfungen  $\gamma_P$ , und somit kleiner werdenden Streuraten  $\tau$ , zu kleineren Frequenzen.

Aus dieser hinzugekommenen Nullstelle resultiert auch ein neuer Schnittpunkt des Realteils der dielektrischen Funktion  $\varepsilon_1$  mit -1. Dies bedeutet, dass es eine zusätzliche Resonanz in der Oberflächenverlustfunktion  $\xi$  (Abb.2.11 a, grün) gibt, deren Höhe und Breite stark von der Plasmadämpfung  $\gamma_P$  abhängt. Diese sind im oberen

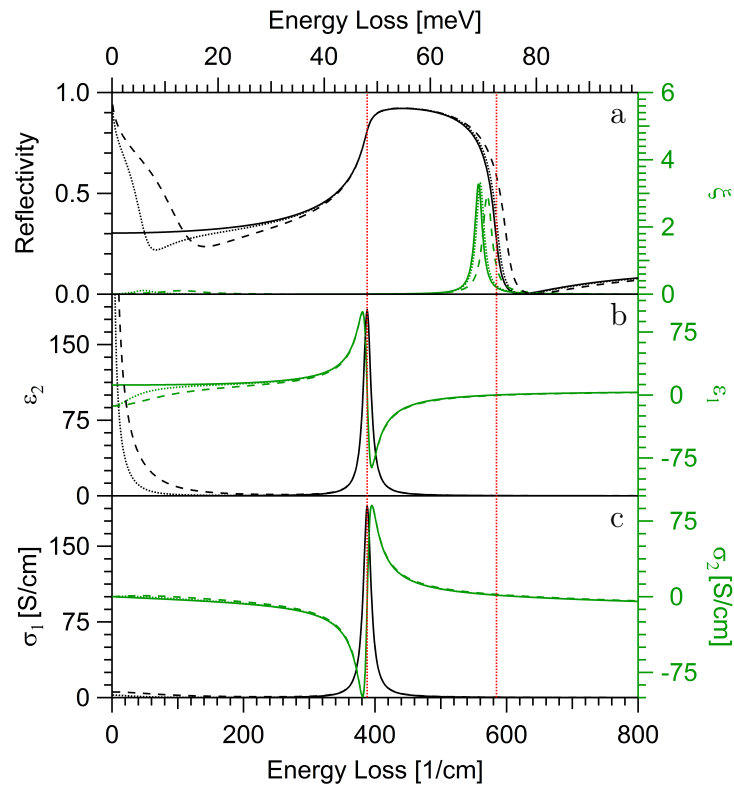


Abbildung 2.11: Vergleich der Reflektivität  $R$  und der Oberflächenverlustfunktion  $\xi$  (a), des Real-  $\epsilon_1$  und Imaginärteils  $\epsilon_2$  der dielektrischen Funktion  $\epsilon(\omega)$  (b) sowie des Real-  $\sigma_2$  und Imaginärteils  $\sigma_1$  der Leitfähigkeit  $\sigma(\omega)$  (c) für eine dielektrische Funktion ohne (durchgezogene Linien) und mit einem Plasmon-Term für Dotierungen von  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (gepunktete Linien) und  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (gestrichelte Linien). Die Frequenzen des TO- und LO-Phonons sind mit roten gestrichelten Linien angezeigt.

Graph von Abb.2.11 bei  $51$  und  $113 \text{ cm}^{-1}$  zu finden. Somit folgt die Frequenz dieses entstandene Oberflächenplasmons  $\omega_{SP}$  in erster Näherung der Formel [143–145]:

$$\omega_{SP} = \frac{\omega_P}{\sqrt{\epsilon_{vac} + \epsilon_\infty}}. \quad (2.29)$$

Zusätzlich ist eine Höhenänderung und eine Verschiebung zu höheren Frequenzen für das FK-Phonon zu beobachten. Die Stärke der Verschiebung ist dabei abhängig von der Plasmafrequenz  $\omega_P$  während die Intensitätsänderung von der Plasmadämpfung  $\gamma_P$  abhängt.

## 2.4 Oberflächenphysikalische Untersuchungsmethoden

Die in dieser Arbeit verwendeten Methoden für die Untersuchung von Oberflächen sind die hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS) und die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED). Mit der Energieverlustspektroskopie können die Vibrationseigenschaften von Oberflächen, von Adsorbaten auf Oberflächen und von ultradünnen Schichten untersucht werden. Beugungsexperimente erlauben den Einblick in das reziproke Gitter. Hieraus lässt sich die atomare Ordnung der oberflächennahen Lagen und die Verunreinigung der Oberfläche mit eventuell vorhandenen Adsorbaten bestimmen.

### 2.4.1 HREELS

Für die Untersuchung von Schwingungen stehen unterschiedliche Methoden zur Verfügung. Die wichtigsten dieser Methoden sind: Raman-Spektroskopie, IRAS, Heliumatomstreuung (HAS<sup>6</sup>), inelastische Neutronenstreuung (INS<sup>7</sup>), THz-TDS und HREELS. Für die vorliegende Arbeit wurde ausschließlich HREELS verwendet. Dabei ist anzumerken, dass die Auflösung dieser Methode um bis zu eine Größenordnung schlechter ist als die der drei erstgenannten Methoden (8 - 16 cm<sup>-1</sup>). Jedoch steht ein wesentlich größerer Energiebereich zur Verfügung und es ergibt sich die Möglichkeit, ultradünne Schichten bis in den Submonolagenbereich zu untersuchen. HREELS beruht auf der elastischen und inelastischen Streuung von monoenergetischen Elektronen an der Kristalloberfläche. Hierbei können anhand der sich einstellenden Energie- und Impulsänderungen der gestreuten Elektronen Rückschlüsse auf angeregte Schwingungsprozesse gezogen werden. Daraus lassen sich z. B. Bindungszustände von Atomen und Molekülen im Oberflächenbereich ableiten. Bezüglich des Anregungsmechanismus unterscheidet man in langreichweitige Wechselwirkung (Dipolstreuung) und kurzreichweitige Wechselwirkung. Die kurzreichweitige Wechselwirkung kann noch weiter unterteilt werden in Stoßstreuung und negative Ionenresonanz.

Regen die Elektronen Schwingungen an, so folgt die Anregung der Energie- und Impulserhaltung. Die Energie  $E_f$  und der Impuls  $k_f$  nach einer Anregung lassen sich beschreiben mit:

$$E_f = E_i - \hbar \omega \quad (2.30)$$

$$k_{f\parallel} = k_{i\parallel} - q_{\parallel} - nG. \quad (2.31)$$

Hierbei sind  $E_i$  und  $k_i$  die Energie bzw. der Impuls der Elektronen vor der Anregung und  $nG$  ein  $n$ -faches Vielfaches des reziproken Oberflächen-Gittervektors. Der Impulsübertrag zwischen Elektron und Phonon parallel zur Oberfläche wird mit  $q_{\parallel}$  beschrieben. Anhand des Impulsübertrags lassen sich zwei unterschiedliche Fälle ausmachen. Man unterscheidet den spiegelnden Fall (spekular) mit  $q_{\parallel} = 0$  und den nichtspiegelnden Fall (off-spekular) mit  $q_{\parallel} \neq 0$ .

---

<sup>6</sup>Helium Atom Scattering, (engl.)

<sup>7</sup>Inelastic Neutron Scattering, (engl.)

In der hier vorliegenden Arbeit wurde vorwiegend in spiegelnder Geometrie gemessen. Das bedeutet, dass der Elektroneneinfallswinkel  $\theta_i$  identisch ist mit dem Ausfallswinkel  $\theta_f$  der Elektronen (Abb.2.12(a)). Da für diese Geometrie  $k_{f\parallel} = k_{i\parallel}$  gilt, werden nur die Schwingungen am  $\Gamma$ -Punkt betrachtet ( $q_{\parallel} = 0$ ). Von off-spekularer Messung wird hingegen gesprochen, wenn  $\theta_i$  und  $\theta_f$  ungleich sind. Für Schwingungen in dieser Geometrie muss es einen Impulsübertrag zwischen Phonon und Elektron geben. Mit der Vereinfachung  $E_f \sim E_i$  kann der Impulsübertrag bestimmt werden über:

$$q_{\parallel} = \frac{\sqrt{2m_e E_i}}{\hbar} (\sin\theta_i - \sin\theta_f). \quad (2.32)$$

Hierbei ist  $m_e$  die freie Elektronenmasse und  $\hbar$  das Plancksches Wirkungsquantum. Somit kann über die kontinuierliche Änderung des Analysatorwinkels die Dispersionsrelation der Phononen bestimmt werden.

Mit HREELS können außerdem Adsorbate auf Oberflächen charakterisiert und ihre Adsorptionsgeometrie bestimmt werden. Somit können durch chemische Reaktionen verursachte Änderungen der Schwingungseigenschaften mit HREELS nachvollzogen werden. Daher eignet sich diese Methode auch für die Untersuchung katalytischer Reaktionen. Durch Kühlen und Heizen der Probe können dabei Einzelschritte und Zwischenprodukte nachgewiesen werden. Die Identifikation der an Schwingungen beteiligter Atome kann über den Austausch verschiedener Atome mit ihren Isotopen geschehen, z. B.  $^{16}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  für den Sauerstoff bei Oxiden. Dies kann anhand der Kreisfrequenz des harmonischen Oszillators mit  $\omega = \sqrt{K/m}$  veranschaulicht werden. Hierbei sind  $K$  die Federkonstante, die die chemischen Bindung beschreibt, und  $m$  die schwingende Masse, bzw. die reduzierte Masse der an der Schwingung beteiligten Atome. Wird nun ein Atom durch eines seiner Isotope ersetzt, so ändert sich zwar die Masse  $m$ , nicht aber die chemische Bindung, also die Federkonstante  $K$ . Ist dieses Element an der Schwingung beteiligt, so kommt es zu einer charakteristischen Verschiebung der Frequenz  $\omega$ . Über die relative Änderung der Frequenz können die im Einzelnen beteiligten Massen und somit die Atome bestimmt werden.

## Dipolanregung

Die Dipolanregung beruht auf der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen mit der Oberfläche [146, 147]. Durch die bewegten Ladungsträger entsteht ein langreichweitiges und zeitlich variables elektrisches Feld und somit eine elektromagnetische Welle. Dadurch können Schwingungen angeregt werden, welche mit einer Oszillation von Ladungen, bzw. Ladungsschwerpunkten verbunden sind, wie in Kapitel 2.2.2 auf Seite 14 beschrieben. Solche dipolaktiven Schwingungen können von den Elektronen bis zu einer Entfernung von 10 nm vor der Oberfläche erzeugt werden [148, 149]. Hieraus lässt sich schließen, dass mit dieser Anregung von dynamischen Dipolen vorwiegend Schwingungen mit einer langen Wellenlänge angeregt werden, da sie langreichweitige Dipolfelder besitzen.

Eine Besonderheit der Dipolanregung besteht für metallische Oberflächen oder verallgemeinert für Materialien mit freien Ladungsträgern. Bringt man eine Ladung vor eine Metalloberfläche, so bildet sich durch die frei beweglichen Elektronen im Metall eine entgegengesetzte Bildladung aus [148, 149]. Dies hat Konsequenzen bezüglich

der Dipolorientierung, wie in Abb.2.12(b) für zwei Grenzfälle gezeigt ist. Hier ist zu erkennen, dass ein Dipol, der senkrecht zur Oberfläche steht, einen Bilddipol erzeugt, der die gleiche Ausrichtung hat. Hierdurch entsteht ein vergrößertes effektives Dipolmoment. Ist der Dipol hingegen parallel zur Oberfläche ausgerichtet, so entsteht ein Bilddipol mit entgegengesetzter Ausrichtung. Da sich die beiden Dipole gegenseitig auslöschen, ist das effektive Dipolmoment Null. Somit können für reine Metalloberflächen und ultradünne Schichten, bzw. Adsorbate auf Metallen nur Schwingungen angeregt werden, die eine Komponente des dynamischen Dipolmomentes senkrecht zur Oberfläche haben.

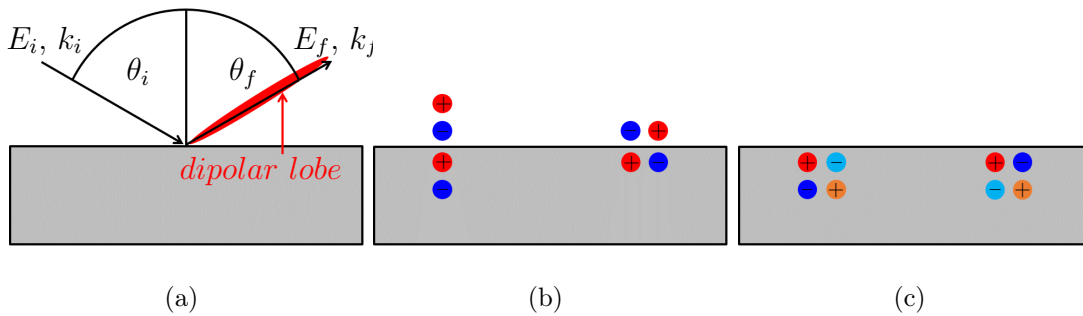


Abbildung 2.12: (a) Streugeometrie des HREELS. Die Elektronen fallen mit einer Energie  $E_i$  und Impuls  $k_i$  unter dem Winkel  $\theta_i$  ein. Sie werden dann von der Probe unter dem Winkel  $\theta_f$  und mit den Parametern  $E_f, k_f$  gestreut. Dipolaktive Schwingungen besitzen eine charakteristische Winkelverteilung des Streuquerschnittes  $k_f \sim k_i$ , genannt „dipolar lobe“. (b) Schematische Darstellung von unterschiedlich orientierten Dipolen vor einer Metalloberfläche mit entsprechender Ausbildung von Bilddipolen im Metall. Diese verstärken das Gesamtfeld von senkrecht zur Oberfläche orientierten Dipolen, während parallel orientierte Dipole ausgelöscht werden [148, 149]. Für dipolaktive Schwingungen innerhalb eines Festkörpers mit freien Ladungsträgern (c) bilden sich ebenfalls entgegengesetzte Bildladungen aus, welche zu einem verkleinerten effektiven Dipol führen.

Für nichtmetallische Materialien mit intrinsischer Ladungsträgerdichte  $N$  bilden sich ebenfalls Bilddipole aus, wie in Abb.2.12(c) gezeigt ist. Diese sind aber in jedem Fall entgegengesetzt zu dem dynamischen Dipol der Schwingung im Material und schwächen ihn somit ab. Die Intensität des entstehenden effektiven Dipolmomentes sinkt somit linear mit der Ladungsträgerdichte  $N$  des Materials. Somit lässt sich die Abschwächung der Intensität der Phononen als Maß für die Ladungsträgerdichte  $N$  des Festkörpers nutzen.

Wird die Oberfläche als Dielektrikum betrachtet, so können Anregungen dipolaktiver Moden über die dielektrische Funktion  $\varepsilon(\omega)$  beschrieben werden [146, 150, 151]. Für einen Ionenkristall kann dies in erster Näherung mit Hilfe schwingender Dipole erklärt werden. Durch die Kopplung an die elektromagnetischen Felder, welche an der Oberfläche durch das Vakuum verändert werden, sind neue Zustände für Schwin-



gungen erlaubt [133]. Diese lassen sich über eine effektive dielektrische Funktion der Oberfläche  $\xi(\omega)$  beschreiben [152].

Die bisherige Betrachtung gilt nur für Spektren, welche in spekulärer Geometrie, das heißt ohne Impulsübertrag  $q_{\parallel} = 0$ , gemessen werden [153]. Für eine allgemeine Beschreibung muss noch die Impulsabhängigkeit berücksichtigt werden, sodass sich die effektive dielektrische Funktion zu  $\xi(\vec{q}_{\parallel}, \omega)$  ergibt. Zur vollständigen Beschreibung eines HREEL-Spektrums, bestehend aus dipolaktiven Moden, muss die Winkelverteilung der gestreuten Elektronen einbezogen werden. Hieraus ergibt sich die klassische Energieverlustwahrscheinlichkeit  $P_{cl}(\omega)$  [154–156], welche die Intensität der inelastisch gestreuten Elektronen  $I_{inel}$ , normiert auf die elastisch gestreuten  $I_{el}$ , angibt:

$$P_{cl}(\omega) = \frac{4e^2}{\pi^2 \hbar v_{\perp}} \int_D \frac{q_{\parallel} \cdot v_{\perp}^3}{[(\omega - \vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{v}_{\parallel})^2 + (q_{\parallel} v_{\perp})^2]^2} \cdot \text{Im} \left( \frac{-1}{\xi(\vec{q}_{\parallel}, \omega) + 1} \right) d^2 q_{\parallel}. \quad (2.33)$$

Hierbei sind  $e$  die Elementarladung und  $v_{\perp}$ ,  $v_{\parallel}$  die Geschwindigkeitskomponenten der Elektronen senkrecht und parallel zur Oberfläche. Das zweidimensionale Integrationsgebiet  $D$  wird bestimmt durch die Akzeptanzbereiche  $\phi_a$  und  $\phi_b$  des Analysators, welche  $2 - 4^\circ$  betragen (Vergleich Abb.6.1 im Anhang). Somit wird über einen kreisförmigen Bereich mit einem Radius in  $q_{\parallel}$  zwischen  $0,1$  und  $0,2 \text{ nm}^{-1}$  integriert. Wie man sieht, besteht  $P_{cl}(\omega)$  aus zwei Teilen. Der vordere Term beschreibt die Winkelverteilung der gestreuten Elektronen und wird kinematischer Anteil genannt. Der Großteil der Elektronen erfährt eine Streuung ohne Impulsübertrag. Daher werden die meisten Elektronen in spiegelnde Richtung ( $\theta_i = \theta_f$ ) gestreut. Diese charakteristische Winkelverteilung des Streuquerschnittes wird als „*dipolar lobe*“ bezeichnet und ist in Abb.2.12(a) dargestellt. Der zweite Term  $\text{Im}(-1/(\xi(\vec{q}_{\parallel}, \omega) + 1))$  enthält die effektive dielektrische Funktion der Oberfläche  $\xi(\vec{q}_{\parallel}, \omega)$  und somit die gesamte Information der dielektrischen Funktion  $\varepsilon(\omega)$  des Festkörpers.

## Stoßstreuung

Bei der Stoßstreuung handelt es sich um eine kurzreichweitige Wechselwirkung. Sie findet auf einer Längenskala von ca.  $0,1 \text{ nm}$  statt. Durch die kurze Reichweite kann für diese Wechselwirkung von direkten Stößen ausgegangen werden. Bei Stößen wird im Gegensatz zur Dipolstreuung ein großer Impuls  $q_{\parallel}$  an die Oberflächenatome übertragen. Durch den relativ hohen Impulsübertrag werden die Elektronen stärker aus der spiegelnden Richtung herausgestreut. Hierdurch kommt es zu einer großen Winkelverteilung der gestreuten Elektronen. Berechnungen bezüglich der Intensitäten von Dipolstreuung und Stoßstreuung in spiegelnder Geometrie wurden von Ibach und Mills [149] durchgeführt. Das Ergebnis dieser Rechnungen zeigt, dass der Wirkungsquerschnitt der Stoßstreuung in der spekularen Richtung um zwei Größenordnungen kleiner ist als für die Dipolstreuung. Weiterhin ergibt sich für die Stoßstreuung eine geringe Modulation für den Intensitätsunterschied von spekulär zu off-spekulär. Somit gibt es ein Auswahlkriterium zur Unterscheidung von dipolaktiven Moden zu dipolverbotenen Moden.

Eine theoretische Beschreibung der Stoßstreuung kann über den Wirkungsquerschnitt pro Raumwinkelement vorgenommen werden, wie von Ibach und Mills [149]

gezeigt:

$$\frac{dP_\alpha}{d\Omega} = \frac{m_e E_i}{2\pi^2 \hbar^2} \frac{\cos^2(\theta_f)}{\cos(\theta_i)} |M(\vec{k}_i, \vec{k}_f, \vec{q}_{\parallel\alpha})|^2. \quad (2.34)$$

Der Index  $\alpha$  steht hierbei für ein Schwingungsquant, das den Impuls  $\vec{q}_{\parallel\alpha}$  parallel zur Oberfläche erfährt. Das Matrixelement  $M(\vec{k}_i, \vec{k}_f, \vec{q}_{\parallel\alpha})$  beschreibt die Streuung eines Elektrons mit dem einfallenden Wellenvektor  $k_i$  und dem Wellenvektor des reflektierten Elektrons  $k_f$  an einem Phonon mit dem Wellenzahlvektor  $\vec{q}_{\parallel}$ . Der Wirkungsquerschnitt ist sehr stark von der Energie der einfallenden Elektronen abhängig, wie es von elastisch gestreuten Elektronen (ohne Energieverlust) bei LEED bekannt ist. Jedoch zeigt sich ein großer Unterschied dieser Abhängigkeit für inelastisch gestreute Elektronen. Die Intensität der durch Stoßstreuung hervorgerufenen Moden ist unabhängig von der Intensität der elastisch gestreuten Elektronen. Im Gegensatz hierzu ist die Intensität dipolaktiver Moden direkt proportional zu der Intensität elastisch gestreuter Elektronen. Vernachlässigt man die Winkel- und die Energieabhängigkeit von  $M$ , so ergibt sich eine Zunahme der Intensität für inelastisch gestreute Elektronen mit steigender Primärenergie  $E_i$  und Ausfallswinkel  $\theta_f$ . Somit nimmt die Intensität der durch Stoßstreuung erzeugten Moden zu, je mehr von der spekularen Richtung abgewichen wird. Mit der Stoßstreuung können sowohl parallele als auch senkrechte Schwingungen zur Oberfläche angeregt werden. Allerdings gibt es auch hier Auswahlregeln, wie aus der Arbeit von Ibach und Mills [149] bzw. von Thiry et al. [154] hervorgeht.

### Negative Ionenresonanz

Bei dieser Art von Anregung besetzt das einfallende Elektron vorübergehend ein unbesetztes Orbital eines Oberflächenatoms oder -moleküls. Dadurch wird das Atom bzw. das Molekül für eine kurze Zeit zu einem negativen Ion. Diese Anregung kann verschiedene Auswirkungen haben. Es können Schwingungen, bzw. Rotationen angeregt werden, aber auch elektronische Übergänge oder eine Dissoziation eines Moleküls. Der Wirkungsquerschnitt dieser Anregung ist hierbei abhängig vom Einfallswinkel  $\theta_i$  und der Primärenergie  $E_i$ . Der Einfang des Elektrons in ein unbesetztes Orbital findet jedoch bei einer bestimmten Energie, der Resonanzenergie, statt. Dadurch bildet sich eine Resonanz im Elektronenstreuquerschnitt aus. Die Lebensdauer des eingefangenen Elektrons liegt hierbei im Größenordnungsbereich  $10^{-15}$  bis  $10^{-10}$  s [157, 158]. Da die Lebensdauer relativ lang ist, kann davon ausgegangen werden, dass das Elektron keinen Bezug zu seinem Ursprung mehr hat. Daher hat die Streuung des eingefangenen Elektrons keinen Bezug mehr zum Anfangsimpuls  $k_i$ . Die Winkelverteilung der durch die Ionenresonanz emittierten Elektronen ist somit allein von der charakteristischen Wellenfunktion des Orbitals abhängig, welches das Elektron kurzzeitig besetzte. Daher ist der Anteil von negativer Ionenresonanz bei spekulärer Geometrie auch deutlich geringer, als die der Dipolstreuung.

## 2.4.2 LEED

Eine Standardmethode zur Untersuchung geordneter Strukturen von Kristalloberflächen ist die Streuung niederenergetischer Elektronen. Hierbei werden Elektronen mit

einer Energie von 10 bis 500 eV auf die Probenoberfläche gerichtet. Diese werden dann elastisch an der Oberfläche gestreut und das entstehende Beugungsbild mit einem Leuchtschirm sichtbar gemacht. Bedingt durch die geringe Energie der Elektronen besitzen diese eine De-Broglie-Wellenlänge ( $\lambda = h/p$ ) von wenigen Å, was einer Auflösung im atomaren Bereich entspricht. Die Eindringtiefe der Elektronen bis zum inelastischen Energieverlust ist für diese Energien kleiner als 10 Å [159]. Daher ist diese Methode sehr oberflächensensitiv.

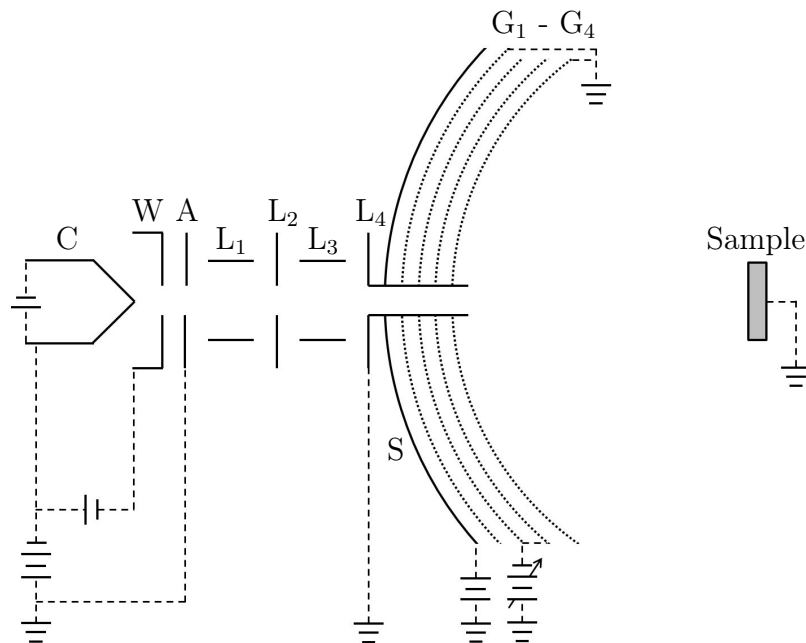


Abbildung 2.13: Schematischer Aufbau einer 4-Gitter-LEED-Optik. Elektronen werden von einer Glühkathode (C) emittiert und über vier Linsen ( $L_1$ - $L_4$ ) fokussiert. Nach der Beugung an der Probe (Sample) fliegen die Elektronen durch ein System von vier Gittern ( $G_1$ - $G_4$ ), welches einen feldfreien Raum zwischen Probe und Schirm schafft und inelastisch gestreute Elektronen zurückhält. Die Elektronen werden anschließend auf einen Leuchtschirm (S) beschleunigt, wo sie das Beugungsbild erzeugen.

Abb.2.13 zeigt den schematischen Aufbau eines 4-Gitter-LEED-Systems, wie es für diese Arbeit verwendet wurde. Die Elektronen werden von einer Glühkathode emittiert und mit mehreren Linsen auf die Probe gelenkt. Die Elektronen werden an der Oberfläche der Probe, welche sich im Mittelpunkt eines kalottenförmigen Leuchtschirms befindet, gebeugt. Die gebeugten Elektronen passieren auf ihrem Weg zum Leuchtschirm vier Gitter. Das erste dieser Gitter befindet sich wie die Probe auf Erdpotential und gewährleistet einen feldfreien Raum zwischen Probe und Schirm. An den Gittern zwei und drei sind negative Potentiale angelegt. Hierdurch werden inelastisch gestreute Elektronen so weit abgebremst, dass sie den Leuchtschirm nicht mehr erreichen. Elastisch gestreuten Elektronen können diese Potentiale überwinden. Das letzte Gitter vor dem Leuchtschirm ist wieder auf Erdpotential, um zu verhin-

dern, dass die Beschleunigungsspannung des Schirms auf die Abbremsspannung der vorherigen zwei Gitter wirkt. Die gebeugten Elektronen werden durch diese positive Hochspannung beschleunigt und erzeugen auf dem fluoreszierenden Schirm das Beugungsbild. Die Energie der LEED-Elektronen ergibt sich aus:

$$E = \hbar^2 \vec{k}^2 / 2m_e. \quad (2.35)$$

Da für die Elektronen die Energieerhaltung gilt, erhält man für den Wellenzahlvektor der einfallenden Elektronenwelle  $\vec{k}_i$  und den Wellenzahlvektor der gebeugten Elektronenwelle  $\vec{k}_f$ :

$$\vec{k}_f^2 = \vec{k}_i^2. \quad (2.36)$$

Da des Weiteren der Impuls erhalten bleiben muss, gilt für die gebeugten Elektronen die Laue-Bedingung:

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{g}_{hkl}. \quad (2.37)$$

Das bedeutet, dass der Wellenvektor der gebeugten Elektronen gleich dem der einfallenden Elektronen plus einem reziproken Gittervektor  $\vec{g}_{hkl}$  ist. Dieser Vektor setzt sich aus beliebigen Vielfachen ( $h, k, l$ ) der drei Einheitsvektoren  $\vec{b}_\alpha$  des reziproken Gitters zusammen. Die Verknüpfung der reziproken Einheitsvektoren mit denen des realen Gitters  $\vec{a}_\alpha$  ergeben sich aus:

$$\vec{b}_\alpha = \frac{\vec{a}_{\alpha+1} \times \vec{a}_{\alpha+2}}{\vec{a}_\alpha \cdot \vec{a}_{\alpha+1} \times \vec{a}_{\alpha+2}} \quad (\alpha = 1, 2, 3). \quad (2.38)$$

Für die Beugung an einer Oberfläche vereinfacht sich diese Betrachtung. Da für eine Oberfläche im zweidimensionalen Idealfall keine Periodizität senkrecht zu dieser vorliegt, entarten die Gitterpunkte des reziproken Raumes zu Gitterstäben. Das zu erwartende Beugungsbild lässt sich mit der Ewald-Konstruktion [160] ableiten, wie in Abb.2.14(a) veranschaulicht. Der Radius der Ewald-Kugel wird von der Energie der einfallenden Elektronen bestimmt. Die Schnittpunkte der Kugel mit den Gitterstäben gibt alle möglichen Beugungsreflexe an, wobei die Streuung in den Kristall hinein experimentell nicht zugänglich ist. Für eine höhere Elektronenenergie wächst der Radius und die Beugungsreflexe rücken auf dem Leuchtschirm näher zusammen, wobei Reflexe höherer Ordnungen sichtbar werden.

Dies ist in Abb.2.14(b) und (c) anhand von zwei Grauwert invertierten LEED-Bildern eines SrTiO<sub>3</sub>(001)-Einkristalls, aufgenommen bei verschiedenen Elektronenenergien, veranschaulicht. In den LEED-Bildern sind die inneren Reflexe mit blauen Kreisen markiert. Diese Reflexe liegen bei dem LEED-Bild Abb.2.14(b) mit einer Energie von 60 eV weiter innen als bei dem Bild Abb.2.14(c) mit 90 eV. Zudem sind für 90 eV Elektronenenergie zusätzliche Reflexe am äußeren Rand des Beugungsbildes sichtbar, mit grünen Kreisen markiert. Bei beiden Bildern ist der (00)-Reflex nicht zu sehen, da er bei einem herkömmlichen LEED-System und einer parallelen Ausrichtung der Probe von der Elektronenkanone verdeckt wird, wie in der schematischen Zeichnung in Abb.2.13 zu sehen ist.

In Abb.2.14(a) ist der oberste Gitterstab schematisch mit modulierter Intensität dargestellt. Diese Modulation ist dadurch gegeben, dass die Elektronen eine gewisse, wenn auch geringe Eindringtiefe bis zu 10 Å besitzen und somit Informationen der

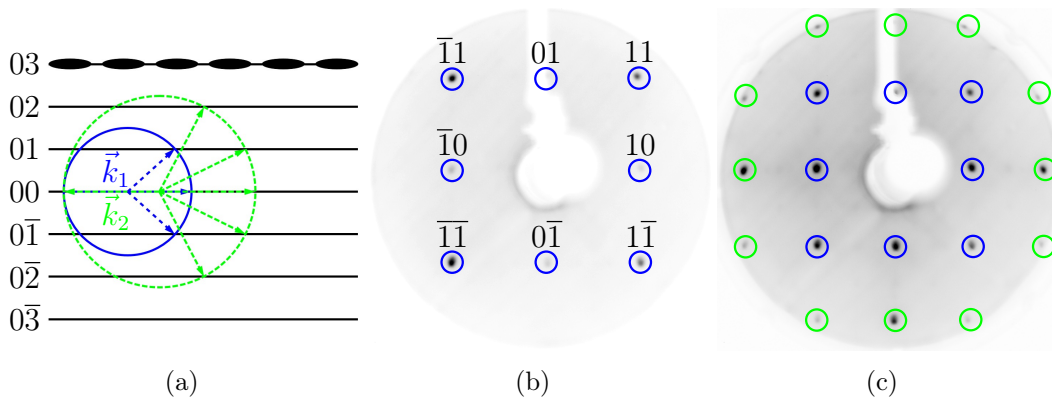


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung der Konstruktion der Ewaldkugel für zwei Wellenzahlvektoren  $\vec{k}_2 > \vec{k}_1$  (a) und Grauwert invertierte LEED-Bilder eines  $\text{SrTiO}_3(001)$ -Einkristalls bei Elektronenenergien von 60 eV (b) und 90 eV (c). Der Radius der Ewaldkugel ist vom Wellenzahlvektor  $\vec{k}$  abhängig. Für einen größeren Vektor rücken die LEED-Reflexe auf dem Schirm näher zusammen (blau) und Reflexe höherer Ordnungen (grün) werden sichtbar.

Abstände der oberflächennahen Lagen tragen. Die Intensität  $I_{ij}$  des LEED-Reflexes lässt sich beschreiben über die Gleichung:

$$I_{ij} = |A_{ij}(k, E)|^2 = |F|^2 |G|^2. \quad (2.39)$$

$A_{ij}$  ist dabei die Amplitude der Elektronenwelle, welche sich zusammensetzt aus dem Strukturfaktor  $F$  und dem Gittervektor  $G$ . Im Gittervektor sind dabei die Form und Anordnung der Einheitszellen enthalten, während die Positionen der Atome innerhalb der Einheitszelle im Strukturfaktor enthalten sind. Mit Hilfe dieser Beziehung ist es daher grundsätzlich möglich, die geometrische Struktur der oberflächennahen Schichten zu bestimmen. Hierzu muss der Intensitätsverlauf der Beugungsreflexe in Abhängigkeit der Energie der einfallenden Elektronen gemessen werden. Diese Methode wird als LEED-I(V)-Messung bezeichnet. Aus dem Verlauf der Intensitäten mehrerer LEED-Reflexe in Abhängigkeit von der Elektronenenergie kann mit Hilfe der dynamischen Beugungstheorie, unter Berücksichtigung von Mehrfachstreuung, die räumliche Anordnung der Atome der obersten Lagen bestimmt werden [161].



## 3 Experimentelles

In diesem Kapitel werden zunächst die jeweilige spezifische Präparationen der Metallsubstratoberflächen und der Perowskit-Einkristalle vorgestellt. Zudem wird auf die Herstellung dünner BaTiO<sub>3</sub>-Schichten auf Metallsubstraten eingegangen. Abschließend wird die genutzte UHV-Apparatur beschrieben.

Unter UHV-Bedingungen lassen sich saubere und strukturell perfekte Einkristalloberflächen und Schichten präparieren. Darüber hinaus werden für die HREELS-Messungen aufgrund der hohen Empfindlichkeit und Oberflächensensitivität extrem reine Oberflächen benötigt, was mit diesen Bedingungen gewährleistet wird.

### 3.1 Platin- und Gold-Substrate

Platin (Pt) ist ein silbrig weißes Übergangsmetall mit einem Schmelzpunkt von 2041 K, das sehr inert ist gegenüber Reaktionen mit Sauerstoff [162, 163]. Es kristallisiert in einem fcc-Gitter (Vergleich Abb.2.1, Kapitel 2.1, Seite 11) mit einer Gitterkonstante von  $a_{Pt} = 0,392$  nm. Hieraus ergibt sich ein Nächstnachbarabstand der Atome von  $a_{Pt}/\sqrt{2} = 0,277$  nm bei Raumtemperatur [162, 163]. Das Edelmetall Gold (Au) kristallisiert ebenfalls in einem fcc-Gitter, mit einer Gitterkonstante von  $a_{Au} = 0,408$  nm bei Raumtemperatur und einem daraus entstehenden Nächstnachbarabstand von  $a_{Au}/\sqrt{2} = 0,288$  nm. Gold ist ebenfalls sehr inert gegenüber Sauerstoff und besitzt einen Schmelzpunkt bei 1337 K.

Beide Metalle wurden als Substrate für die Bariumtitanatschichtpräparation gewählt, da sie eine geringe Gitterfehlpassung von +2,15 % für Au und -1,85 % für Pt aufweisen. Somit ist ein anfänglich pseudomorphes Wachstum möglich.

Die verwendeten Pt(111)- und Pt(001)-Substrate wurden von der Firma Mateck geliefert. Die runden Pt(001)-Kristalle haben einen Durchmesser von 10 mm und eine Dicke von 1,5 mm. Die Kristalle sind beidseitig poliert mit einer Rautiefe  $< 0,03 \mu\text{m}$  und weisen eine Orientierungsgenauigkeit  $< 0,1 \%$  auf. Die Pt(001)-Einkristalle wurden mit vier 0,3 mm starken Tantal (Ta)-Drähten am Probenhalter, ebenfalls aus Ta, befestigt. Diese Drähte wurden mit einem Laser am Probenhalter und zentral an der Mantelfläche der Kristalle verschweißt.

Bei den Pt(111)-Kristallen handelt es sich um sogenannte Hutkristalle mit einem Durchmesser der Grundfläche (Krempe) von 9 mm und einer dem Experiment zugänglichen Fläche von 8 mm Durchmesser. Die Halterung für diese Kristalle geschah über einen Ta-Ring, der über die Krempe gelegt wurde und an einen zweiten Ring, der fest mit dem Ta-Halter verbunden ist, an vier Stellen punktgeschweißt wurde. Diese Kristalle sind 1,75 mm hoch und besitzen ebenfalls eine Rautiefe  $< 0,03 \mu\text{m}$  und weisen eine Orientierungsgenauigkeit  $< 0,1 \%$  auf.

Die verwendeten Au(001)-Einkristalle wurden ebenfalls von Mateck bezogen. Sie haben einen Durchmesser von 5 - 10 mm und Dicken von 1 - 2 mm. Für ihre Halte-

nung wurden zwei unterschiedliche Techniken genutzt. Einerseits wurden sie, wie die Pt(001)-Kristalle, mit vier 0,3 mm starken Ta-Drähten an dem Probenhalter befestigt, andererseits wurden sie an den Seiten mit einer Diamantfadensäge eingeschlitzt und mit eingesetzten Blechstreifen aus Wolfram (W) auf einen Ta-Probenhalter gedrückt.

Die Metallsubstrate wurden in-situ mit Zyklen aus Beschuss mit Ionen (Sputtern), Glühen im UHV und Heizen in einer O<sub>2</sub>-Atmosphäre gereinigt [164]. Für den Sputterprozess wurden Ar<sup>+</sup>-Ionen verwendet, welche bei einem Winkel von ca. 45 ° und einer Beschleunigungsspannung von 1 kV 10 min lang auf den Einkristall gerichtet wurden. Bei einem Ar-Hintergrunddruck von  $5 \times 10^{-6}$  mbar ergab sich ein Probenstrom von 3 bis 4  $\mu$ A. Durch das anschließende Glühen im Vakuum wurden Sputterschäden ausgeheilt und somit die langreichweitige Ordnung der Oberfläche wieder hergestellt. Um die intrinsischen Verunreinigungen im Einkristallvolumen zu entfernen, wurden die Kristalle anschließend noch in einer Atmosphäre von  $5 \times 10^{-6}$  mbar O<sub>2</sub> geheizt. Hierdurch werden Adsorbate wie Kohlenstoff (C) oxidiert und anschließend desorbiert. Die mehrfache Wiederholung dieser Zyklen ergab sehr reine und perfekt strukturierte Oberflächen.

Bei sauberen Au(001)- und Pt(001)-Oberflächen wird eine quasihexagonale Oberflächenrekonstruktion beobachtet, die bisher als (5 × 20)-Rekonstruktion beschrieben wurde. Jüngst konnte jedoch mit hochauflösenden SPA-LEED<sup>1</sup> und STM gezeigt werden, dass es sich dabei um eine c(28 × 48)- bzw. eine c(26 × 118)-Rekonstruktion handelt [165, 166]. Die hexagonalen Oberflächenrekonstruktionen beeinflussen in unerwünschter Weise das Wachstum von Oxidschichten. So wird bei der MBE-Abscheidung von BaTiO<sub>3</sub> statt der erwünschten quadratischen Einheitszelle ein hexagonales Wachstum beobachtet [167]. Erst nach Aufhebung der hexagonalen Rekonstruktion konnte ein (001)-Schichtwachstum erreicht werden [167]. Zur Aufhebung der Rekonstruktion wurden bei Au(001) und Pt(001) verschiedene Techniken genutzt. Bei Au(001) reichte eine einfache Deposition einer BaO-Monolage mit nachfolgender Temperung, um eine quadratisch strukturierte Oberfläche mit hoher struktureller Perfektion zu erreichen. Beim Pt(001) war eine aufwendigere Präparation erforderlich. Zunächst wurde durch CO und/oder NO Restgasadsorption [168–170] die hexagonale Rekonstruktion aufgehoben. Dabei bilden die überschüssigen Atome der aufgehobenen hexagonalen Toplage eine Vielzahl kleiner zweidimensionaler Inseln. Dies hat eine starke Verrauung der entstandenen Pt(001)-(1 × 1)-Oberfläche zur Folge. Zudem ist die Oberfläche durch CO bzw. NO verunreinigt. Die unerwünschte Oberflächenaufrauung wie auch die gegebene Oberflächenkontamination lassen sich im Prinzip durch Temperung beseitigen. Allerdings besteht die Gefahr, dass sich die hexagonale Rekonstruktion wieder einstellt, da die kleinen zweidimensionalen Inseln eine Neurekonstruktion erleichtern.

Es wurde daher eine zweistufige Temperung durchgeführt. Zunächst wurde bei relativ niedrigen Temperaturen von ca. 370 K eine Vergrößerung der Inseln über Smoluchowski-Reifung erreicht. Hierbei ist nur die Stufenranddiffusion aktiviert, wodurch die Inseln als ganzes beweglich werden, miteinander in Kontakt kommen und koaleszieren. Nachdem die Inselgröße auf ca. 10 nm erhöht war, konnte in einem zwei-

---

<sup>1</sup>Spot Profile Analysis Low-Energy Electron Diffraction, (engl.)



ten Temperschritt die Temperatur auf 620 K erhöht werden, ohne die Gefahr einer Neurekonstruktion der Oberfläche. Bei dieser Temperatur ist die atomare Intralagendiffusion zwischen den Inseln aktiviert, die über Ostwald-Reifung zu einer effektiven Inselvergrößerung führt. Als Ergebnis erhält man eine atomar glatte Pt(001)-(1 × 1)-Oberfläche, die nur mit wenigen großen zweidimensionalen Inseln bedeckt ist. Eine abschließende Temperung in O<sub>2</sub>-Atmosphäre führt zur Desorption der Verunreinigungen. Damit standen für die Schichtpräparation saubere und strukturell perfekte Pt(001)-(1 × 1) Substratkristalle zur Verfügung.

### 3.2 SrTiO<sub>3</sub>- und BaTiO<sub>3</sub>-Einkristalle

Strontiumtitanat kristallisiert in der kubischen Perowskitstruktur, wie in Abb.2.2 in Kapitel 2.2 auf Seite 13 gezeigt, mit einer Gitterkonstante von  $a_{STO} = 0,391$  nm, woraus sich ein Nächstnachbarabstand von  $a_{STO}/\sqrt{2} = 0,277$  nm ergibt. Strontiumtitanat besitzt somit praktisch keine Gitterfehlpassung zu Platin. Der Schmelzpunkt von SrTiO<sub>3</sub> ist mit 2350 K höher als der von BaTiO<sub>3</sub>. Die untersuchten

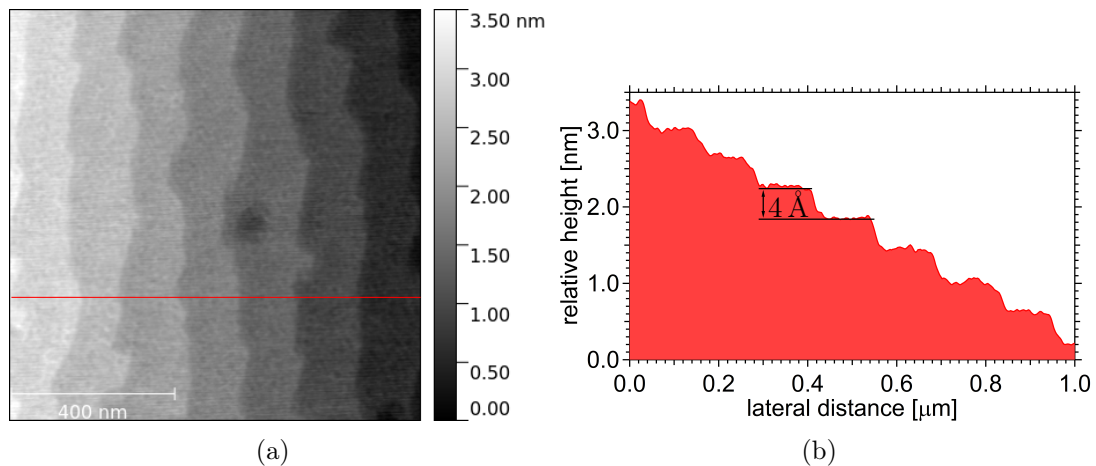


Abbildung 3.1: (a) AFM-Aufnahme und (b) Höhenprofil (entlang der roten Linie in (a)) einer terrasierten SrTiO<sub>3</sub> (001)-Oberfläche nach der Präparation mittels HF-Ätzen und Sauerstoffheizen [171, 172]. Die Terrassen sind durch Stufen getrennt, die der Höhe der SrTiO<sub>3</sub>-Einheitszelle entsprechen, was auf eine einheitliche Terminierung hinweist. Nach [171, 172] ist bei dieser Präparation eine TiO<sub>2</sub>-Terminierung bevorzugt. Die Stufenorientierung und Dichte ergibt sich aus der vorgegebenen Fehlorientierung der Oberfläche.

Strontiumtitanat-Einkristalle des Herstellers CrysTec besitzen eine (001)-Orientierung und sind 10 mm × 5 mm groß sowie 0,5 mm dick. Sie weisen eine Orientierungsabweichung < 0,1 % auf. Wegen der benötigten Leitfähigkeit werden dotierte Kristalle genutzt. Zwei unterschiedliche Dotierungen von 0,05 Gew% und 0,50 Gew% Niob (Nb) waren vorgegeben, was Ladungsträgerdichten  $N$  von  $8,4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  und  $8,4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  entspricht. Diese Dotierungen spiegeln sich auch im Emissions- und

Absorptionsvermögen für Licht und somit im Aussehen der Kristalle wieder. Im Gegensatz zu undotierten Strontiumtitanat, welches milchig weiß ist, sind die dotierten Kristalle grau und schwarz, wie in Abb.3.2(b) zu sehen ist.

Die Oberflächengüte dieser Kristalle wurde mit dem AFM überprüft. In Abb.3.1 ist die Messung an einem, innerhalb dieser Arbeit untersuchten, SrTiO<sub>3</sub>-Einkristall gezeigt. Der Kristall wurde zuvor in H<sub>2</sub>O gewaschen, anschließend mit Fluorwasserstoff (HF)-Säure angeätzt und in O<sub>2</sub>-Atmosphäre bei ca. 1250 K gegläht [171, 172]. Diese Präparation sorgt für eine verunreinigungsfreie Oberfläche mit einheitlicher TiO<sub>2</sub>-Terminierung [171, 172]. Wie die AFM-Messungen von Abb.3.1 zeigt, ist die präparierte (001)-Oberfläche homogen terrassiert mit Stufenkanten, die eine einheitliche Höhe von 4 Å aufweisen. Im Vakuum mussten die so präparierten Kristalle nur noch durch eine 373 K-Temperatur von Adsorbaten befreit werden.

Die undotierten BaTiO<sub>3</sub>-Einkristalle wurde vom kommerziellen Hersteller Mateck geliefert. Sie sind 5 mm breit, 10 oder 5 mm lang und 1 mm dick. Orientierungen in (001)- und (111)-Richtung mit weniger als 0,5 ° Abweichung liegen vor.

Die BaTiO<sub>3</sub>-Einkristalle wurden wie die SrTiO<sub>3</sub>-Einkristalle vorpräpariert. Jedoch mussten sie im UHV noch bei hohen Temperaturen über 1100 K geheizt werden, um über den Einbau von Sauerstoff-Leerstellen die für die verwendeten Messmethoden benötigte Leitfähigkeit zu erreichen [173–175]. Dabei ändert sich auch das Emissions- und Absorptionsvermögen für Licht und somit die Farbe der Kristalle von milchig weiß zu grau. Bei weiterem Heizen über 1100 K werden die Kristalle zunehmend dunkler, bis schwarz [176].

Für die Hochtemperaturbehandlung der BaTiO<sub>3</sub>-Einkristalle wurde ein spezieller Probenhalter entwickelt, der in Abb. 3.2(a) abgebildet ist. Die Halterung besteht aus einem gleichschenkligen Trapez-Sockel auf einem Probenträger, welche aus einem Stück gefertigt sind und aus Molybdän (Mo) bestehen. An diesem Sockel werden, an zwei gegenüberliegenden nicht rechtwinkligen Seiten, 0,15 mm Mo-Bleche geschraubt, welche den Einkristall über eine Federkraft an den Sockel drücken. Dieser hohe Aufwand der Probenhalterung erklärt sich aus der speziellen Probenpräparation. Der Kristall muss in einer O<sub>2</sub>-Atmosphäre bei Temperaturen von über 1000 K geheizt werden. Da BaTiO<sub>3</sub> bei 275 K und 400 K Phasenübergänge durchläuft (Kapitel 2.2.5 auf Seite 17), würde der Einkristall bei konventioneller Halterung Risse bekommen bzw. brechen. Diese Art der Probenhalterung wurde auch für die Hochtemperaturbehandlung von SrTiO<sub>3</sub>-Proben genutzt.

### 3.3 Sr<sub>n+1</sub>Ru<sub>n-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3n+1</sub>-Einkristalle

Die SrRuO<sub>3</sub>-Proben liegen als 40 nm dicke Schichten auf SrTiO<sub>3</sub>-Einkristallen vor. Letzteres besitzt, wie oben beschrieben eine Dotierung von 0,5 %. Die Halterung des Substrats erfolgte über zwei Ta-Folien, welche über die Kanten der langen Seiten der Kristalle gespannt und am Probenblech mit Widerstandsschweißen angepunktet wurden (Vergleich Abb.3.2(b)). Die Schichten wurden in der Gruppe von Prof. Dr. Georg Schmidt (Institut für Physik/Nanostrukturierte Materialien, MLU Halle-Wittenberg) mittels Laserstrahlverdampfen (PLD<sup>2</sup>) aufgebracht und in-situ

---

<sup>2</sup>Pulsed Laser Deposition, (engl.)

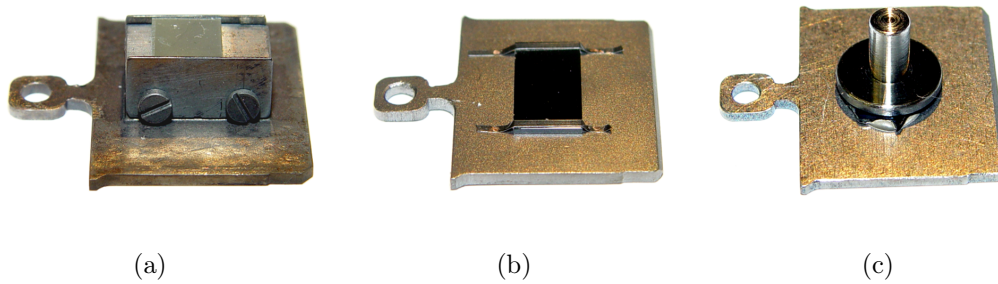


Abbildung 3.2: Variationen der Halterung der verschiedenen Oxidkristalle. (a) BaTiO<sub>3</sub>-Einkristall auf Omicronprobenträger mit gleichschenkligen Trapezsockel. (b) SrTiO<sub>3</sub>-Einkristalle auf Omicronprobenträger, gehalten mit Ta-Folien, welche über die Kanten der langen Seiten des Kristalls gespannt und am Probenblech mit Widerstandsschweißen angepunktet sind. Wird zur SrRuO<sub>3</sub>-Bedampfung genutzt. (c) Sr<sub>2</sub>Ru<sub>0,8</sub>Ti<sub>0,2</sub>O<sub>4</sub>-Einkristall auf Omicronprobenträger mit leitfähigen Epoxidharz auf Silber-Basis auf den Probenträger geklebt, mit einem Stahlstiel, ebenfalls mit Epoxidharz aufgeklebt, der zur Handhabe beim in-situ-Spalten genutzt wird.

mit streifender Beugung hochenergetischer Elektronen (RHEED<sup>3</sup>) untersucht.

Die Sr<sub>2</sub>Ru<sub>1</sub>O<sub>4</sub>- und Sr<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Einkristalle wurden in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. Dr. Ulrike Diebold (Institut für Angewandte Physik/Oberflächenphysik, TU Wien) untersucht. Diese Kristalle wurden mit dem optischen Zonenschmelzverfahren gezüchtet [177]. Die Sr<sub>2</sub>Ru<sub>0,8</sub>Ti<sub>0,2</sub>O<sub>4</sub>-Kristalle wurden in der Gruppe von Prof. Dr. Stefan Ebbinghaus (Institut für Chemie/Festkörperchemie, MLU Halle-Wittenberg) ebenfalls mit einem optischen Zonenschmelzverfahren, hergestellt.

Alle Sr<sub>n+1</sub>Ru<sub>n-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3n+1</sub>-Einkristalle wurden mit leitfähigen Epoxidharz auf Silber-Basis (EPO-TEK H21D) direkt auf die Probenträger geklebt. Anschließend wurde ein Stahlstiel, ebenfalls mit Epoxidharz (EPO-TEK H77), auf die Kristalle geklebt (Vergleich Abb.3.2(c)). Nach dem Transport in das UHV wurden diese Kristalle für 30 min bei 400 K geheizt. Dabei werden alle Adsorbate, welche die Oberfläche kontaminieren könnten, von Kristall, Probenhalter und Manipulator-Kopf entfernt. Danach wurden diese Kristalle in-situ im UHV mit Hilfe des Stahlstiels gespalten. Hierdurch entsteht eine saubere und atomar-glatte SrO-terminierte Oberfläche mit einheitlichen Stufenkanten [178, 179].

### 3.4 Präparation dünner BaTiO<sub>3</sub>-Schichten

Für das Abscheiden der dünnen BaTiO<sub>3</sub>-Schichten wurden zwei verschiedene Methoden verwendet. Beide fanden in unterschiedlichen UHV-Apparaturen mit einem

<sup>3</sup>Reflection High-Energy Electron Diffraction, (engl.)

Basisdruck von  $1 \times 10^{-10}$  mbar statt. Eine der verwendeten Methoden ist das Magnetronspütern [41, 42, 180]. Es beruht auf dem Prinzip der Zerstäubung fester Materie durch hochenergetischen Ionenbeschuss. Hierfür wurde ein zu 99,9% reines gesintertes BaTiO<sub>3</sub>-Target der Firma Kurt J. Lesker Company Ltd. verwendet. Dieses Target befindet sich 17 cm vor der Probe. Zwischen dem Target und der Probe wird ein Gasgemisch aus O<sub>2</sub> und Ar mit einem Druck von  $3 \times 10^{-3}$  mbar durch eine Hochfrequenzspannung ionisiert und gleichzeitig auf das Target beschleunigt, wo die Ionen Teilchen herauslösen. Der Vorteil dieser Methode liegt in der Möglichkeit einer stöchiometrischen Abscheidung. Jedoch besitzen die gewachsenen Schichten eine sehr raue Ober- und Grenzfläche. Die zweite verwendete Methode ist das reaktive Elektronenstrahlverdampfen (MBE) [167]. Hierfür wird ein kommerzieller Verdampfer der Firma Specs mit vier Fächern verwendet. Im Verdampfer werden Elektronen durch ein Filament emittiert, welche dann durch eine positive Hochspannung auf das zu verdampfende Material beschleunigt werden. Dabei können Temperaturen von bis zu 3000 K erreicht werden, wodurch das Material verdampft. Als Verdampfungsgut wird BaTiO<sub>3</sub>, in einem Tiegel genutzt. Da hierbei ein Ti-Defizit entsteht, wird gleichzeitig Titan von der Spitze eines hochreinen Stabes mitverdampft. Das Aufdampfen wird in einer O<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt, um den ausreichenden Einbau von Sauerstoff zu gewährleisten. Durch die geringen Teilchenenergien bei der MBE bleibt die Grenzfläche ungestört. Um die gewünschte Stöchiometrie zu erhalten, ist bei dieser Methode eine zeitaufwendige Kalibrierung der zwei Quellen nötig.

Die Proben wurden nach der Präparation zur Verbesserung der Struktur getempert und mit AES, XPS, PFM<sup>4</sup>, STM und LEED charakterisiert [41, 42, 167, 180]. Nach Optimierung der Schichtstruktur werden die Proben in die HREELS-Apparatur transportiert. Hierzu wurde ein UHV-Transportkoffer genutzt, der es erlaubte die Proben ohne Luftzutritt über die Schleusensysteme der UHV-Apparaturen in einem Druckbereich geringer als  $1 \times 10^{-8}$  mbar zu transferieren. Die Proben zeigten nach dem Transfer ein nahezu unverändertes, nur leicht abgeschwächtes LEED-Bild. Nach 10 Minuten Heizen bei 900 K in einer O<sub>2</sub>-Atmosphäre von  $4 \times 10^{-6}$  mbar stellt sich wieder das gleiche brillante LEED-Bild wie vor dem Transfer ein. Mit der in der HREELS-Apparatur gegebenen Möglichkeiten der BaTiO<sub>3</sub>- und Ti-Bedampfung wurden Feinkorrekturen der Stoichiometrie der übernommenen Schichtpräparationen vorgenommen.

### 3.5 Die HREELS-Apparatur

Die in dieser Arbeit genutzte UHV-Apparatur hatte einen Basisdruck geringer als  $1 \times 10^{-10}$  mbar. Die UHV-Apparatur besteht aus zwei Teilen, der Präparationskammer und der darunter liegende Spektrometerkammer, welche durch ein Plattenventil abtrennbar ist. Die Präparationskammer ist in Abb.3.4 schematisch dargestellt. Sie ist zylinderförmig und besitzt am oberen Ende einen großen Drehflansch. An diesem Flansch ist der 1 m lange Manipulator azentrisch befestigt. Am unteren Ende des Manipulators befindet sich der heiz- und kühlbare Probenhalter, gezeigt in Abb.3.3. Der Manipulator ist über einen Membranbalg mit der Kammer verbunden und kann

---

<sup>4</sup>Piezoresponse Force Microscopy, (engl.)

bis zu 550 mm abgesenkt werden. Mit Hilfe eines Einbaumessschiebers erreicht man eine Ableseabweichung von  $\pm 0,06$  mm. Durch zwei weitere Einbaumessschieber kann der Manipulator innerhalb der Kammer lateral bis auf  $\pm 0,03$  mm genau positioniert werden. Des Weiteren sitzt der Manipulator auf einem Drehflansch mit Noniusskala, damit die Probe um ihre eigene Achse mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,05^\circ$  rotiert werden kann. Der Manipulator ist auf einem großen Drehflansch befestigt, sodass die Probe in einem Kreis mit 200 mm Durchmesser vor die einzelnen Analyse- und Präparationsstationen geschwenkt werden kann.

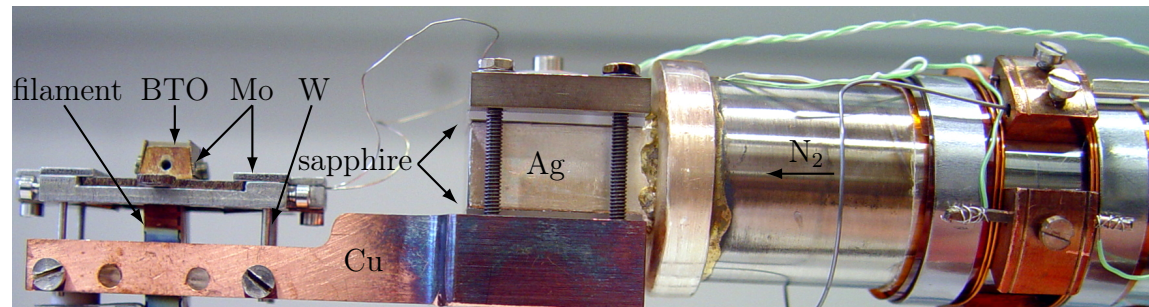


Abbildung 3.3: Seitliche Ansicht des Manipulatorkopfes. Die Probe, in diesem Fall  $\text{BaTiO}_3$  (BTO), ist in der Apparatur senkrecht stehend auf dem Halter mit Trapez-Sockel aus Molybdän (Mo) befestigt. Dieser steckt in einem dafür vorgesehenen Fach, ebenfalls aus Mo, welches über vier Wolfram- (W) Stäbe mit dem Kupfer- (Cu) Block verbunden ist. Die Länge der Stäbe ist so gewählt, dass die Probe in der Drehachse des Manipulators liegt. Der Kupferblock ist über Saphir-Scheiben thermisch an das Silber (Ag) gekoppelt, welches mit flüssigen Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) gekühlt werden kann. Unterhalb der Probe befindet sich eine Abschirmung für das darin befindliche Filament, welches als Probenheizung dient.

In Abb.3.3 ist der Kopf des Manipulators mit dem gesamten Probenträger abgebildet. Der Probenhalter wird hier in ein Probenhalter-Fach aus Mo geschoben. Dieses ist über vier W-Stäbe an einem Kupferblock befestigt, der wiederum an einem Silberkörper fixiert ist. Die elektrische Isolation und thermische Ankopplung zwischen den Ag- und Cu-Körpern wird durch Saphir-Scheiben gewährleistet. Der Ag-Körper ist in einem Rohr aus Edelstahl hart eingelötet. Durch diesen Aufbau lässt sich die Probe bis auf 85 K mit flüssigen Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) oder bis 20 K mit flüssigem Helium (He) kühlen. Hierfür wird ein Kühlfinger in das Stahlrohr, bis auf den Ag-Körper abgesenkt. Über ein Feindosierventil wird die Kühlflüssigkeit durch den Kühlfinger auf den Ag-Körper geleitet. Mithilfe einer Membranpumpe wird ein stetiger Fluss gewährleistet. Hinter dem Probenhalterfach befindet sich auf dem Cu-Körper ein elektrisch isoliertes und abgeschirmtes W-Filament. Dieses dient als Kathode für die Elektronenstoßheizung. Hierfür wird das Filament durch einen hohen Stromfluss zum Glühen (24 V, 20 W) gebracht. Die emittierten Elektronen werden durch eine positive Hochspannung (0,5 bis 2 kV) auf die Probe beschleunigt.

Die Temperatur wird über zwei verschiedene Techniken gemessen. Zum einen wird die Probetemperatur indirekt über die Temperatur des Probenhalterfaches bestimmt, welche mit einem Thermoelement (Typ K) gemessen wird. Zum anderen kann die Temperatur mit einem Hochtemperaturpyrometer bestimmt werden. Beide Methoden wurden im Vorhinein kalibriert. Hierfür wurden Temperaturmessungen an einem Pt(001)-Einkristall durchgeführt, an dem ein zweites Thermoelement (Typ K) direkt befestigt war. Daher kann die Probetemperatur bis auf 10 K genau angegeben werden. Bei Metallen mit hohem Schmelzpunkt erlaubt die Probenhalterung Präparationen bis zu Temperaturen von 2000 K, auch bei relativ hohem O<sub>2</sub>-Partialdrücken ( $1 \times 10^{-5}$  mbar), ohne dass Verunreinigungen aus der Halterung freigesetzt werden oder dieser schnell spröde wird und bricht.

In der Präparationskammer (Abb.3.4) befindet sich ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS<sup>5</sup>) (Balzers, QMG 125), das für die Untersuchung des Restgases und die Messung von TPD<sup>6</sup>-Spektren genutzt wird. Für die Beugung niederenergetischer Elektronen steht ein 4 Gitter-LEED-System (Specs, ErLEED 150) zur Verfügung. Zur Reinigung der Proben wird eine Sputterkanone (Ar<sup>+</sup>-Gun) (Varian, Model 981-2043) genutzt.

Für die Schicht- bzw. Probenpräparation kann ein Hintergrundgas über eine Dosiernadel (gas inlet) bis zu einem Druck von  $1 \times 10^{-5}$  mbar in die Kammer eingelassen werden. Werden höhere Drücke benötigt, wie für das Glühen der Probe in einer bestimmten Atmosphäre oder für das gerichtete Dosieren von Adsorbaten, steht eine Mikrokapillarmatrix (channelplate) zur Verfügung. Für das Herstellen dünner Schichten ist ein Vierfachverdampfer (EBE<sup>7</sup>-4 von Specs) vorhanden. Die Dicke der hergestellten Schichten kann in-situ mit einem RMEED<sup>8</sup>-System, bestehend aus einer Elektronenkanone (e<sup>-</sup>-Gun) und einem Leuchtschirm (Screen), verfolgt werden. Hierbei wird die Intensität und Halbwertsbreite eines Beugungsreflexes während des Schichtwachstums beobachtet. Bei einem Frank-van-der-Merve-Wachstum erhält man typische Oszillationen, welche ihr Maximum in der Intensität und Minimum in der Halbwertsbreite bei jeder Komplettierung einer Monolage haben.

Durch ein Transfer- und Schließensystem (Load Lock) ist es möglich, Proben mit Hilfe eines UHV-Transportkoffers in die Präparationskammer einzuschleusen, ohne das Vakuum zu brechen. In der Schleuse befinden sich zwei Probenfächer und eine Transferstange mit Greiferzange. Mit dem Greifer können Proben aus der Schleuse in die Präparationskammer transportiert werden, wo sich ein Probenmagazin mit acht Fächern befindet. Die Schleuse wird von einer Scrollpumpe (Varian, SH-110) und einer Turbomolekularpumpe (601/s, Pfeiffer, Asslar) bis auf  $5 \times 10^{-8}$  mbar gepumpt. Nach dem Ausheizen werden  $2 \times 10^{-9}$  mbar erreicht. Die gleiche Scrollpumpe wird zusammen mit einer baugleichen Turbomolekularpumpe für zwei differentielle Pumpstufen des großen Drehflansches und des Manipulator-Drehflansches verwendet. Die obere Kammer wird von einer leistungsstärkeren Turbomolekularpumpe (5201/s Pfeiffer, Asslar), einer zweiten Scrollpumpe (31/s, Edwards, nXDS) und einer Titansublimationspumpe (TSP) gepumpt. Der Druck wird sowohl in der Schlei-

---

<sup>5</sup>Quadrupole Mass Spectrometer, (engl.)

<sup>6</sup>Temperature Programmed Desorption, (engl.)

<sup>7</sup>Electron Beam Evaporator, (engl.)

<sup>8</sup>Reflection Medium Energy Electron Diffraction, (engl.)

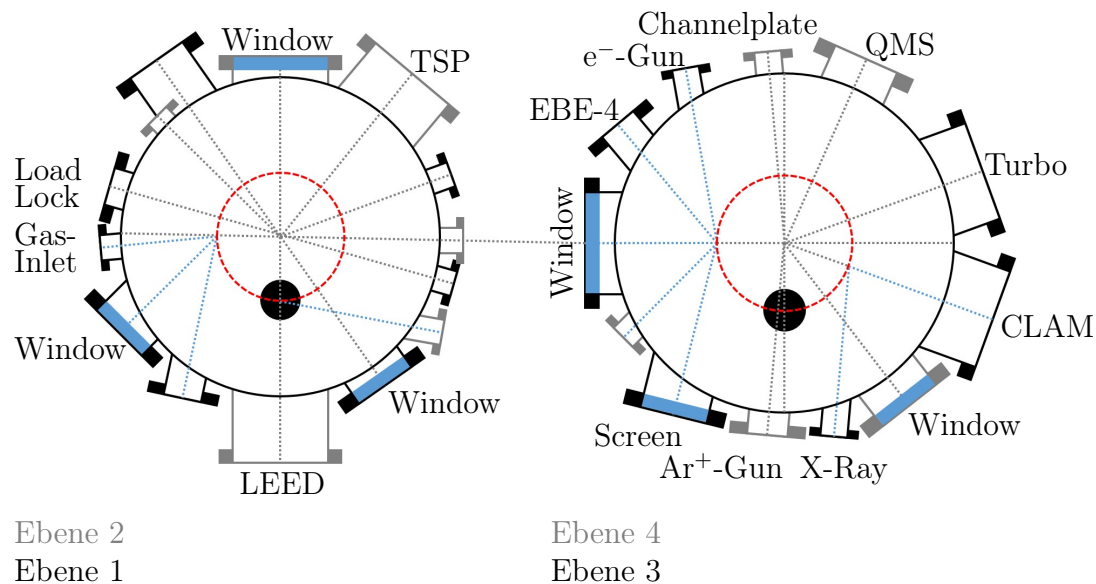


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Präparationskammer in der Draufsicht. Die rote gestrichelte Linie zeigt den Kreis, auf dem der azentrisch gelagerte Manipulator bewegt werden kann. Der schwarze Kreis veranschaulicht den Flansch im Boden der Kammer, der in die Spektrometerkammer führt. Die unterste Ebene 4 befindet sich 75 mm über den Boden, Ebene 3 100 mm, Ebene 2 235 mm und die oberste Ebene 1 255 mm. Die Abkürzungen sowie die Funktionen der verschiedenen Analyse- und Präparationsmethoden sind im Text erläutert.

se, als auch in der oberen Kammer mittels Ionisationsmanometern (Heißkathoden) gemessen.

Die untere UHV-Kammer beinhaltet das HREELS. Sie lässt sich durch ein Plattenventil von der Präparationskammer abtrennen, insbesondere wenn mit reaktiven Gasen gearbeitet wird. Dadurch wird verhindert, dass reaktive Gasmoleküle die Spektrometerkomponenten belegen und deren Austrittsarbeiten verändern. Dies würde zu einer Veränderung der elektrischen Potentiale und somit zu einer Veränderung der Elektronenoptik führen, was das Auflösungsvermögen beeinträchtigen würde. Die Kammer wird von einer Ionen-Getter-Pumpe (Varian) unter Vakuum gehalten.

Das genutzte HREELS-System (Delta 0.5, Specs) geht auf eine Entwicklung von H. Ibach zurück [149, 181, 182]. Es arbeitet mit einer Auflösung von bis zu 1 meV (Halbwertsbreite, FWHM<sup>9</sup>), einer Primärenergie von 1 - 250 eV und einer Schrittweite von 0,20 - 1 meV im Feinmodus bzw. 0,25 - 50 eV für den groben Scan. Der Aufbau des Spektrometers ist in Abb.3.5 gezeigt. Es besteht im Wesentlichen aus drei 146°-„Ibach“-Deflektoren mit doppelter Krümmung der Platten. Von diesen drei Deflektoren werden zwei als Monochromatoren für den erzeugten Elektronenstrahl verwendet und einer als Analysator der gestreuten Elektronen. Der erste der beiden Monochromatoren ist dabei auf 143° verkürzt um Raumladungseffekte zu vermeiden.

<sup>9</sup>Full Width at Half Maximum, (engl.)

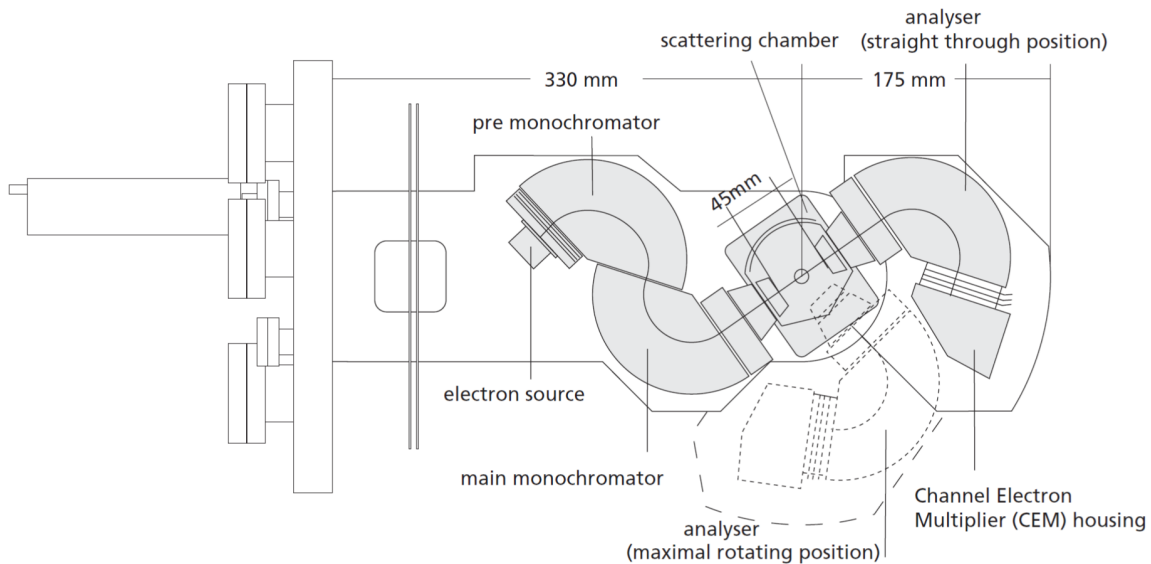


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau des HREELS Delta 0.5 Spektrometers von Specs. Die Elektronen werden von einer Lanthanhexaborid- ( $\text{LaB}_6$ ) Kathode emittiert (electron source). Anschließend wird durch mehrere Linsen der Elektronenstrahl formiert. Ein  $143^\circ$  und ein zweiter  $146^\circ$  gekrümmter Plattenkondensator (pre monochromator, main monochromator) monochromatisieren den Elektronenstrahl, bevor er anschließend in der Analysechamber (scattering chamber) auf die Probe trifft. Die gebeugten Elektronen werden in einem  $146^\circ$ -Analyser (analyser) ihrer Energie nach sortiert und von einem Channeltron (CEM) detektiert.

Der Analysator kann für die hier verwendete Modellvariante von  $0^\circ$  bis  $90^\circ$  zum Monochromatorausgang gedreht werden. Das Spektrometer ist mit  $\mu$ -Metall umkleidet, um magnetische Störfelder abzuschirmen.

In der Regel werden Messungen in spiegelnder Geometrie bei  $\theta_i = \theta_f = 60^\circ$  und einer Primärenergie von  $E_i = 4 \text{ eV}$  vorgenommen. Für diese Geometrie erhält man Schwingungen ohne Impulsübertrag ( $q_{\parallel} = 0$ ), was bedeutet, dass am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt gemessen wird. Darüber hinaus ist es möglich, die Probe im Spektrometer um den Winkel  $\phi$  definiert zu drehen, wodurch Schwingungen mit einem Impulsübertrag gemessen und somit Dispersionsrelationen untersucht werden können.



## 4 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen von Oxidsystemen vorgestellt. Zunächst wird sich dabei auf die Schichtdickenabhängigkeit der Phononen von NiO konzentriert. NiO besitzt als binäres Oxid nur eine TO- und LO-Mode, welche in einem FK-Phonon an der Oberfläche resultieren. Dieses weist sowohl eine schichtdicken- als auch eine verspannungsabhängige Frequenzverschiebung auf, welche hinsichtlich der bekannten Theorien diskutiert werden.

Mit den am NiO gewonnenen Erkenntnissen wird anschließend die schwingungsspektroskopische Untersuchung ternärer Oxide vorgestellt. Hier wird die Temperatur- und Dotierungsabhängigkeit von SrTiO<sub>3</sub>- und BaTiO<sub>3</sub>-Einkristallen untersucht und hinsichtlich von Phasenübergängen und Plasmonen mittels bekannter Volumenmessungen diskutiert. Messungen an dünnen BaTiO<sub>3</sub>-Schichten auf Au(001), Pt(001) zeigen ebenfalls dicken- und verspannungsabhängige Frequenzverschiebungen. Diese werden anhand der Theorien und der unterschiedlichen Gitterfehlanspassungen für Au(001), Pt(001) erörtert. Weiterhin wird die Temperaturbeständigkeit der BaTiO<sub>3</sub>-Schichten untersucht. Beim Heizen zu hohen Temperaturen kommt es bei diesen Systemen zu massiven Schichtumlagerungen und der Bildung von Wiederbenetzungsstrukturen [167, 180, 183]. Für BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(111) konnten dabei die Phononen des neu entdeckten Oxidischen Quasikristalls und einen seiner Approximanten identifiziert werden [44–46].

Zuletzt werden erste Messungen an Sr<sub>2</sub>Ru<sub>1</sub>O<sub>4</sub> und Sr<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, den  $n = 1$  und 2 Vertretern der Ruddlesden-Popper-Serie von SrRuO<sub>3</sub> vorgestellt. Hierbei handelt es sich um Oxide mit einem starken metallischen Charakter und hoher Reaktivität gegenüber Gasen wie CO [184–186], was mit dem HREELS untersucht werden kann. Weiterhin zeigen diese Systeme Fano-artige Linienprofile der Phononen, was auf eine Elektron-Phonon-Wechselwirkung in den HREELS-Messungen hindeutet.

### 4.1 Verspannungsabhängige Phononenverschiebung von NiO auf Ag(001)

Das Übergangsmetalloxid NiO kristallisiert in der Steinsalzstruktur mit einer Gitterkonstante von  $a = 4,177 \text{ \AA}$ , gezeigt in Abb.4.1 [163]. Bei dieser Struktur handelt es sich um zwei fcc-Gitter, jeweils aufgebaut aus den Ni- und O-Ionen, welche um einem halben Gittervektor zueinander verschoben sind. Die Übergangsmetallatome sind bei dieser Struktur von einem Sauerstoff-Oktaeder umgeben.

In der vorliegenden Arbeit wurde NiO mittels reaktiver Deposition von Ni in einer O<sub>2</sub>-Atmosphäre von  $4 \times 10^{-7}$  mbar bei 300 K auf eine Ag(001)-Oberfläche aufgebracht. Bei diesem Sauerstoffdruck ist eine vollständige Oxidation vom Ni zu NiO gewährleistet. Ag besitzt eine fcc-Struktur mit der Gitterkonstante von  $4,085 \text{ \AA}$  [163].

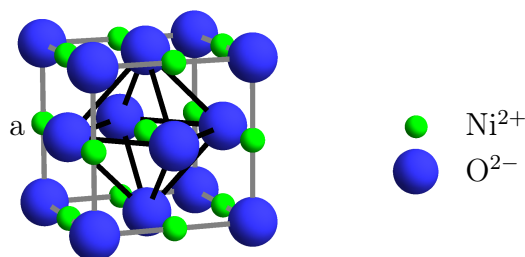


Abbildung 4.1: Einheitszelle der NiO-Steinsalzstruktur. Für das Ni-Ion in der Mitte der Zelle wurde der Sauerstoff-Oktaeder mit schwarzen Linien hervorgehoben.

Durch die geringe Gitterfehlانpassung von  $-2\%$  ist ein anfänglich pseudomorphes Wachstum gesichert. Zudem ist für NiO auf Ag(001) bekannt, dass es Lage für Lage aufwächst [187–189]. Dies konnte innerhalb dieser Arbeit mit RMEED-Messungen nachvollzogen werden. Hierbei werden die Intensitäten und Halbwertsbreiten mehrerer RMEED-Reflexe in-situ während des Wachstums über die Zeit bei streifenden Elektronenstrahleinfall und „out-of-phase“- Phasenbedingung gemessen [190, 191]. Bei lagenweisem Wachstum (Frank-van der-Merve-Wachstum) erhält man periodische Oszillationen der Intensitäten und Halbwertsbreiten der Beugungsreflexe (Vergleich Abb.4.2). Da bei vollständig geschlossenen Lagen die Fernordnung am größten ist, besitzen die Reflexe hier ihr Maximum in der Intensität und ihr Minimum in der Breite. Entsprechend ergeben sich bei halbzahligen Lagen Minima der Intensität und Maxima der Reflexbreite.

In Abb.4.2 sind die RMEED-Oszillationen des (00)-Beugungsreflexes beim Wachstum von NiO auf Ag(001) gezeigt. Aus der Literatur ist bekannt, dass die erste ML NiO auf Ag(001) eine uniaxiale, verspannte quasihexagonale Lage mit einer  $(2 \times n)$ -Überstruktur bildet [192]. Für diese komplexe Überstruktur wurden bisher noch keine Oszillationen gefunden. Bei der hier gezeigten Messung ist jedoch ein schwaches Maximum in der Intensität bei der ersten ML zu erkennen, welches mit einem starken Maximum in der Halbwertsbreite zusammenfällt.

Nach dieser Precursor-Phase und Überschreitung einer Dicke von 1,5 ML nimmt die Intensität des (00)-Reflexes stark zu. Dies und die Abnahme der Reflexbreite lässt auf das Wachstum von gut geordneten NiO(001)- $(1 \times 1)$  schließen, wie es auch mit STM-Messungen beobachtet wurde [192]. Mit einer Dicke von 2 ML ist die Oberfläche des Ag(001) vollständig mit NiO bedeckt [189] und im RMEED erscheint das erste Intensitätsmaximum, welches mit einem FWHM-Minimum überein fällt (vgl. Abb.4.2). Ab dieser Schichtdicke sind die Oszillationen im RMEED klar erkennbar und können bis zu einer Dicke von 10 ML beobachtet werden [193, 194].

Zusätzlich ist ein kontinuierlicher Anstieg bzw. Abfall der FWHM bzw. Intensität des (00)-Reflexes und eine Verringerung der Oszillationsamplituden mit steigender Dicke zu erkennen. Dies hat zwei Ursachen. Zum einen nimmt die strukturelle Unordnung in den NiO-Schichten mit steigender Dicke zu, einschließlich eines beginnenden

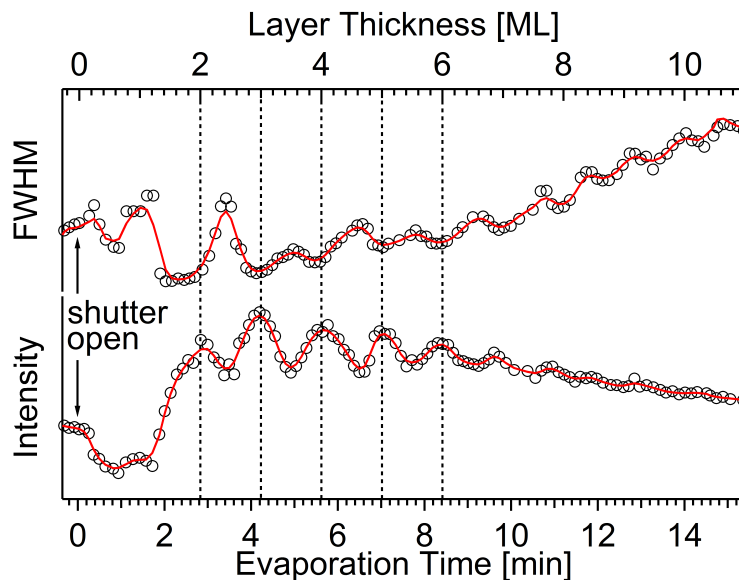


Abbildung 4.2: NiO-RMEED-Oszillationen der Halbwertsbreite (oben) und der Intensität (unten) des (00)-Beugungsreflexes beim Abscheiden von Ni in einer  $O_2$  Atmosphäre auf Ag(001) bei 300K, aufgenommen mit einer Elektronenenergie von 3 keV.

den Multilagenwachstums. Mit nachträglichem Ausheilen bei höheren Temperaturen kann die Ordnung in den Schichten verbessert werden [195]. Zum anderen beginnt NiO auf Ag(001) ab einer kritischen Dicke von ca. 5 ML zu relaxieren [189, 193, 194].

Diese Relaxation kann anhand von LEED nachvollzogen werden. Hierfür wurden LEED-Messungen an verschiedenen dicken Schichten durchgeführt. In Abb.4.3 sind Ausschnitte der LEED-Bilder für verschiedene Schichtdicken zusammen mit einem vollständigen LEED-Bild des sauberen Ag(001) gezeigt. Wie zu sehen ist bleibt das Beugungsbild bzw. die Reflexabstände nach dem Wachstum von 2 ML NiO nahezu unverändert. Dies lässt erkennen, dass NiO auf Ag(001) anfänglich pseudomorph mit einer 2%-igen Gitterkompression aufwächst (vgl. Abb.4.3(a) und (b)) [189, 193, 194]. Ab einer Dicke von 5 ML (Abb.4.3(c)) beginnt die Schicht zu relaxieren und eine Mosaikstruktur zu bilden. Dies wurde auch schon für MgO auf Ag(001) gefunden [196] und ist in guter Übereinstimmung mit der von Wollschläger et al. [197] definierten kritischen Schichtdicke für Mosaikstrukturen. Die charakteristischen Satellitenreflexe der Mosaikstruktur sind unter den dazugehörigen LEED-Ausschnitten noch einmal schematisch dargestellt. Im Realraum entspricht diese Überstruktur einer schollenartigen Schichtdeformation. Hierbei verkippt die NiO-Schicht lokal um einen Winkel gegenüber den Atomebenen des Silbers, um Verspannungen abzubauen. Dieser Verkipfungswinkel wird mit zunehmender Schichtdicke kleiner, was sich im LEED als eine Verkleinerung des Abstandes der Satelliten zum Grundreflex äußert (vgl. Abb.4.3(c) bis (e)) [197]. Diese Relaxation der Mosaikstruktur ist bis zu einer Schichtdicke von 15 ML zu beobachten. Ab dieser Dicke ändert sich die Überstruktur zu einer um  $45^\circ$  gedrehten im Vergleich zum Mosaik (vgl. Abb.4.3(f)). Diese neue Überstruktur ist als Moiré bekannt [198]. Hierbei handelt es sich um vier unrotierte quadratische Domänen des 2% größeren vollständig relaxierten NiO(001)-Gitters.

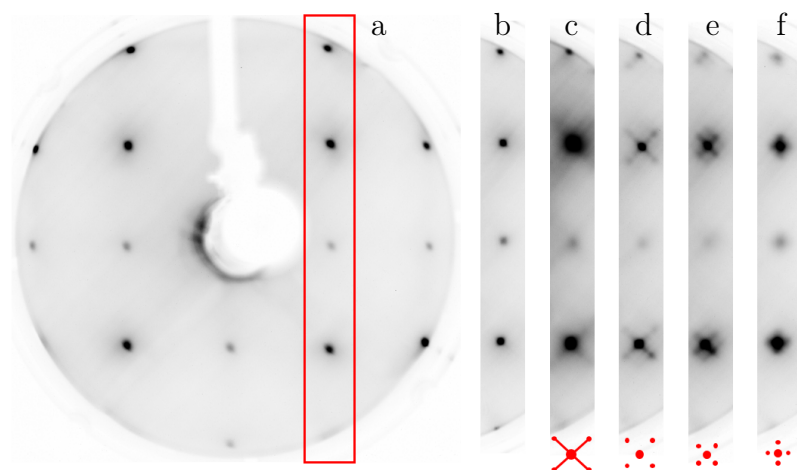


Abbildung 4.3: LEED-Aufnahmen einer sauberen Ag(001)-Oberfläche (a) und Ausschnitt (rotes Rechteck) der LEED-Bilder nach dem Wachstum von NiO(001) der Dicken 2 ML (b), 5 ML (c), 10 ML (d), 15 ML (e) und 20 ML (f) für eine Elektronenenergie von 150 eV. Die Satellitenstruktur ist für eine bessere Ansicht schematisch unter den LEED-Bildern dargestellt.

Abb.4.4 zeigt eine Serie von HREELS-Messungen von NiO(001) auf Ag(001) mit Schichtdicken von 3 bis 15 ML. Alle Spektren zeigen eine zwei-Phononen-Struktur, welche bezüglich Energielage und Intensität mit steigender Schichtdicke zu der eines NiO(001)-Einkristalls konvergiert [199]. Der weniger intensive Energieverlust zwischen  $410$  und  $430\text{ cm}^{-1}$  ist die mikroskopische Wallis-Mode (Abb.4.4 blau), welche einer Ni-O-Schwingung der obersten Atomlage der Schicht senkrecht zur Oberfläche entspricht [199, 200]. Als Oberflächenmode variiert sie nur unwesentlich mit der NiO-Schichtdicke. Bei dem intensiveren Peak, dessen Intensität und Frequenz stark von der Schichtdicke abhängen, handelt es sich um das makroskopische Oberflächenphonon-Polariton (FK-Phonon) (Abb.4.4 grün) [134, 135].

Mit steigender Schichtdicke nimmt sowohl die Intensität als auch die Frequenz des FK-Phonons zu. Die hohe Halbwertsbreite dieser Anregung kann über den Vergleich mit den optischen Moden des Festkörpers erklärt werden. Im NiO-Festkörper spalten die optischen Moden auf, was sich aus der magnetischen Ordnung der Ni-Ionen in der antiferromagnetischen Phase erklärt [201]. Weiterhin lassen sich in den Spektren in Abb.4.4 die charakteristischen Oberflächenresonanzen von NiO(001) im Bereich  $100$  bis  $250\text{ cm}^{-1}$  erkennen [199, 202]. Der für den Multipeakfit benötigte graue Verlust zwischen  $450$  und  $490\text{ cm}^{-1}$  kann aus den Ergebnissen von STM-Messungen erklärt werden. Hier wurde nachgewiesen, dass sich für das System NiO/Ag(001) 2 bis 3 ML dicke Inseln im Nanometerbereich bilden, welche teilweise im Silber eingebettet sind [203, 204]. Die Intensität und Frequenz der Phononen dieser 2 bis 3 ML dicken Inseln stimmt mit der des grauen Verlustes für alle Spektren überein. Bei weiterem Wachstum der NiO-Schicht bleibt die anfänglich eingebaute Inselstruktur der Grenzfläche erhalten und induziert die entsprechenden Verluste auch für höhere Schichtdicken.

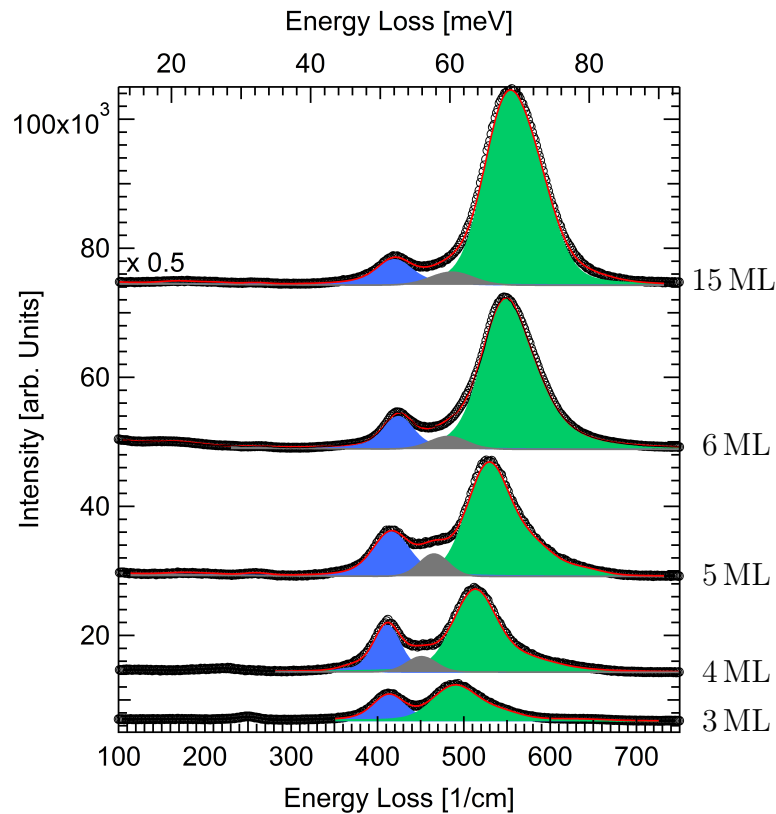


Abbildung 4.4: HREEL-Spektren (schwarz) und Multipeakfit (rot) von NiO-Schichten auf Ag(001) für verschiedene Schichtdicken. Die Wallis-Mode ist in blau und das FK-Phonon in grün unterlegt. Zusätzlich liefert der Fit einen Peak zwischen beiden Moden, welcher in grau dargestellt ist. Hierbei handelt es sich um teilweise ins Silber eingebettete, 2 bis 3 ML dicke Inseln.

Die Frequenz- und Intensitätsabhängigkeit der Wallis-Mode und des FK-Phonons von der Schichtdicke sind in Abb.4.5 dargestellt. Die FK-Phonon-Frequenz zeigt eine starke Verschiebung von ca.  $80 \text{ cm}^{-1}$  im Bereich von 2 bis 5 ML. Im anschließenden Schichtdickenbereich von 5 bis 15 ML beginnen die NiO-Schichten auf dem Silber zu relaxieren, was im LEED mit der Formation einer Mosaikstruktur beobachtet werden konnte [197]. In diesem Dickenbereich ändert sich die Frequenz des FK-Phonons nur noch gering um ca.  $20 \text{ cm}^{-1}$ . Für Schichten über 15 ML, welche im LEED eine vollständig relaxierte Moiré-Struktur zeigen, bleibt die Frequenz näherungsweise konstant. Die Intensität des FK-Phonons, ebenfalls in Abb.4.5 gezeigt, wächst sehr schnell mit steigender Dicke an. Die dielektrische Theorie, welche die Elektronenenergie-Verlustfunktion für spiegelnde Streubedingungen beschreibt, zeigt eine lineare Zunahme der Intensität mit der Schichtdicke (vgl. Abb.4.5). Die lineare Zunahme der Intensität erklärt sich aus der steigenden Anzahl von Oszillatoren mit wachsender Dicke. Für große Schichtdicken tritt eine Sättigung der Intensität ein, welche durch die endliche Eindringtiefe der FK-Phonon-Anregung bestimmt ist.

Die experimentell gefundenen Intensitäten, welche hier auf die Flächen unter den jeweiligen elastischen Peaks normiert wurden, weichen leicht von den theoretisch erwarteten ab. Dies zeigt den Einfluss von Oberflächendefekten, speziell von nicht vollständig geschlossenen Lagen, auf die Intensität des FK-Phonons. Die systematische Abweichung der experimentellen Intensitäten zu geringeren Werten für ultradünne Schichten resultiert aus der Änderung der dielektrischen Eigenschaften, welche auch für die Verschiebung der Frequenz verantwortlich ist.

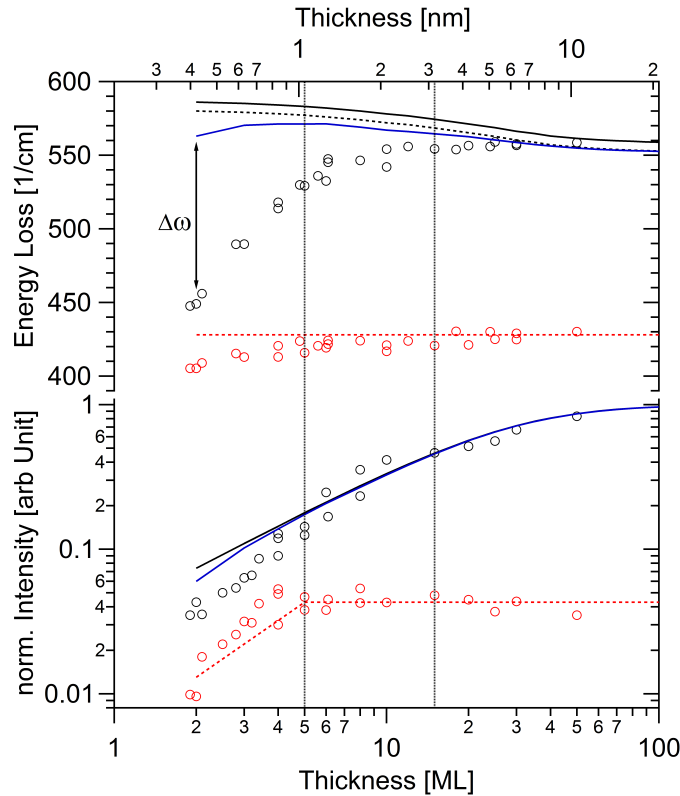


Abbildung 4.5: Schichtdickenabhängige Frequenz (oben) und Intensität (unten) der FK-Mode (schwarze Punkte) und der Wallis-Mode (rote Punkte) von NiO auf Ag(001) in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Die nach der dielektrischen Theorie berechneten Frequenz- und Intensitätsänderungen sind als schwarze durchgezogene Linien eingezeichnet und die Korrektur für stehende Wellen als blaue Linien. Die roten gestrichelten Linien dienen als Orientierungen für das Auge.

Die dielektrischen Eigenschaften für dicke NiO-Schichten können durch einen Lorentz-Oszillator mit den entsprechenden Einkristallwerten von  $\varepsilon_\infty = 5,25$ ,  $\omega_{TO} = 399 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{LO} = 563 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma_{TO} = 14 \text{ cm}^{-1}$  und  $\gamma_{LO} = 68 \text{ cm}^{-1}$  beschrieben werden [199]. Dies liefert für Schichten größer 50 ML eine sehr gute Übereinstimmung (vgl. Abb.4.5). Für ultradünne Schichten gibt es jedoch zusätzliche Effekte. Hier muss der Einfluss des Substrates mitberücksichtigt werden, sodass eine effektive dielektrische Antwort des Schichtsystems  $\xi(\vec{q}, \omega)$  einzubeziehen ist. Die analytische Lösung für

planare dünne Schichten wurde bestimmt zu:

$$\xi(\vec{q}, \omega) = a_1 - \frac{b_1^2}{a_1 + a_2 - \frac{b_2^2}{a_2 + a_3 - \frac{b_3^2}{\dots}}} \quad (4.1)$$

mit den Koeffizienten  $a_i = \varepsilon_i(\omega) \coth(\vec{q}_{\parallel} d_i)$  und  $b_i = \varepsilon_i(\omega) / \sinh(\vec{q}_{\parallel} d_i)$  [205, 206]. Hierbei sind  $\varepsilon_i(\omega)$  und  $d_i$  die dielektrische Funktion und Dicke der  $i$ -ten Lage und  $\vec{q}_{\parallel}$  der Wellenvektor parallel zur Oberfläche. Für eine dünne Schicht auf einem Metallsubstrat ergibt sich:

$$\xi(\vec{q}, \omega) = \varepsilon(\omega) \coth(\vec{q}_{\parallel} d) - \frac{(\varepsilon(\omega) / \sinh(\vec{q}_{\parallel} d))^2}{\varepsilon(\omega) \coth(\vec{q}_{\parallel} d) + \varepsilon_s(\omega)}. \quad (4.2)$$

Hier ist  $d$  die Dicke einer NiO-Monolage mit 2,09 Å und  $\varepsilon_s(\omega)$  die dielektrische Funktion des Silbersubstrates, welche lediglich aus einem Plasmon mit  $\omega_P = 3,9$  eV und  $\gamma_P = 0,02$  eV besteht [207, 208].

Dieses Modell ergibt die in Abb.4.5 gezeigte Schichtdickenabhängigkeit für die Volumenparameter eines TO-LO-Modenpaares [209] (schwarz gestrichelte Linien) und die von zwei TO-LO-Modenpaaren [201] (schwarz durchgezogene Linien). Der Verlauf der Intensitäten ist identisch, sodass die Kurven übereinander liegen und in Abb.4.5 nur durch die durchgezogene Linie repräsentiert sind. Hier ist zu erkennen, dass sich die Frequenz des Oberflächenphonon-Polaritons auf Grund des Metallsubstrateinflusses mit kleiner werdender Schichtdicke zu höheren Werten verschieben sollte. Die experimentell ermittelten Werte zeigen jedoch einen gegensätzlichen Verlauf.

Ein weiterer Effekt ist die Ausbildung von stehenden Wellen in den dünnen Schichten, zwischen den zwei Grenzflächen zum Metall und Vakuum [210, 211]. Für eine unendlich dicke Schicht bzw. Einkristall werden die TO- und LO-Frequenzen für  $k_{\perp} = 0$  und  $k_{\parallel} = 0$ , also am  $\Gamma$ -Punkt, betrachtet. Für eine endlich ausgedehnte Schicht müssen jedoch die TO- und LO-Frequenzen für  $k_{\perp} = \pi/d$  und  $k_{\perp} = \pi/2d$  entlang der Oberflächennormalen, also in  $\Gamma X$ -Richtung, berücksichtigt werden [210, 211]. Abhängig von der TO- und LO-Phononendispersion kann dies zu einer großen Verschiebung des FK-Phonons führen. Für die NiO-Volumen-Phononendispersionen [209] ergeben sich die in Abb.4.5 gezeigten blauen Kurven, welche verdeutlichen, dass die FK-Phononenfrequenz der Frequenz der LO-Mode folgt. Die LO-Frequenz nimmt vom  $\Gamma$ -Punkt zum  $X/2$ -Punkt, welcher nach der Theorie stehender Wellen [210, 211] einer 2 ML dicken Schicht entspricht, um  $16 \text{ cm}^{-1}$  ab [209]. Die mit dieser Theorie korrigierte Frequenz des FK-Phonons ist ebenfalls um  $16 \text{ cm}^{-1}$  verkleinert. Die Verringerung der Intensität folgt aus dem Zusammenlaufen der TO- und LO-Moden mit steigendem  $k_{\parallel}$ . Wie aus der Gleichung 2.18 für die Oszillatorstärke hervorgeht, ist diese umso kleiner, je näher die beiden Frequenzen zusammen liegen.

Der größte Einfluss auf die beobachteten Frequenzverschiebungen in den ultradünnen Schichten kommt durch das verspannte Aufwachsen des NiO. Die Gitterfehlpassung von -2% für die pseudomorphischen NiO-Schichten im Bereich von 2 bis 5 ML sorgt für eine Spannung von -5,8 GPa [193, 194]. Diese Spannungen wurden von Dhaka et al. [193, 194] für NiO auf Ag mit der Kristall-Biegetechnik direkt in situ während des Schichtwachstums gemessen. Im Bereich von 5 bis 13 ML nimmt

diese Verspannung des NiO/Ag-Systems wesentlich weniger stark zu, da sie durch die strukturellen Relaxationen in der Mosaikstruktur abgebaut werden. Ab einer Dicke von 13 ML nimmt die Spannung in den Schichten sogar wieder ab, was mit der Bildung von völlig relaxiertem NiO(001) anhand der Moiré-Struktur im LEED erklärt werden kann. Diese Relaxation ist von unterschiedlichen Einflüssen abhängig, wie Wachstumsbedingungen, Schichtqualität und Temperatur, sodass sie in einem weiten Bereich von 13 bis 15 ML einsetzen kann.

Da diese, durch die Stauchung des NiO hervorgerufene Spannung in den Schichten den dominanten Effekt für die Frequenzverschiebung bildet, ist es naheliegend, einen Zusammenhang zwischen der experimentell gefundenen Spannung und der Frequenzverschiebung der Phononen zu suchen. Dafür wurde die Frequenzverschiebung ( $\Delta\omega$  in Abb.4.5) als Differenz zwischen theoretisch berechneten Wert (blaue Kurve in Abb.4.5) und gemessenen Wert (schwarze Punkte in Abb.4.5) berechnet und auf den berechneten Wert normiert. Dies ist in Abb.4.6 gegen die Spannung  $\tau$ , für alle Schichten zwischen 2 und 13 ML, aufgetragen. Die Spannung wurde hierbei bezogen auf den Wert der Schichtdicke, ab dem die vollständige Relaxation einsetzt, hier bei 13 ML [193, 194]. Bemerkenswerter Weise besteht ein linearer Zusammenhang, der durch die rote Gerade verdeutlicht wird. Hiermit konnte erstmals das Weichwerden einer Oberflächenmode mit einer Gitterspannung in einem System quantitativ zusammen gebracht werden.

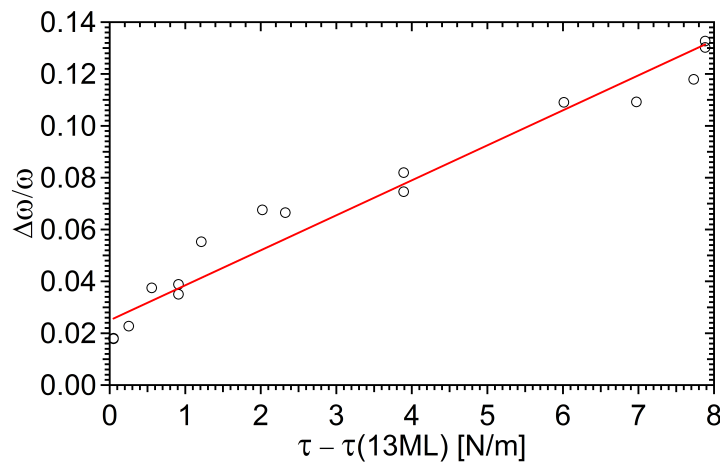


Abbildung 4.6: Normierte Differenz der experimentell bestimmten und theoretisch berechneten Frequenz des NiO-FK-Phonons dargestellt in Abhängigkeit von der Spannungsänderung, bezogen auf die Verspannung bei 13 ML aus [193, 194].

Gemäß der Theorie anharmonischer Effekte linearen Abhängigkeit der Frequenz von der Dehnung und dem nach dem Hookschen Gesetz linearen Zusammenhang zwischen Dehnung und Spannung, folgt der wie in Abb.4.6 gezeigte lineare Zusammenhang. Eine laterale Kompression, wie sie für NiO auf Ag(001) der Fall ist, sollte zu einer Erhöhung der Frequenz führen. Mit dem HREELS werden jedoch die Phononen mit Polarisation senkrecht zur Oberfläche gemessen. Da die laterale Kompression



des NiO zu einer Dehnung in der vertikalen Richtung führt erklärt sich dennoch die gemessene Verkleinerung der Frequenz. Hier stellt sich die Frage, ob bei einem anderen System wie z. B. CoO/Ag(001) ein ähnlicher Zusammenhang besteht.

Ausgehend von den experimentell gefundenen Frequenzen und Intensitäten des FK-Phonons können mit Hilfe der dielektrischen Theorie einige Aussagen über die maximal verspannten NiO(001)-Schichten im Bereich 2 bis 5 ML gemacht werden. Da die Frequenz des FK-Phonons der des LO-Phonons folgt, muss sich die LO-Mode um ca.  $100 \text{ cm}^{-1}$  in der Frequenz nach unten verschieben. Die geringe Intensität des FK-Phonons folgt aus einer Verkleinerung der Oszillatorstärke  $\Delta\epsilon$ . Da diese proportional zur Aufspaltung zwischen den TO- und LO-Zweig ist, muss diese kleiner werden, was bedeutet, dass die TO-Mode nur um ca.  $40 \text{ cm}^{-1}$  in der Frequenz nach unten verschiebt. Durch diese Verschiebungen verringert sich auch der phononische Anteil an der statischen Dielektrizitätszahl  $\epsilon(0)$ , sodass diese ausgehend vom Volumenwert von 11,8 für NiO auf  $9,0 \pm 0,5$  abfällt, unter der Voraussetzung, dass  $\epsilon_\infty$  konstant bleibt. Eine Verkleinerung der statischen Permittivität wurde mit kapazitiven Methoden ebenfalls für andere Systeme gefunden [212–214].

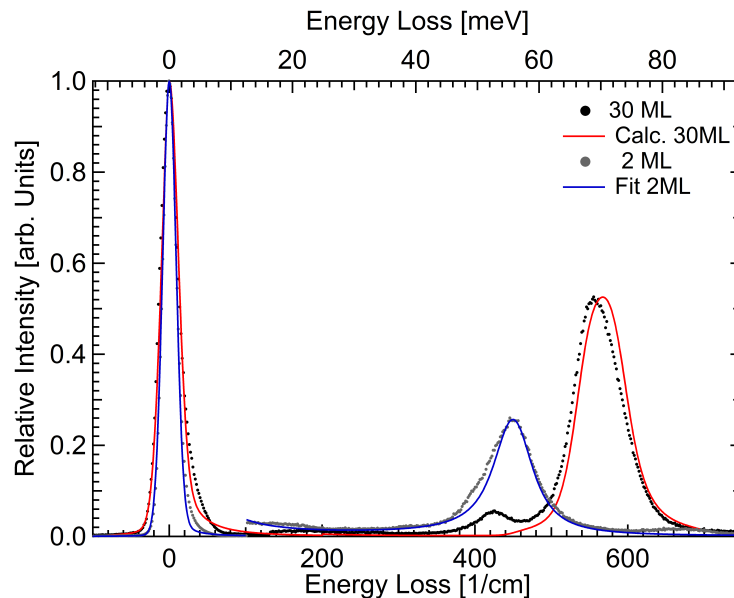


Abbildung 4.7: HREELS-Messungen an einer relaxierten 30 ML (6,2 nm) (schwarz) und pseudomorph verspannten 2 ML (0,41 nm) (grau) dicken NiO-Schichten auf Ag(001). Die relaxierten Schichten können sehr gut mit der dielektrischen Theorie ausgehend von den Volumenparametern beschrieben werden (rot). Die verspannten Schichten weisen hingegen eine deutliche Verschiebung zu kleineren Frequenzen auf. Durch einen Fit (blau) können die Phononenparameter dieser Schicht ermittelt werden.

Anhand dieser Überlegungen kann man das HREEL-Spektrum der verspannten Schichten anpassen um die veränderten Phononenparameter zu erhalten. Dies wurde am Beispiel einer 2 ML dicken Schicht vorgenommen. Das HREEL-Spektrum dieser

verspannten 2 ML dicken Schicht ist in Abb.4.7 (grau) zusammen mit dem einer vollständig relaxierten 30 ML dicken NiO-Schicht (schwarz), gezeigt. Hier ist nochmals zu sehen, dass die relaxierte dicke Schicht sehr gut mit den Phononenparametern des NiO-Volumens [201] beschrieben werden kann. Sowohl die Intensität als auch die Frequenz des Energieverlustes stimmen gut mit dem berechneten (rot) überein. Aus einer Anpassung an die HREELS-Messung der 2 ML dicken Schicht (blau) erhält man die Änderungen der Phononenfrequenzen und -dämpfungen, wie in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Für die elektronischen Eigenschaften von NiO auf Ag(001) wurde ebenfalls eine starke Abhängigkeit von der Schichtdicke gefunden [204, 215, 216]. Weiterführend könnte hier die Brücke zwischen den strukturellen und elektronischen Eigenschaften geschlagen werden. Somit könnte es mit Hilfe der Theorie gelingen, die dicken- und verspannungsabhängigen strukturellen Änderungen und daraus resultierenden Änderungen der elektronischen Eigenschaften zu bestimmen.

Parameter	Volumen	2 ML
$\omega_{TO}$	$394 \pm 5$	$355 \pm 5$
$\omega_{LO}$	$568 \pm 5$	$465 \pm 5$
$\gamma_{TO}$	$14 \pm 2$	$56 \pm 5$
$\gamma_{LO}$	$68 \pm 5$	$35 \pm 5$
$\varepsilon(0)$	$11,8 \pm 0,5$	$9 \pm 0,5$

Tabelle 4.1: Vergleich der Phononenparameter des NiO-Volumens [201, 209] mit denen einer völlig verspannten 2 ML dicken Schicht auf Ag(001), erhalten aus einen Fit der HREELS-Messung.

## 4.2 Strontiumtitanat- und Bariumtitanat-Kristalle

Bisher gibt es nur sehr wenige HREELS-Untersuchungen an ternären Oxiden. Frühe HREELS-Messungen an  $\text{SrTiO}_3$  zeigen, dass dieses System zwei [217, 218] bzw. sogar drei [219] Oberflächenmoden besitzt, welche bereits als FK-Phononen identifiziert wurden [217]. Mit der vorliegenden Arbeit sollen jedoch quantitative Aussagen über die Phononen und Plasmonen aus den HREELS-Messungen gewonnen werden. Dazu werden IR-Daten aus der Literatur zu Hilfe genommen, da diese den gleichen Auswahlkriterien für Anregungen wie das HREELS unterliegen. In der Literatur finden sich viele Infrarot-Reflektivitätsmessungen von  $\text{SrTiO}_3$  und  $\text{BaTiO}_3$  in Abhängigkeit von der Temperatur und der Dotierung [58, 59, 65–67, 90, 220–223]. Aus diesen IR-Messungen können für einen direkten Vergleich HREEL-Spektren mit Hilfe der dielektrischen Theorie berechnet werden. Hierfür werden die Frequenzen und Dämpfungen aller infrarotaktiven Moden benötigt, welche man durch einen Fit des erweiterten Oszillator-Modells an die gemessenen Reflektivitätsdaten erhält. In Abb.4.8 sind die Reflektivitätsdaten verschieden hoch dotierter  $\text{SrTiO}_3$ -Kristalle von Crandles et al. [220] mit einer Parametrisierung nach Gleichung 2.20 gezeigt. Dabei wurden drei Oszillatoren, für die in Perovskiten drei dipolaktiven Moden und ein Drude-Term für die freien Ladungsträger angepasst. Wie in Abb.4.8 zu erkennen ist liefert dies eine sehr gute Beschreibung der experimentellen Daten. Die IR-Daten zeigen, dass die Reflektivität mit zunehmender Dotierung abnimmt, was sich in einer Erhöhung der Dämpfungen der Moden widerspiegelt. Die Frequenzen der Moden ändern sich hingegen kaum.

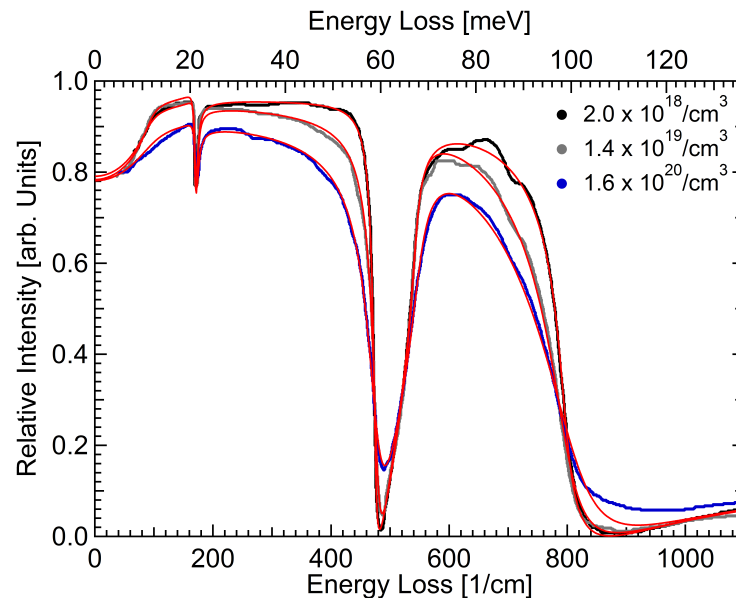


Abbildung 4.8: Reflektivität von dotiertem  $\text{SrTiO}_3$  mit verschiedenen hohen Konzentrationen an Sauerstoff-Leerstellen, gemessen unter senkrechtem Einfall bei 300 K von Crandles et al. [220]. Die dazugehörigen Anpassungen mit dem erweiterten Oszillator-Modell sind rot eingezeichnet.

Mit den aus dem Fit erhaltenen Parametern lässt sich die Energieverlustwahrscheinlichkeit  $P_{cl}(\omega)$  berechnen. Die vollständigen HREEL-Spektren werden durch die Faltung mit einer Spektrometerfunktion [224] und einer temperaturabhängigen Poisson-Verteilung [150, 225] erzeugt, welche die instrumentelle Verbreiterung und die Mehrfachverluste sowie Verluste mit Energiegewinn beschreiben. Die damit erhaltenen theoretischen HREEL-Spektren sind in Abb.4.9 gezeigt. Sie bestehen neben den elastisch gestreuten Elektronen bei  $0 \text{ cm}^{-1}$  aus drei Verlusten bei ca. 170, 465 und  $740 \text{ cm}^{-1}$  und deren Mehrfachverlusten. Bei den drei Verlusten handelt es sich um die FK-Moden der drei Perowskit-Moden, genannt Slater, Last und Axe, des  $\text{SrTiO}_3$ .

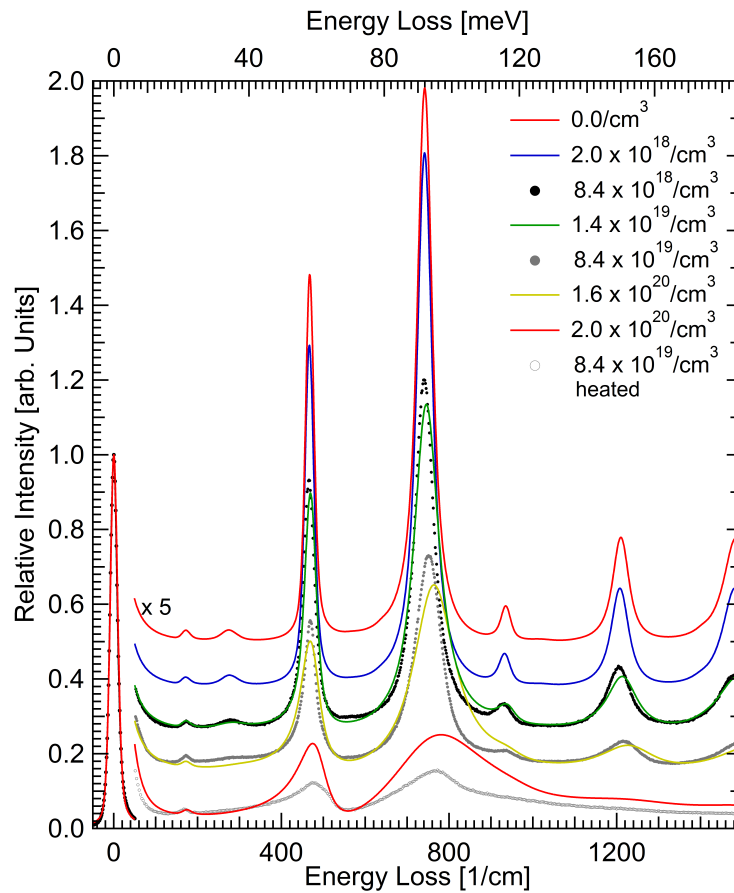


Abbildung 4.9: Berechnete HREEL-Spektren mit den entsprechenden Reflektivitätsdaten von Gervais et al. [222] (zwei rote Kurven) und von Crandles et al. [220] (blau, grün, gelb) für  $\text{SrTiO}_3$ . Zur besseren Unterscheidung wurden die Kurven mit einem Offset nach oben verschoben. Die HREEL-Messungen für zwei unterschiedlich hoch dotierte  $\text{SrTiO}_3$ -Einkristalle sind mit Punkten (schwarz, grau) dargestellt. Zusätzlich wurde das Spektrum des höher dotierten Einkristalls nach UHV-Temperung mit grauen Kreisen eingefügt. Alle Daten wurden bei 300 K aufgenommen.

Es ist sofort zu erkennen, dass mit steigender Dotierung die Amplitude der Energieverluste abnimmt und ihre Breite zunimmt. Dies lässt sich durch die mit der Dotierung in das Material eingebrachten freien Ladungsträger erklären, welche das Dipolfeld der Schwingungen abschwächen. Des Weiteren ist mit steigender Dotierung eine leichte Verschiebung der FK-Moden zu höheren Frequenzen zu beobachten. Dies verhält sich entsprechend der Blauverschiebung der FK-Moden eines dünnen Oxidfilms auf einem Metall. Diese Verschiebung ist umso größer, je höher die Frequenz der FK-Mode ist. So schiebt das erste Phonon bei ca.  $170 \text{ cm}^{-1}$  um nur 1 bis  $2 \text{ cm}^{-1}$ , das Dritte bei ca.  $740 \text{ cm}^{-1}$  hingegen um bis zu  $50 \text{ cm}^{-1}$  in der Frequenz nach oben.

Die aus den Reflektivitätsdaten berechneten HREEL-Spektren stimmen sehr gut mit den Messungen überein. Es lassen sich sowohl die gleichen drei Verluste und ihre Mehrfachverluste finden als auch die gleiche Abhängigkeit von der Dotierung. Vergleicht man die Spektren hinsichtlich ihrer Dotierungen, so stimmen die Herstellerangaben der untersuchten  $\text{SrTiO}_3$ -Kristalle innerhalb von 10 % mit der aus den berechneten Spektren erwarteten Dotierung überein (siehe Anhang Abb.6.4).

Werden die Kristalle unter reduzierenden Bedingungen, wie z. B. im UHV, geheizt, so bilden sich Sauerstoff-Leerstellen an der Oberfläche [175, 226]. Diese Fehlstellen können auch durch Bestrahlung mit UV-Licht oder Beschuss mit Elektronen erzeugt werden. Es wurde gezeigt, dass durch UV-Strahlung verursachte Sauerstoff-Leerstellen bei tiefen Temperaturen nicht in das Kristallvolumen diffundieren, sodass sich eine sehr hoch dotierte Oberflächenschicht ausbildet, die sogar ein 2DEG ausbilden kann [84, 86, 227]. In Abb.4.9 ist zusätzlich das Spektrum des höher dotierten  $\text{SrTiO}_3$ -Kristalls gezeigt, nachdem dieser für 10 Minuten bei 820 bis 870 K in UHV geheizt wurde. Hierdurch haben alle Verluste über 60 % ihrer Intensität verloren und die Breiten haben sich stark erhöht. Auffallend ist auch die Form der Peaks. Der zweite Verlust scheint sich in mehrere Verluste aufzuspalten und der dritte Energieverlust hat in der rechten Flanke einen Knick mit exponentiellen Abfall. Nach ca. 24 Stunden ist exakt wieder das gleiche Spektrum zu beobachten wie vor dem Heizen in UHV. Hieraus lässt sich schließen, dass durch das Heizen Sauerstoff-Leerstellen erzeugt wurden, welche eine hoch dotierte Oberflächenschicht zur Folge haben. Diese Sauerstoff-Fehlstellen diffundieren aber über einen großen Zeitraum in das Kristallvolumen, sodass sich nach einer gewissen Zeit wieder der Ausgangspunkt einstellt, wie es auch mit UV-Strahlung gezeigt wurde [86, 227]. Da die Experimente mit UV-Strahlung ebenfalls gezeigt haben, dass diese Fehlstellen ein 2DEG an der Oberfläche von  $\text{SrTiO}_3$  hervorrufen können [86, 227], sollte es möglich sein auch durch Heizen im UHV ein 2DEG zu erzeugen und dessen Bildung sowie Eigenschaften mit dem HREELS zu untersuchen.

An zwei unterschiedlich dotierten  $\text{SrTiO}_3$ -Kristallen wurden zudem Messungen bei 100 K durchgeführt. Diese sind in Abb.4.10 dargestellt. Bei 100 K sind sowohl der elastische Peak als auch alle Energieverluste wesentlich schmaler. Dadurch sind auch die Ausläufer dieser lorentzförmigen Anregungen schmaler, was den geringeren Untergrund in den Spektren bei 100 K erklärt. Zusätzlich nimmt die Intensität des dritten Verlustes um ca. 10 % zu und er verschiebt um  $8 \text{ cm}^{-1}$  nach oben. Diese Veränderungen erklären sich aus den Änderungen der Frequenzen und Dämpfungen der Moden, welche mit Reflektivitätsmessungen bei 100 K gefunden wurden [58, 220, 221]. Des Weiteren wird durch die wesentlich geringere Breite der zweiten Mode

eine Schulter auf der rechten Seite zwischen  $500$  und  $520 \text{ cm}^{-1}$  sichtbar, vor allem bei dem höher dotierten  $\text{SrTiO}_3$ -Kristall. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um die Schwingung der zweiten Mode mit dem Dotierungsmaterial Nb anstelle von Ti handelt. Diese Vermutung kann leicht über den Ansatz eines Zweikörperproblems als Schwingung mit einer Frequenz  $\omega = \sqrt{k/m_r}$  überprüft werden. Hierbei stellen  $k$  die Federkonstante und  $m_r$  die reduzierte Masse dar. In erster Näherung ändert sich die Federkonstante nicht. Die reduzierte Masse, welche sich aus  $m_r = (m_1 * m_2) / (m_1 + m_2)$  zusammensetzt wird hingegen beim Tausch des Ti mit  $47,87 \text{ u}$  durch das schwerere Nb mit  $92,90 \text{ u}$  größer [163]. Somit müsste sich bei einer Schwingung mit Nb die Frequenz nach unten verschieben. Offensichtlich ist dies nicht der Fall, denn die Frequenzen verschieben statt nach unten nach oben.

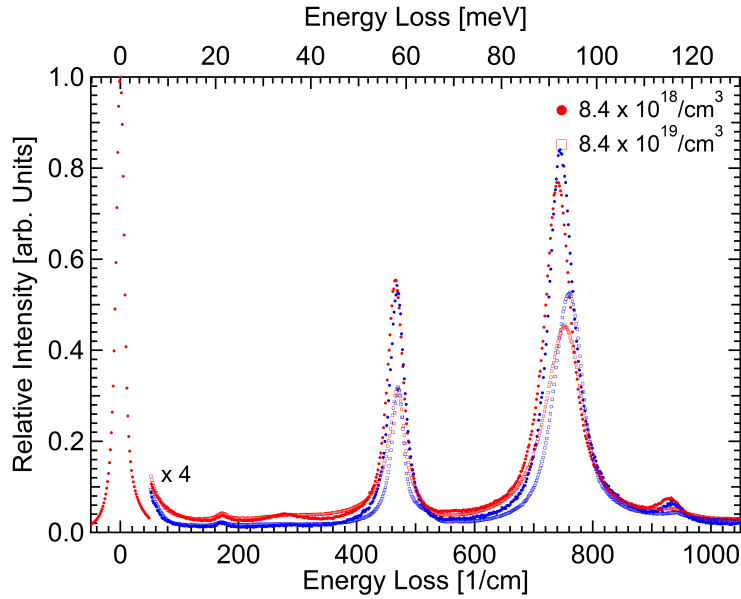


Abbildung 4.10: HREELS-Messungen von zwei unterschiedlich hoch dotierten  $\text{SrTiO}_3$ -Einkristallen gemessen bei  $100 \text{ K}$  (blau) und  $300 \text{ K}$  (rot).

Möglicherweise lässt sich der Effekt auf die infrarot inaktive Mode mit  $F_{2u}$ -Symmetrie am  $R$ -Punkt der Brillouinzone zurückführen, welche in der antiferrodistortiven Phase des  $\text{SrTiO}_3$  bei unterschreiten von  $T_a = 105$  bis  $110 \text{ K}$  [228] aktiviert wird. Diese Aktivierung wurde schon in mehreren Infrarotmessungen gefunden [65–67] und sollte daher auch mit HREELS messbar sein. Nach den IR-Messungen liegt die Frequenz dieser Mode zwischen dem  $\text{TO}_2$ - und  $\text{TO}_3$ -Phonon von  $\text{SrTiO}_3$ , bei  $435 \text{ cm}^{-1}$  [66]. Die exakte Position der zugehörigen Oberflächenmode kann nicht angegeben werden, da keine Parametrisierung dieser Mode mit Gleichung 2.20 möglich ist. Es kann jedoch festgehalten werden, dass die zugehörige Oberflächenmode zwischen dem zweiten und dritten FK-Phonon von  $\text{SrTiO}_3$  liegt. Da die Intensität dieser Mode in der IR-Reflektivität sehr gering ist, muss sie relativ nahe an dem zweiten FK-Phonon auftreten, wie es in den HREELS-Messungen gefunden wurde.

Da es möglich ist ein HREEL-Spektrum vollständig mit der dielektrischen Theorie herzuleiten, ist es auch möglich, die vollständige dielektrische Funktion der Probe aus

dem HREEL-Spektrum zu extrahieren. Dies wurde innerhalb dieser Arbeit erstmals erfolgreich am Beispiel von  $\text{SrTiO}_3$  demonstriert. Hierzu wurden eigene Fitroutinen entworfen, welche automatisch die Faltung mit dem elastischen Peak und alle Mehrfachverluste, auch mit Energiegewinn, nach Lambin et al. [224, 225] berechnen und anpassen. Durch die automatische Anpassung der Mehrfachverluste und der Verluste mit Energiegewinn, welche von den Einfachverlusten ausgehen, wird der Fit wesentlich genauer, da mit den Parametern Position, Amplitude, Breite und Asymmetrie nicht ein einzelner Peak sondern gleichzeitig bis zu zehn Peaks im Bereich von  $-1000$  bis  $3000 \text{ cm}^{-1}$  angepasst werden müssen. In Abb.4.11 ist eine dieser Anpassungen dargestellt. Hier wurde der elastische Peak (lila) zusammen mit vier weiteren Peaks (blau) angepasst. Bei diesen vier Peaks handelt es sich um die drei FK-Moden des  $\text{SrTiO}_3$  und einem zusätzlichen Peak bei  $60$  bis  $80 \text{ cm}^{-1}$ . Die Natur dieses zusätzlichen Verlustes ist noch nicht geklärt, er wird jedoch für alle Anpassungen von  $\text{SrTiO}_3$ -Spektren benötigt, um die Flanken des elastischen Peaks richtig zu beschreiben. Für  $\text{BaTiO}_3$  ist bekannt, dass es in diesem Bereich eine Debye-Relaxationsmode besitzt [223], welche aber für  $\text{SrTiO}_3$  noch nicht nachgewiesen wurde. Hingegen finden sich beim  $\text{SrTiO}_3$  sogenannte  $X$ -Moden in diesem Bereich [65, 66]. Andererseits könnte es sich auch um ein niederenergetisches Plasmon handeln.

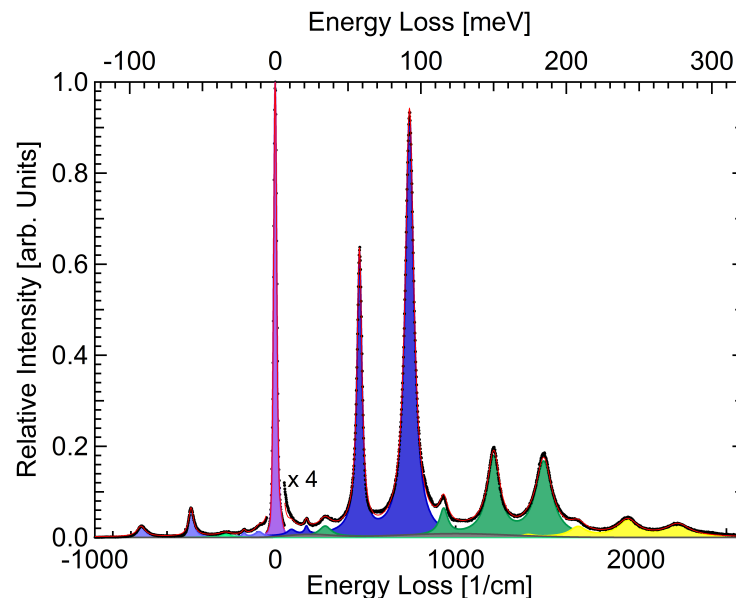


Abbildung 4.11: Beispiel eines Multipeakfits (rot) des niedriger dotierten  $\text{SrTiO}_3$ -Einkristalles bei  $300 \text{ K}$  (schwarz) mit dem elastischen Peak (lila) und vier Moden (blau). Die Mehrfachverluste (zweite Ordnung grün, dritte Ordnung gelb) und die Verluste mit Energiegewinn (hellblau) wurden nach den Vorschriften von Lambin et al. [224, 225] automatisch anhand der Mehrfachverluste berechnet.

Aus einem solchen Fit erhält man die reine dielektrische Antwort der Oberfläche. Aus dieser wiederum ergibt sich durch eine Anpassung der entsprechenden Gleichung von  $\xi(\omega)$  die vollständige komplexe dielektrische Funktion  $\varepsilon(\omega)$ . Diese ist für

den niedriger dotierten SrTiO<sub>3</sub>-Kristall in Abb.4.12 getrennt in Imaginär- und Realteil für zwei Temperaturen gezeigt. Sie ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten aus [58, 59, 65, 66, 220–222]. (Der Vergleich als Reflektivität befindet sich im Anhang: Abb.6.3).

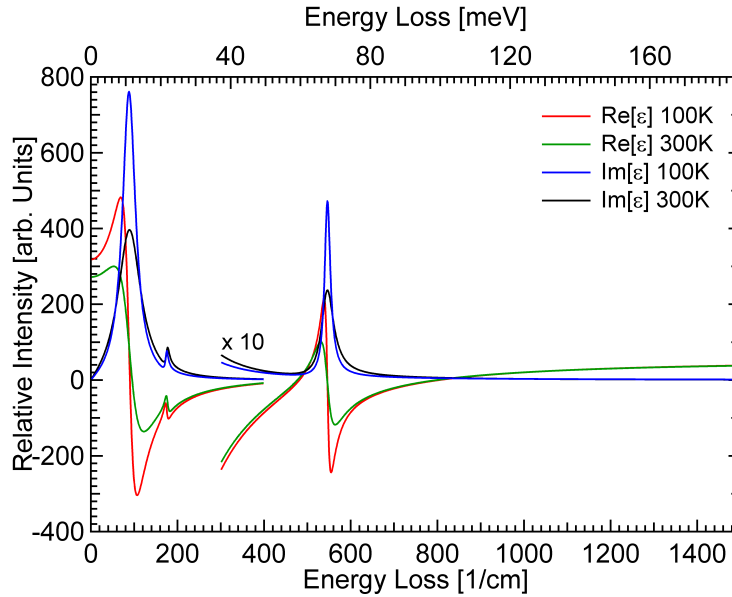


Abbildung 4.12: Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion des niedriger dotierten SrTiO<sub>3</sub>-Einkristalls bestimmt für zwei verschiedene Temperaturen mit den Parametern aus den Multipeakfits.

Weiterhin werden für eine gute Anpassung, besonders für höhere Dotierungen, zwei sehr breite und wenig intensive Peaks benötigt, welche in Abb.4.11 in grau dargestellt sind. Für die Charakterisierung dieser Bestandteile wurden Messungen an geätzten und ungeätzten SrTiO<sub>3</sub>-Kristallen bei 100 K und Raumtemperatur sowie nach dem Heizen im UHV gemacht. Die Spektren der ungeätzten Kristalle deuten mit den Amplituden und Breiten der FK-Phononen auf eine leicht höhere Dotierung hin. Für den energetisch niedriger liegenden Peak ist zu beobachten, dass seine Frequenz mit der Dotierung stark zunimmt und so auch die Aussage einer leicht höheren Dotierung der ungeätzten Kristalle unterstützt. Durch das Kühlen auf 100 K nimmt die Frequenz dieses Features ebenfalls um das zwei- bis dreifache zu. Diese Charakteristika sind für das Plasmon in SrTiO<sub>3</sub> bekannt [220, 222, 229, 230]. Daher wurden die gefundenen Frequenzen aus den HREEL-Spektren mit Hilfe von Gleichung 2.29 in Festkörper-Plasmonfrequenzen umgerechnet. Diese sind in Abb.4.13 zusammen mit zwei Datensätzen aus der Literatur von Rubano et al. [59] und Gervais et al. [222] gezeigt. Wie für ein Plasmon nach Gleichung 2.25 erwartet, zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen  $\omega_p^2$  und der Dotierungsdichte.

Für die effektive Masse  $m_{eff}$  der Ladungsträger in Nb dotiertem SrTiO<sub>3</sub> wurde ein Wert von  $16 m_e$  vorhergesagt [231] und mit Hall-Messungen ein Wert  $15 m_e$  [232] ermittelt. Beide Werte für  $m_{eff}$  liegen im Rahmen der experimentellen Fehlerunsicherheiten für die ermittelten Plasmafrequenzen, wobei die Gerade für  $15 m_e$



den experimentellen Werten sehr nahe kommt. Die anscheinend systematische Abweichung zu höheren Frequenzen für die niedriger dotierten Kristalle resultiert aus intrinsischen Fehlstellen, welche einen Offset in der Dotierung geben, und der schwierigen Bestimmung des Untergrundes nahe des elastischen Peaks zwischen  $-100$  und  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Für  $\text{SrTiO}_3$  mit Sauerstoff-Fehlstellen wurden Werte für  $m_{eff}$  zwischen  $12$  und  $16 m_e$  gefunden, abhängig von der Dotierungsdichte [233]. Da solche Fehlstellen durch die Präparation wahrscheinlich sind, stellen diese den größten Fehler bei der Bestimmung der Plasmonenfrequenz dar.

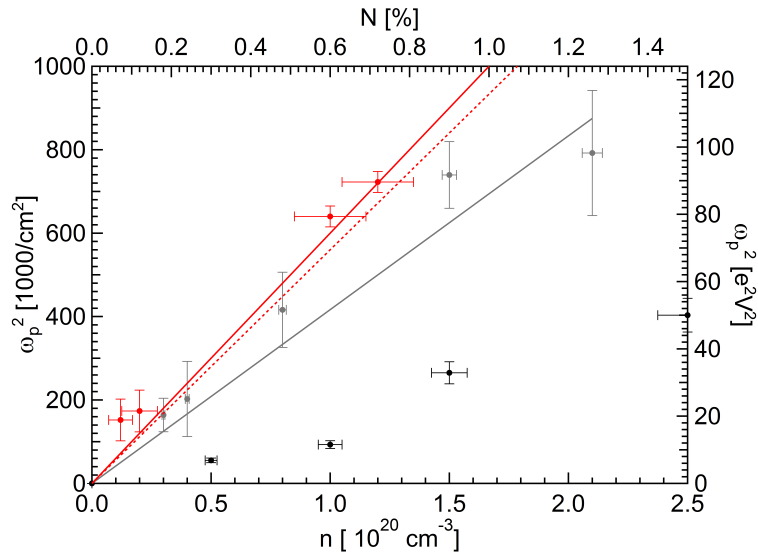


Abbildung 4.13: Aus den Messungen extrahierte Plasmafrequenzen (rote Punkte) zusammen dargestellt mit den Werten von Rubano et al. [59] (graue Punkte) und Gervais et al. [222] (schwarze Punkte). Die graue Linie repräsentiert eine theoretische Rechnung nach Gleichung 2.25, mit einer effektiven Masse von  $21,5 m_e$  [59]. Die theoretischen Rechnungen für effektive Massen von  $15 m_e$  und  $16 m_e$  sind als rote durchgezogene und gestrichelte Linie dargestellt.

Die Blauverschiebung der Frequenz mit sinkender Temperatur resultiert aus der Verkleinerung von  $m_{eff}$ , welche bei  $80 \text{ K}$  bis zu  $6,5$  bis  $6,0 m_e$  für Nb-Dotierung bzw.  $4,0$  bis  $7,3 m_e$  für Sauerstoff-Fehlstellen abnimmt [232–234]. Ausgehend von den HREELS-Messungen müsste die effektive Masse auf  $2$  bis  $4 m_e$  absinken, wobei die Differenz systematisch mit steigender Dotierung zunimmt. Da mit dem HREELS jedoch nur die Plasmafrequenz und somit die Differenz aus Ladungsträgerdichte und effektiver Masse bestimmen werden kann, ist es auch möglich, dass sich die Ladungsträgerkonzentration mit der Temperatur ändert. Die Dotierung an der Oberfläche könnte sich zum Beispiel durch ein durch Oberflächenzustände verschobenes Fermi-Niveau ändern. Weiterhin könnten bei tiefen Temperaturen Moleküle auf der Oberfläche adsorbieren, welche die effektive Dotierung der Oberfläche erhöhen. Dieses Verhalten ist für Wasserstoff auf vielen Oberflächen, unter anderem auch  $\text{SrTiO}_3$  bekannt.

Das zweite Untergrundfeature in den  $\text{SrTiO}_3$ -Spektren ist unabhängig von der Dotierung und der Temperatur immer im Bereich zwischen  $920$  und  $990\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Setzt man hier auch den Frequenzunterschied von freien Ladungsträgern für Oberfläche und Volumen voraus, so ergibt sich mit Gleichung 2.29 eine Volumenfrequenz von  $2200$  bis  $2600\text{ cm}^{-1}$ . Anders als bei einem Plasmon nimmt die Intensität dieses Peaks mit steigender Dotierung zu. Dieses Verhalten und die energetische Lage sind bei  $\text{SrTiO}_3$  für einen sogenannten MIR<sup>1</sup>-Peak bekannt. Es gibt bereits viele Untersuchungen von Anregungen im MIR-Bereich an  $\text{SrTiO}_3$ . Die meisten Arbeiten berichten von einer Anregung bei  $2000$  bis  $2500\text{ cm}^{-1}$  [220, 229, 230, 235–238]. Jedoch gibt es auch einige Arbeiten, die diese bzw. eine zusätzliche Anregung bei  $900$  bis  $1000\text{ cm}^{-1}$  gefunden haben [229, 237, 239]. Diese Anregungen wurden in allen bisherigen Arbeiten Polaronen zugeschrieben. In einigen Veröffentlichungen wurde eine Temperaturabhängigkeit der Frequenz dieses Polarons gefunden [229, 230]. Die hier gefundene Temperaturunabhängigkeit der Frequenz ist jedoch in Übereinstimmung mit der Theorie des Polarons und wird von einem Großteil der bisherigen Befunde gestützt [220, 235, 237].

$\text{BaTiO}_3$  besitzt, als weiterer Vertreter der Perowskitfamilie und Schwestersystem zum  $\text{SrTiO}_3$ , die gleichen drei optischen Moden und somit auch die gleichen drei FK-Phononen, wie in Abb.4.14 zu sehen ist. Durch die Substitution des Strontiums durch das Barium und der damit einhergehenden Vergrößerung der Einheitszelle kommt es jedoch zu kleinen Änderungen im Phononenspektrum. Dadurch ist beim  $\text{BaTiO}_3$  der erste Verlust bei einer ca.  $20\text{ cm}^{-1}$  höheren und der dritte bei einer ca.  $60\text{ cm}^{-1}$  kleineren Energie zu finden. Die zweite FK-Mode des  $\text{BaTiO}_3$  bei  $465\text{ cm}^{-1}$  ist hingegen bei der gleichen Energie zu finden, wie die des  $\text{SrTiO}_3$ . Zudem ist  $\text{BaTiO}_3$  bei Raumtemperatur in der ferroelektrischen Phase. Die Einflüsse durch die Ferroelektrizität sind jedoch sehr gering. Das einzige Anzeichen ist der hohe Untergrund zwischen dem elastischen Peak und der ersten FK-Mode, welcher bei  $\text{SrTiO}_3$  nicht auftritt. Dieser Untergrund kann durch eine Debye-Relaxationsmode bei Frequenzen von  $20$  bis  $40\text{ cm}^{-1}$ , welche der Ferroelektrizität entspringt, erklärt werden [223]. In Abb.4.14 sind, wie für das  $\text{SrTiO}_3$ , aus Reflektivitätsdaten errechnete HREEL-Spektren für  $\text{BaTiO}_3$ -Kristalle mit verschieden hoher Sauerstoff-Fehlstellenkonzentration von Hlinka et al. [223] und Hwang et al. [90] gezeigt. Hier ist ebenfalls die Intensitätsveringerung mit steigender Dotierung zu erkennen, wobei die ersten beiden Energieverluste eine wesentlich stärkere Dotierungsabhängigkeit zeigen. Die beobachtete Verschiebung der Moden mit steigender Dotierung kann nicht eindeutig erklärt werden, da sowohl eine Verschiebung durch ein entstehendes Plasmon möglich ist, als auch eine Verschiebung durch strukturelle Veränderungen auf Grund der hohen Fehlstellendichte.

Vergleicht man die gemessenen HREEL-Spektren mit den gerechneten, so findet sich auch hier eine gute Übereinstimmung. Damit lässt sich die durch die Temperung in UHV erzeugte Sauerstoff-Fehlstellendichte auf eine Größenordnung von  $10^{17}\text{ cm}^{-3}$  abschätzen. Die beiden HREEL-Spektren von  $10$  und  $30$  Minuten lang über  $1100\text{ K}$  im UHV geheizten  $\text{BaTiO}_3$  zeigen zudem eine charakteristische Intensitätsabnahme mit zunehmender Zeit. Dies zeigt, dass mit zunehmender Heizzeit die Sauerstoff-Fehlstellendichte zunimmt, was auch optisch mit einer Verdunklung des Kristalls zu

---

<sup>1</sup>Mid-InfraRed, (engl.)

erkennen ist [176]. Beim Vergleich der einzelnen HREELS-Messungen ist zu erkennen, dass die dielektrische Funktion unabhängig von der Kristallorientierung ist. BaTiO<sub>3</sub>-Kristalle mit (001)- und (111)-Orientierung (gezeigt im Anhang in Abb.6.5) haben das gleiche Spektrum.

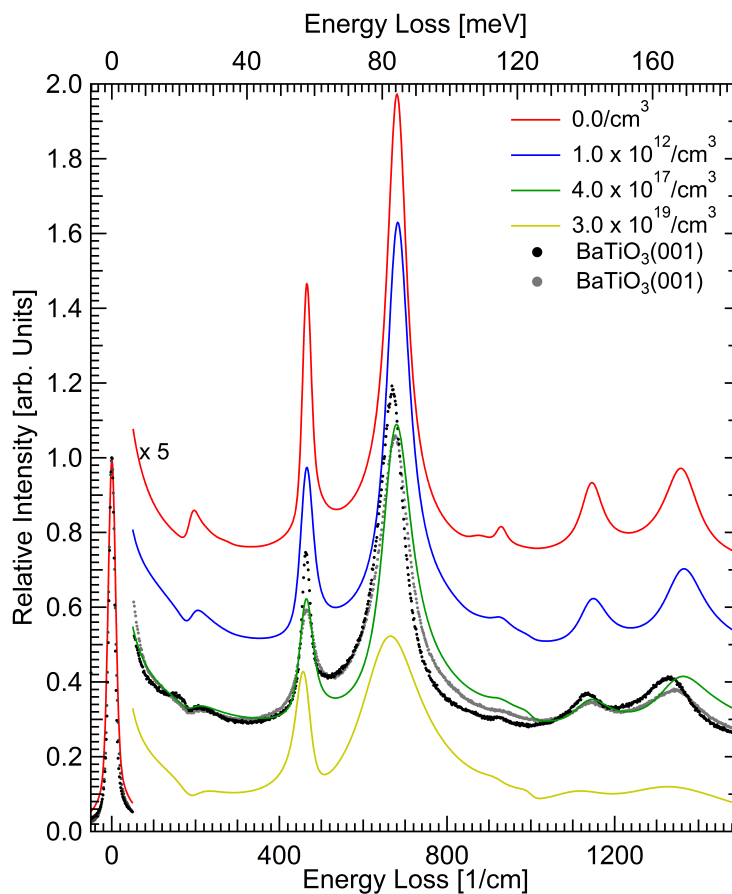


Abbildung 4.14: Berechnete HREEL-Spektren aus Infrarot-Reflektivitätsdaten von Hlinka et al. [223] (rot) und Hwang et al. [90] (blau, grün, gelb) für BaTiO<sub>3</sub>. Zur besseren Sichtbarkeit wurden die Kurven mit einem Offset nach oben verschoben. Die HREEL-Messungen für 10 und 30 min lang in UHV geheizte BaTiO<sub>3</sub>-Einkristalle sind mit Punkten (schwarz, grau) dargestellt. Alle Daten wurden bei 300 K gemessen.

Wie im Kapitel 2.2.5 beschrieben, besitzt BaTiO<sub>3</sub> mehrere Phasenübergänge. Um dies mit dem HREELS zu verfolgen, wurden Messungen bei verschiedenen Temperaturen gemacht. Diese Messungen gestalteten sich als sehr schwierig, da die Apparatur nicht für Messungen oberhalb der Raumtemperatur ausgelegt ist und BaTiO<sub>3</sub>-Kristalle bei Phasenübergängen aufgrund der Spannungen zerbrechen können. Daher musste mit kleinen Gradienten von 1 K/min gekühlt bzw. geheizt werden. Um letzteres zu erreichen wurde der gesamte Manipulator der Apparatur von außerhalb des Vakuums mit Hilfe einer Glühlampe erwärmt.

Wie in Abb.4.15 zu sehen ist, fallen die Änderungen im HREEL-Spektrum für die unterschiedlichen Temperaturen moderat aus. Durch das Heizen zu höheren Tempe-

raturen wird das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verschlechtert und die Breite der Moden nimmt zu, was den Untergrund höher erscheinen lässt. Beim Kühlen auf 100 K werden die Strukturen wie erwartet und bereits beim  $\text{SrTiO}_3$  beobachtet, schärfer. Auffallend bei dieser Temperatur ist zudem, dass das Feature zwischen dem elastischen Peak und der ersten FK-Mode sehr stark abgenommen hat und bei der zweiten Mode eine Schulter auf der rechten Seite erscheint, wie es beim  $\text{SrTiO}_3$  auch der Fall war. Ausgehend von den Änderungen in der Infrarot-Reflektivität, von der in [90, 223] berichtet wird, müsste durch den Phasenübergang von der tetragonalen in die kubische Phase bei 400 K die Verluste wesentlich breiter werden als es bei den gemessenen Spektrum der Fall ist. Weiterhin müsste die Debye-Relaxationsmode in der rechten Flanke des elastischen Peaks sehr viel breiter und intensiver werden und sich zum Nullpunktes hin verschieben. Da sich in den HREELS-Messungen bei Temperaturerhöhung die Breiten der Moden nur wenig erhöhen und kein breiter und intensiver Verlust nahe des Nullpunktes auftritt, kann von einen reinen Temperatureffekt ausgegangen werden. Somit kann anhand der HREELS-Messungen geschlussfolgert werden, dass kein Phasenübergang stattfindet. Ein Grund hierfür kann die Stabilisation der Domänenstruktur der tetragonalen Phase nahe der Oberfläche durch das Vakuum sein, wie es von Höfer et al. [240] beobachtet wurde.

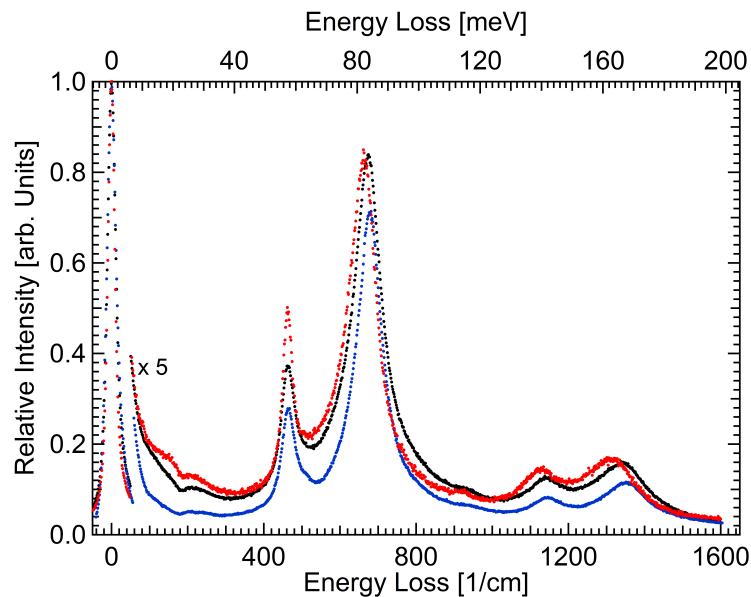


Abbildung 4.15: HREELS-Messungen von einem  $\text{BaTiO}_3$ -Einkristall für 100 K (blau), 300 K (schwarz) und 420 K (rot).

Infrarot-Reflektivitätsmessungen an  $\text{BaTiO}_3$  bei tiefen Temperaturen zeigen, dass die Debye-Relaxationsmode in der rechten Flanke des elastischen Peaks mit der Temperatur abnimmt und zusätzlich, wie beim  $\text{SrTiO}_3$ , die infrarot inaktive Mode mit  $F_{2u}$ -Symmetrie aktiviert wird [241]. Dies erklärt die Abnahme des Untergrundes zwischen dem elastischen Peak und dem ersten Energieverlustes im HREEL-Spektrum und die Schulter bei ca.  $510 \text{ cm}^{-1}$  in der rechten Flanke des zweiten Verlustes bei 100 K. Demnach sind die Änderungen im HREEL-Spektrum bei tiefen Temperaturen

in Übereinstimmung mit den bekannten Literaturdaten.

Nachdem die HREELS-Messungen an den Perowskit-Einkristallen gut verstanden sind können im Folgenden die schichtdickenabhängigen Änderungen für dünne Perowskit-Schichten untersucht werden.

### 4.3 Ultradünne BaTiO<sub>3</sub>-Schichten

Das Hauptinteresse an dünnen BaTiO<sub>3</sub>-Schichten besteht in den schichtspezifischen ferroelektrischen Eigenschaften. Dabei stellen sich die Fragen der kritischen Schichtdicke einer ferroelektrischen Phase, der Dickenabhängigkeit der Domänengrößen, der Änderungen der Phasenübergangstemperaturen, des Einflusses des Substrates wie z. B. durch epitaktischen Verspannungen, oder auch der Defekteinträge in den Schichten durch die Präparation [2, 92, 242–247]. Wie aus vorherigen Arbeiten bekannt ist, wächst BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(001) und Au(001) pseudomorph [41, 167, 180, 247, 248], kann aber beim Heizen entnetzen und andere Strukturen bzw. Phasen bilden [41, 180]. Um zu gewährleisten, dass die untersuchten Schichten die gewünschte Struktur aufweisen, wurden LEED-Messungen durchgeführt. Zwei dieser Messungen sind beispielhaft in Abb.4.16 gezeigt. BaTiO<sub>3</sub> wurde mit MBE auf Pt(001)- und Au(001)-Substraten abgeschieden und durch Tempern bei 900 bis 950 K in O<sub>2</sub>-Atmosphäre geordnet [41, 167, 180].

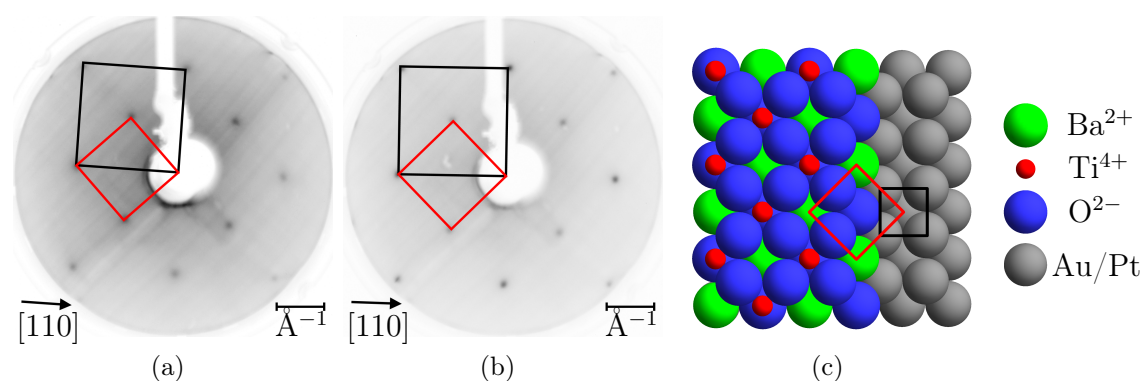


Abbildung 4.16: LEED-Messungen von 1,2 nm BaTiO<sub>3</sub> auf (a) Au(001)- und (b) Pt(001)-Substraten bei 75 eV. Die reziproken Einheitszellen der Au(001)- und Pt(001)-Substrate sind schwarz eingezeichnet. Die in rot eingezeichnete reziproke Einheitszelle des um 45° verdreht aufwachsenden BaTiO<sub>3</sub>, bildet bezogen auf das Substrat eine  $c(2 \times 2)$ -Überstruktur. (c) Das Kugelmodell von pseudomorphem BaTiO<sub>3</sub> auf Pt/Au(001) mit den dazugehörigen Realraum-Einheitszellen.

Ausgehend von der Position der quadratisch angeordneten Substratreflexe (reziproke Einheitszelle schwarz gekennzeichnet) erkennt man eine  $c(2 \times 2)$ -Überstruktur (reziproke Einheitszelle rot gekennzeichnet). Bei dieser um 45° gedrehten und um den Faktor  $\sqrt{2}$  kleineren Struktur, handelt es sich um die Reflexe von BaTiO<sub>3</sub>(001)-(1 × 1) [41, 180, 248]. In Abb.4.16(c) ist das Kugelmodell dieser BaTiO<sub>3</sub>-Struktur gezeigt. Hier ist die primitive Einheitszelle des Pt/Au-Substrats ebenfalls in schwarz gekennzeichnet. Bei einem fcc-Gitter verläuft diese für die (001)-Oberfläche entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen mit dem Gitterparameter von  $a/\sqrt{2}$ . Die in rot gezeigte Einheitszelle der pseudomorphen BaTiO<sub>3</sub>(001)-Schichten verläuft hingegen parallel zu den um 45° gedrehten  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen mit dem Gitterabstand des Substrates  $a$  und ist somit um -1,85% gestaucht auf dem Pt(001) und um 2,15% gedehnt auf

dem Au(001) im Vergleich zum unverspannten BaTiO<sub>3</sub>-Gitter. Alle in dieser Arbeit untersuchten BaTiO<sub>3</sub>(001)-Schichten zeigen diese pseudomorphe Struktur.

Die HREEL-Spektren der dünnen BaTiO<sub>3</sub>-Schichten weisen alle die gleichen drei FK-Moden wie der BaTiO<sub>3</sub>-Einkristall auf, diese sind jedoch in ihrer Energie verschoben. In Abb.4.17 ist die Serie der HREELS-Messungen von BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(001) wiedergegeben. Hier ist zu erkennen, dass die dünnen BaTiO<sub>3</sub>-Schichten auf Pt(001) eine zusätzliche Mode bei 870 cm<sup>-1</sup> aufweisen. Eine genaue Analyse zeigt, dass diese Mode eine von der Schichtdicke unabhängige, feste Frequenz und Intensität besitzt. Dies ist charakteristisch für eine Grenzflächenmode.

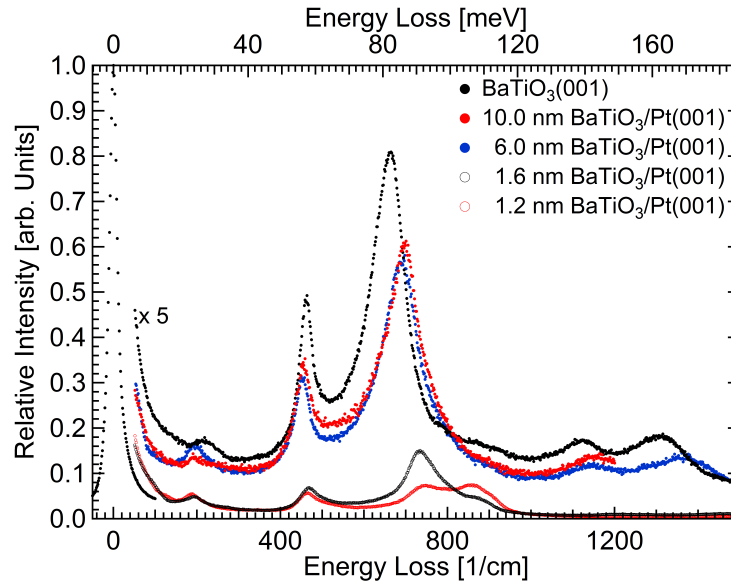


Abbildung 4.17: HREELS-Messungen für dünne BaTiO<sub>3</sub>-Schichten verschiedener Dicken auf Pt(001) im Vergleich mit einer Messung am BaTiO<sub>3</sub>(001)-Einkristall.

BaTiO<sub>3</sub>-Schichten auf Au(001) zeigen diese zusätzliche Mode allerdings nicht. Der direkte Vergleich von ultradünnen BaTiO<sub>3</sub>-Schichten gleicher Dicke auf den beiden Substraten ist in Abb.4.18 gezeigt. Hier lässt sich erkennen, dass die dritte Mode für die Schicht auf Au(001) im Gegensatz zu der auf Pt(001) nicht aufgespalten ist. Zusätzlich ist diese Mode für das Platinsubstrat um 20 cm<sup>-1</sup> in ihrer Energie erhöht. Die Fläche unter den Verlusten (Vergleich Abb.4.18) ist für die dritte Mode und die aufgespaltene dritte Mode gleich. Somit ist davon auszugehen, dass es sich um die gleiche Art und Anzahl von Oszillatoren handelt. Die Besonderheit der BaTiO<sub>3</sub>/Pt(001)-Grenzfläche wurde auch von Röntgengenbeugungsexperimenten abgeleitet [249]. Hier wurde nachgewiesen, dass im Pt eingebettete Sauerstoffionen vorliegen. Jedoch erklärt dieses Strukturmodell nicht die mit HREELS gefundene Intensitätsverteilung der Aufspaltung. Dennoch ist naheliegend, dass diese Aufspaltung etwas mit Sauerstoffionen zu tun hat, da es sich bei der Schwingung um die Axe-Mode handelt (Vergleich Kapitel 2.2.2). Für die vollständige Aufklärung dieser Aufspaltung sind weitere Untersuchungen auch mit andere Methoden erforderlich.

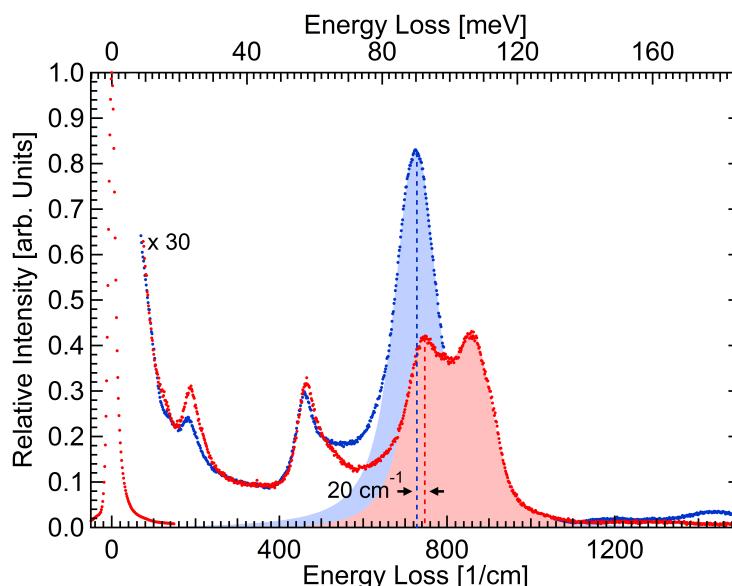


Abbildung 4.18: Vergleich der HREELS-Messungen von 1,2 nm dicken BaTiO<sub>3</sub>-Schichten auf Au(001) (blau) und Pt(001) (rot). Die eingezeichneten Flächen unter den Kurven sind gleich groß und werden dem FK-Phonon der TO<sub>3</sub>-Mode zugeordnet, welche für dünne Schichten auf Pt(001) aufspaltet.

Eine genauere Betrachtung der drei FK-Moden der dünnen BaTiO<sub>3</sub>-Schichten zeigt, dass es eine kontinuierliche Verschiebung der Frequenzen gibt. Ausgehend von den Frequenzen des Einkristalls verschieben sich die zwei höher liegenden Moden mit kleiner werdender Schichtdicke zu höheren Frequenzen. Der genaue Frequenzverlauf der drei FK-Moden in Abhängigkeit von der Schichtdicke ist in Abb.4.19 gezeigt. Hier erkennt man, dass die dünnen Schichten auf Pt(001) und Au(001) die gleiche Verschiebung zeigen, jedoch um einen festen Wert gegeneinander versetzt sind. Zusätzlich ist hier der mit der dielektrischen Theorie berechnete Verlauf eingezeichnet (schwarz durchgezogene Linie) [146, 150, 151]. Dieser zeigt ebenfalls eine Blauverschiebung mit kleiner werdender Schichtdicke, jedoch weniger stark als die experimentellen Werte. Sowohl in der Theorie als auch im Experiment ist die Blauverschiebung umso höher, je höher die Ausgangsfrequenz der Mode ist. Für die niederenergetischste Mode ist eine Verschiebung um  $2\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten. Für die experimentell gefundenen Werte für diese Mode kann neben einem konstanten Wert sogar eine leichte Rotverschiebung angenommen werden.

Eine geringfügige Verbesserung der Theorie liefert die Korrektur für stehende Wellen (schwarz gestrichelte Linie) [210, 211] mit den Volumen-Phononendispersionen [250–252]. Hier ändert sich die Frequenzverschiebung der ersten Mode nicht, die Blauverschiebung für die anderen beiden Moden wird jedoch zunehmend größer mit kleiner werdender Dicke. Was hiermit jedoch nicht erklärt werden kann ist der Offset der Theorie zum Experiment bei der dritten Mode sowie deren wesentlich stärkere Blauverschiebung und die leichte Rotverschiebung der ersten Mode. Da diese Theorien nur die dielektrische Antwort des Metallsubstrates mit einbeziehen aber



keine Verspannungen, ist dies eine mögliche Erklärung für den Offset [253–255]. Die Unterschiede der Frequenzverschiebungen zwischen der Theorie und den experimentellen Werten für die ultradünnen Schichten kann veränderten Dispersionen der Phononen entspringen, welche die Korrektur für stehende Wellen beeinflussen.

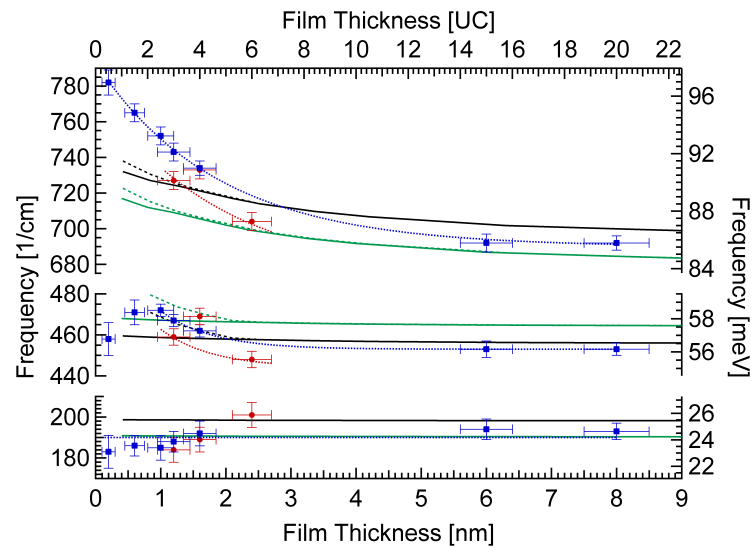


Abbildung 4.19: Schichtdickenabhängiger Verlauf der Frequenzverschiebung der drei FK-Moden für alle in dieser Arbeit betrachteten dünnen Schichten von BaTiO<sub>3</sub> auf Au(001) und Pt(001). Zusätzlich ist der nach der dielektrischen Theorie berechnete Verlauf der Verschiebung (grüne durchgezogene Linien) und der Korrektur für stehenden Wellen (grüne gestrichelte Linien) eingezeichnet. Die schwarzen Linien entsprechen dem gleichen theoretischen Verlauf, sind jedoch mit dem verspannungsabhängigen Offset für -2,0% versehen [256].

Dispersionsrechnungen und -messungen von kubischem [250, 251, 254, 257–259] und tetragonalem BaTiO<sub>3</sub> [252] zeigen viele Kontroversen. Für kubisches BaTiO<sub>3</sub> werden sowohl positive als auch negative Dispersionen der Frequenzen in der  $\Gamma X$ -Richtung gefunden. Für tetragonales BaTiO<sub>3</sub> wird in der Theorie immer eine Blauverschiebung der LO-Phononen in  $\Gamma Z$ -Richtung gefunden, welche größer ist als die für kubisches, was dem Experiment näher kommt. Jedoch sind die von der Theorie gefundenen Frequenzen am  $\Gamma$ -Punkt völlig anders, als in allen Experimenten, was einen großen Offset ergeben würde [250, 251, 254, 257–259]. Erste Dispersionsrechnungen für lateral gestauchtes BaTiO<sub>3</sub>(111) zeigen, dass die Dispersion der LO-Moden wesentlich stärker ist als für unverspanntes BaTiO<sub>3</sub> [255]. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem hier gefundenen Verlauf.

Erste Rechnungen der Phononenverschiebung in Abhängigkeit der lateralen Verspannung von BaTiO<sub>3</sub> zeigen eine Rotverschiebung der ersten und dritten Mode und eine Blauverschiebung der zweiten Mode mit größer werdender Kompression [256]. Dies würde in einen Offset für die FK-Moden resultieren, wie er in Abb.4.19 (grün) gezeigt ist. Hierfür wurde die berechnete Verschiebungen von Raeliarijaona et al.

[256] für eine Kompression von  $-2,0\%$  ausgewählt, da dies ungefähr der Gitterfehlpassung von  $\text{BaTiO}_3$  auf  $\text{Pt}(001)$  von  $-1,85\%$  entspricht. Erste Raman-Messungen an dünnen  $\text{BaTiO}_3$ -Schichten bis zu  $3\text{ nm}$  ergaben eine starke Verschiebung der zweiten und dritten TO-Mode zu höheren Frequenzen [253]. Diese sind im Gegensatz zur Theorie dickenabhängig und umso größer, je dünner die Schicht ist. Dies würde eine immer größer werdende Blauverschiebung mit kleiner werdender Schichtdicke ergeben, wie es für die dritte FK-Mode mit dem HREELS gefunden wurde. Da aber mit der Raman-Spektroskopie nur die TO-Frequenzen beobachtet wurden und keine LO-Frequenzen, kann keine Aussage über die FK-Moden gemacht werden.

Der feste Versatz zwischen den Frequenzverläufen für die zwei verschiedenen Substrate wird daher den verschiedenen Gitterfehlpassungen von  $-1,85\%$  für  $\text{Pt}(001)$  und  $+2,15\%$  für  $\text{Au}(001)$  zugeschrieben. Mit der Kristall-Biegetechnik wurde für  $\text{BaTiO}_3$  die Verspannung direkt in-situ während des Schichtwachstums gemessen [248, 260]. Hier wurde eine positive Zugspannung für  $1,6\%$  expandiertes  $\text{BaTiO}_3$  auf  $\text{Fe}(001)$  und negative Zugspannungen für komprimiertes  $\text{BaTiO}_3$  auf  $\text{Pt}(001)$  gefunden. Andererseits ging aus theoretischen Rechnungen hervor, dass  $\text{BaTiO}_3$  unter positiver lateraler Verspannung nicht die tetragonale, sondern eine orthorhombische Phase annimmt [261]. Erste STM-Untersuchungen von dünnen  $\text{BaTiO}_3$ -Schichten auf  $\text{Au}(001)$  stützen diese Aussage [247]. Die Verschiebung der Phononen von der orthorhombische Phase gegenüber der tetragonalen ist jedoch wesentlich kleiner als die mit HREELS gefundene Verschiebung [262]. Daher scheint auch hier die Verspannung in den Schichten die wesentliche Rolle zu tragen.

Um die Effekte der mit dem HREELS gefundenen Frequenzverschiebungen der FK-Moden von dünnen  $\text{BaTiO}_3$ -Schichten aufzuklären, sind vertiefende Untersuchungen erforderlich. Insbesondere sollten mehr Messungen unterschiedlich dicker Schichten auf  $\text{Au}(001)$  durchgeführt werden. Auch sollten Schichten mit anderen Gitterfehlpassungen wie z. B. dünne Schichten auf  $\text{Fe}(001)$  und  $\text{Pd}(001)$ , mit HREELS vermessen werden. Weiterhin werden Dispersionsrelationen der  $\text{BaTiO}_3$ -Phononen unter den gegebenen Verspannungen benötigt, um die Effekte theoretisch nachzuvollziehen.

Heizt man dünne  $\text{BaTiO}_3$ -Schichten unter reduzierenden Bedingungen, bilden sich wie bei einem Einkristall zunächst geordnete Sauerstoff-Fehlstellen, welche im LEED als  $(n \times n)$ -Überstrukturen beobachtet werden können (Vergleich Abb.4.20(b) und (c)) [175, 176]. Bei Temperaturen über  $1050\text{ K}$  beginnen die geschlossenen Schichten das Substrat zu entnetzen und dreidimensionale Inseln zu bilden, wie es schon von STM-Untersuchungen bekannt ist [167, 180, 183]. Dieser Entnetzungsprozess zeigt sich im LEED-Experiment im Wiedererscheinen der hexagonalen  $\text{Pt}(001)$ - $c(26 \times 118)$ -Reflexe des frei werdenden  $\text{Pt}$ -Substrats (Vergleich Abb.4.20(c)). Im HREELS wird dagegen eine deutliche Verschiebung der zweiten und dritten FK-Mode zu niedrigeren Frequenzen bei unveränderter Intensität beobachtet (Vergleich Abb.4.21). Auf Grund der bei der Entnetzung stattfindenden Umlagerung des  $\text{BaTiO}_3$ -Materials in hohe dreidimensionale Inseln kommt es zu einer lokalen Erhöhung der  $\text{BaTiO}_3$ -Schichtdicke, was nach der Schichtdickenabhängigkeit der Frequenzen (Vergleich Abb.4.19) zu der beobachteten Frequenzverschiebung führt. Im HREELS-Spektrum tritt zusätzlich ein schwacher und breiter Verlust bei  $150\text{ cm}^{-1}$  auf und die Grenzflächenmode bei  $870\text{ cm}^{-1}$  wird intensiver (Vergleich Abb.4.21).

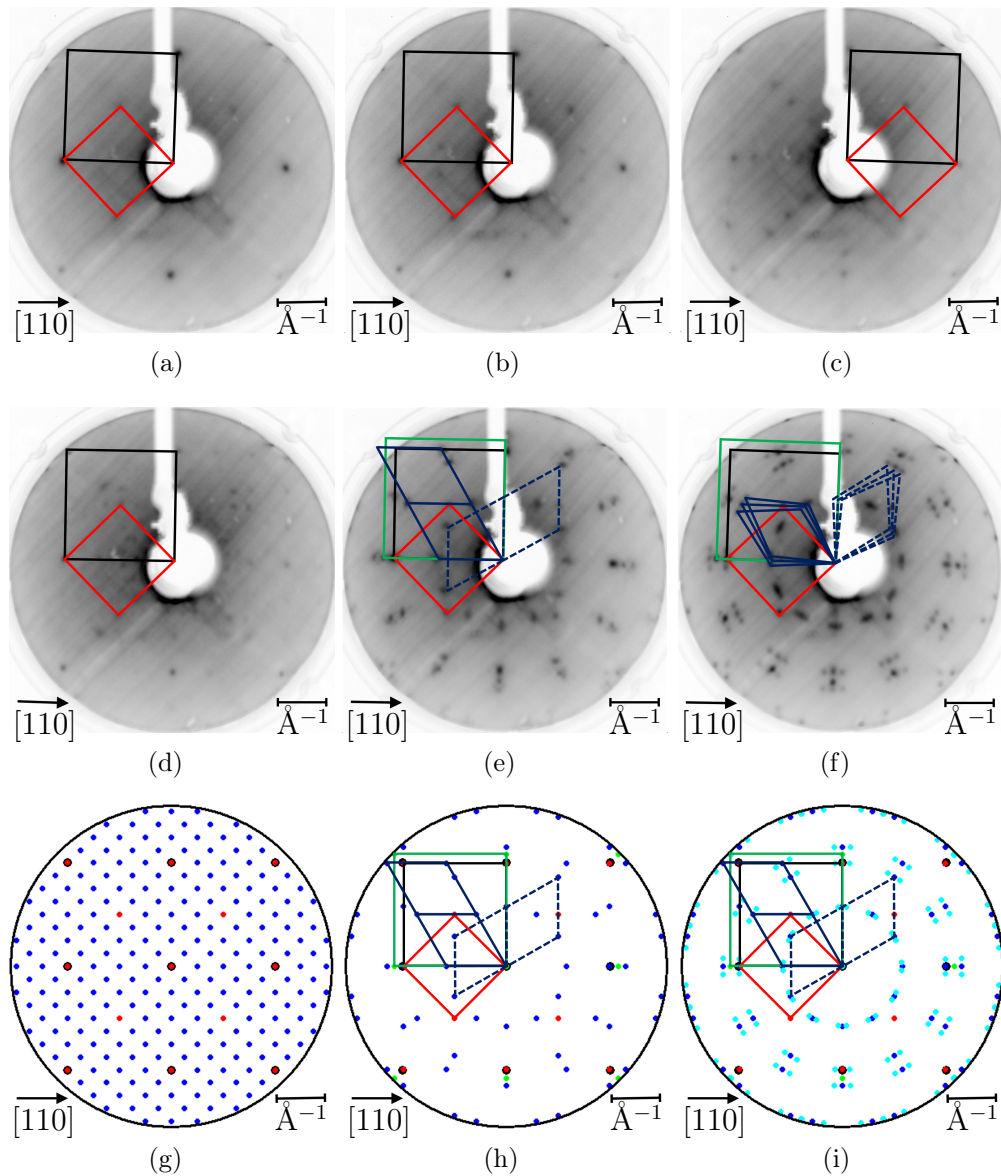


Abbildung 4.20: LEED-Messungen der Heizserie einer 1,6 nm dicken BaTiO<sub>3</sub>-Schicht auf Pt(001) (schwarzes Quadrat), gemessen bei 300 K nach dem jeweiligen Heizschritt. (a) stabiles BaTiO<sub>3</sub>(001)-(1 × 1) = c(2 × 2) bezogen auf Pt(001) (rotes Quadrat) bis 950 K, (b) Bildung einer (4 × 4)-O-Fehlstellenrekonstruktionen bei 1000 K, (c) Entnetzung bei 1050 K, (d) Wiederbenetzungsstruktur bei 1090 K, (e) hexagonale BaTiO<sub>3</sub>-Struktur in zwei Domänen (blaue Rauten) bei 1170 K, (f) Rotation der hexagonalen BaTiO<sub>3</sub>-Struktur um ± 4° bei 1300 K und LEED-Simulationen der Beugungsbilder (c), (e) und (f) für (g) BaTiO<sub>3</sub>(001)-(4 × 4), (h) zwei Domänen der unverdrehten hexagonalen BaTiO<sub>3</sub>-Struktur mit a = 5,54 Å, (i) ± 4° rotierte hexagonale Domänen. Das grüne Quadrat kennzeichnet die Reflexe der noch unverstandenen Struktur.

Ab einer Temperatur von 1090 K ändert sich sowohl das LEED-Bild als auch das Phononenspektrum signifikant. Im LEED verschwinden die Pt-Reflexe erneut. Dies bedeutet, dass es zu einer Wiederbenetzung des freien Pt-Substrats kommt. Die Wiederbenetzungsschicht ist durch zahlreiche neue LEED-Reflexe (Vergleich Abb.4.20(d)) charakterisiert. Sie ergeben ein kompliziertes Beugungsbild, das aber zu schwach ist für eine Strukturaufklärung.

Bei der Wiederbenetzung oberhalb 1050 K nimmt im HREEL-Spektrum (Vergleich Abb.4.21) die Intensität der drei FK-Moden vom  $\text{BaTiO}_3$  stark ab und es treten neue, sehr intensive Verluste bei 70 und  $570\text{ cm}^{-1}$  auf. Diese Verluste nehmen beim Heizen zu noch höheren Temperaturen stark an Intensität zu. Weitere Änderungen wie z. B. das scheinbare hin und her schieben der Mode bei  $750\text{ cm}^{-1}$  sowie Intensitätsschwankungen der drei FK-Moden des  $\text{BaTiO}_3$  bei 190, 470 und  $750\text{ cm}^{-1}$  sind auf Abweichungen der Probenposition zurückzuführen, da die laterale Verteilung der verschiedenen Strukturen inhomogen ist. Mit der signifikanten Zunahme der Verluste bei 70 und  $570\text{ cm}^{-1}$  im HREELS, ändert sich das LEED-Bild drastisch.

Die Reflexe der Wiederbenetzungsstruktur verschwinden und es erscheint das Beugungsbild einer leicht vergrößerten quadratischen Struktur in Kombination mit einer hexagonalen Phase (grüne Quadrate und blaue Rauten in Abb.4.20(e)). Die quadratische Struktur ist noch nicht verstanden und wird im Folgenden nicht weiter untersucht. Hier kann angemerkt werden, dass weder der Gitterparameter von BaO noch eine Phase des  $\text{TiO}_x$  zu dieser Struktur passen [263–266] und auch keine Strukturen dieser beiden mit solch einem Gitter bekannt sind [267, 268]. Interessanter ist die hexagonale Struktur. Sie liegt in zwei Domänen vor, wobei jeweils einer der beiden Vektoren, die ihre Einheitszelle aufspannen, parallel zu der atomar dichtest gepackten  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen des Pt(001)-Substrats liegt. Bei höheren Temperaturen rotiert diese Struktur zusätzlich um einen festen Winkel von  $\pm 4^\circ$  (Vergleiche Abb.4.20(f)). Es stellt sich nun die Frage nach der Natur dieser hexagonalen Struktur. Ausgehend von den HREELS-Daten lässt es sich definitiv ausschließen, dass es sich um  $\text{BaTiO}_3(111)$  oder eine andere Orientierung der Perowskitzelle von  $\text{BaTiO}_3$  handelt. Denn diese weisen immer die drei charakteristischen FK-Moden bei ca. 190, 470 und  $750\text{ cm}^{-1}$  auf.

Vielmehr könnte es sich bei der beobachteten hexagonalen Struktur um die hexagonale Phase des  $\text{BaTiO}_3$  handeln, welche normalerweise bei Temperaturen über 1730 K vorliegt [43]. Diese Struktur besitzt nicht die Perowskitzelle, da hier nicht alle  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder über die Ecken verbunden sind, sondern einige über ihre Flächen [269–271]. Anders ausgedrückt unterscheidet sich die hexagonale Phase nur um eine veränderte Stapelabfolge von A-B-C-A-C-B zur Perowskitzelle in (111)-Richtung mit der Abfolge A-B-C-A-B-C. Wie bereits erwähnt, ist die hexagonale  $\text{BaTiO}_3$ -Phase normalerweise erst bei Temperaturen oberhalb 1730 K stabil. Unter speziellen Bedingungen lässt sie sich aber auch bei deutlich verringerter Temperatur, unter Umständen sogar bei Raumtemperatur darstellen. Dies gelang durch Heizen und Abkühlen in einer reduzierenden Atmosphäre [272, 273], durch Dotierung mit Defekten oder Übergangsmetallen [272, 274] sowie durch eine reduzierte Kristallgröße bzw. bei  $\text{BaTiO}_3$ -Schichten geringer Dicke [275, 276]. Daher liegt die Vermutung nahe, dass sich bei den hier untersuchten dünnen  $\text{BaTiO}_3$ -Schichten auf Pt(001)-Substrat ebenfalls kleine Inseln der hexagonalen  $\text{BaTiO}_3$ -Phase ausbilden können.

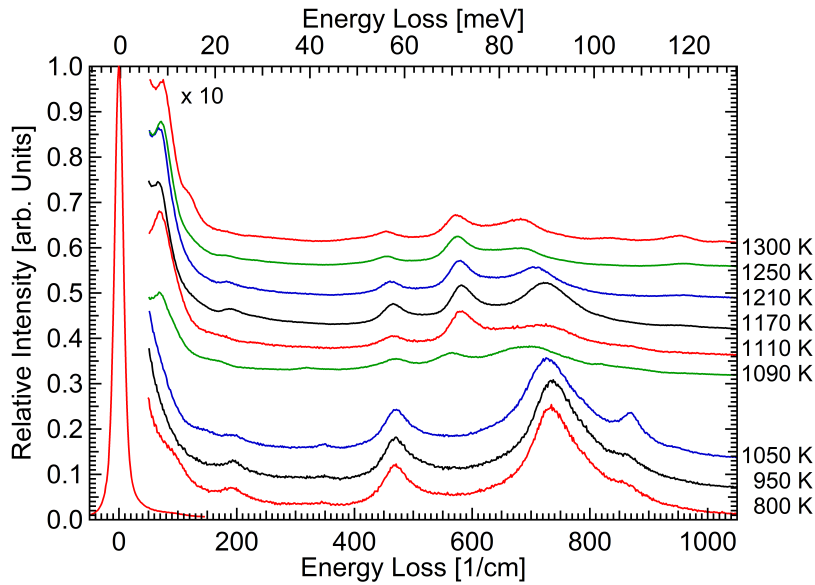


Abbildung 4.21: HREELS-Messungen an der 1,6 nm dicken BaTiO<sub>3</sub>-Schicht auf Pt(001) bei 300 K, aufgenommen nach den jeweiligen Heizschritten. Bis 1050 K ändert sich nur der Verlust bei 870 cm<sup>-1</sup> in Frequenz und Intensität. Bei 1090 K ändert sich das gemessene Spektrum deutlich, was mit der Änderung der Schichtstruktur bei dieser Temperatur einher geht.

Die hexagonale Phase könnte zudem durch die pseudo-hexagonale Rekonstruktion der Pt(001)-Oberfläche, die bei dünnen Oxidschichten noch vorliegen kann [45], epitaktisch stimuliert sein. Allerdings ist anzumerken, dass die hexagonale Struktur leicht komprimiert vorliegt. Ihre Gittervektoren liegen bei 5,54 Å, das heißt sie weisen den doppelten Wert der nächsten Nachbarabstände wie beim Pt-Substrat auf, was auf eine pseudomorphe Substratanpassung hindeutet.

Ausgehend von diesen Befunden ist es sinnvoll, das HREEL-Spektrum mit Volumendaten von hexagonalem BaTiO<sub>3</sub> zu vergleichen. Hierfür wurden die mit Infrarotspektroskopie ermittelten Daten von Buixaderas et al. [277] verwendet. Die mit der dielektrischen Theorie daraus gerechneten Spektren sind in Abb.4.22 zusammen mit der HREELS-Messung der 1,6 nm dicken Schicht nach dem Heizen auf 1300 K gezeigt.

Wie zu erkennen ist, besitzt die hexagonale Phase eine intensive Mode bei 70 cm<sup>-1</sup> und ein charakteristisches Doppelfeature bestehend aus einem sehr intensiven Verlust bei 630 cm<sup>-1</sup> und einem kleineren bei 730 cm<sup>-1</sup>. Des Weiteren spaltet die zweite FK-Mode des hexagonalen BaTiO<sub>3</sub> bei 470 cm<sup>-1</sup> in zwei bzw. drei Moden auf und über den ganzen Bereich von 100 bis 1000 cm<sup>-1</sup> treten mehrere kleine Verluste auf. Die Abweichungen zwischen den gemessenen und berechneten Spektren entstehen durch die Messung an kleinen hexagonalen Inseln mit unbestimmter Größe, überlagert mit dem Signal von perowskitischen BaTiO<sub>3</sub>-Inseln mit ebenfalls unbestimmtem Anteil. Durch die vielen kleinen Inseln und die Überlagerung sind die schwachen Verluste der hexagonalen Phase im Untergrund verschwunden und die Verluste bei 470 cm<sup>-1</sup>

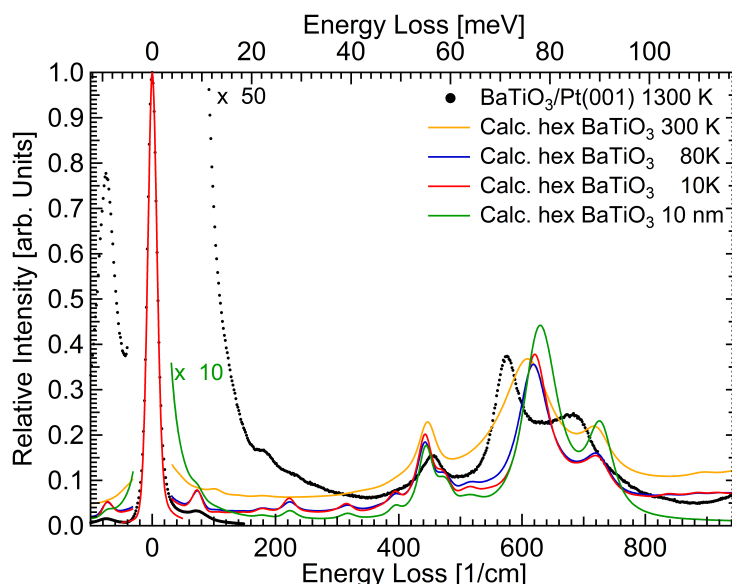


Abbildung 4.22: HREELS-Messung der 1,6 nm dicken  $\text{BaTiO}_3$ -Schicht auf  $\text{Pt}(001)$  bei 300 K nach dem Heizen bei 1300 K. Zusätzlich wurden die berechneten HREEL-Spektren für die paraelektrische (gelb), für die orthorhombische (blau) und ferroelektrische (rot) Phase von hexagonalen  $\text{BaTiO}_3$ -Einkristallen eingezeichnet, welche sich mit den Daten von Buixaderas et al. [277] ergeben. Die grüne Linie stellt das HREEL-Spektrum für 10 nm hohe Inseln von hexagonalen  $\text{BaTiO}_3$  dar, welche in der Rechnung 20 % der  $\text{Pt}(001)$ -Oberfläche bedecken.

zu einem breiten Peak verschmiert. Wie von den ultradünnen  $\text{BaTiO}_3$ -Schichten auf  $\text{Pt}(001)$  und  $\text{Au}(001)$  bekannt, reagiert die dritte FK-Mode am empfindlichsten auf die Schichtdicke und die Verspannung. Daher ist es nicht verwunderlich, dass das Doppelfeature der kleinen hexagonalen Inseln gegenüber den gerechneten Einkristall bei einer leicht verschobenen Frequenz zu finden ist. Das Intensitätsverhältnis und der Frequenzunterschied der beiden Verluste stimmen bemerkenswert gut überein. Somit kann geschlussfolgert werden, dass dünne  $\text{BaTiO}_3$ -Schichten auf  $\text{Pt}(001)$  zwischen 1050 bis 1100 K einen Phasenübergang zur hexagonalen Phase vollziehen können. Inwieweit dieser Phasenübergang und seine Temperatur abhängig sind von der Schichtdicke, der (Sauerstoff-) Fehlstellenkonzentration und dem Auftreten der hexagonalen  $\text{Pt}(001)$ -Rekonstruktion muss noch eingehender untersucht werden.

Neben den  $\text{BaTiO}_3/\text{Pt}(001)$ -System wurde auch die Schichtbildung und das Temperaturverhalten von dünnen  $\text{BaTiO}_3$ -Schichten auf  $\text{Pt}(111)$ -Substraten untersucht. Nachdem am  $\text{Pt}(001)$ -Substrat gewonnenen Erkenntnissen stellt sich die Frage, ob es auch bei der hexagonalen  $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche zur Ausbildung der hexagonalen  $\text{BaTiO}_3$ -Phase kommt. Ausgangspunkt der Messungen waren dünne  $\text{BaTiO}_3$ -Schichten, die mittels MBE und Magnetronspütern auf die  $\text{Pt}(111)$ -Substrate aufgebracht wurden. Für diese beiden Schichtpräparation wurden verschiedene LEED-Bilder beobachtet, gezeigt in in Abb.4.23.

Die mit MBE aufgebrachten geschlossenen Schichten zeigen nach dem Wachstum und Heizen bei 900 bis 950 K in O<sub>2</sub>-Atmosphäre sechs Reflexe, die 30° gegen die Pt(111) erster Ordnung gedreht sind. Diese Reflexe sind jeweils von sechs Satellitenreflexen umgeben, die auf eine Moiré-Überstruktur zurückzuführen sind. Das Auftreten der Moiré-Reflexe zeigt, dass zwei hexagonale Gitter mit leicht unterschiedlichen Gitterkonstanten vorhanden sind. Eine detaillierte Auswertung ergibt, dass die in Abb.4.23(a) gezeigten Reflexe die (11)-Reflexe einer BaTiO<sub>3</sub>-Struktur mit einer Gitterkonstante von  $5,80 \pm 0,10 \text{ \AA}$  sind. Dieser Wert ist 2,5% größer als die Gitterkonstante der perowskitischen BaTiO<sub>3</sub>(111)-Oberfläche mit  $\sqrt{2} \times a_{BTO} = 5,66 \text{ \AA}$  und 1,4% größer als die Gitterkonstante von hexagonalen BaTiO<sub>3</sub> mit  $5,72 \text{ \AA}$  [271].

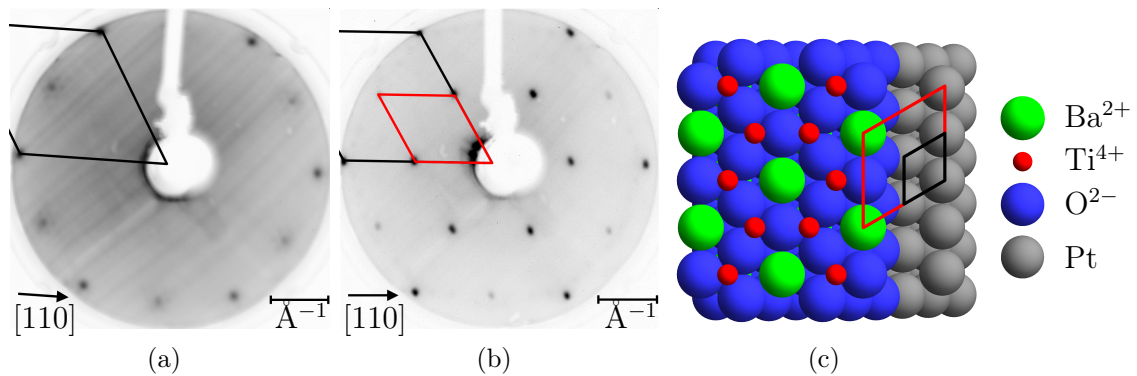


Abbildung 4.23: LEED-Bilder von unterschiedlich präparierten 1,6 nm dicken BaTiO<sub>3</sub>-Schichten auf Pt(111): (a) mit MBE präparierte BaTiO<sub>3</sub>-Schicht nach O<sub>2</sub>-Heizen bei 950 K mit Moiré-Struktur bei 54 eV, (b) mit Magnetronspütern aufgetragene BaTiO<sub>3</sub>-Schicht mit Inselstruktur nach O<sub>2</sub>-Heizen bei 950 K, LEED Energie 50 eV. Die reziproke Einheitszelle des Pt(111) sowie der (2 × 2)-Überstruktur, welche die reziproke Einheitszelle des BaTiO<sub>3</sub> aufzeigt, sind in schwarz und rot eingezeichnet. In (c) ist das Kugelmodell von pseudomorphen BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(111) mit den dazugehörigen Realraum-Einheitenzellen gezeigt.

Demnach könnte sich schon bei den geringen Temperaturen von 950 K die hexagonale Phase mit ihrem eigenen Gitterparameter ausgebildet haben. Variiert man allerdings die Energien im LEED ist stets eine sechszählige Intensitätsverteilung der Beugungsreflexe zu beobachten. Für die hexagonale Struktur ist jedoch eine dreizählige Symmetrie charakteristisch [278]. Diese Beobachtung lässt auf eine schwache Ordnung der Schichten mit Stapelfehlern schließen, sodass weder die Stapelabfolge von A-B-C-A-B-C der Perowskitzelle in (111)-Richtung noch die A-B-C-A-C-B der hexagonalen Phase vorliegt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich durch das Wachstum eine beliebige Stapelabfolge eingestellt hat, welche bei 950 K noch nicht geordnet werden kann [278]. Die HREELS-Messung an einer solchen Schicht, rote Kurve in Abb.4.24, zeigt ein Spektrum welches eher den von perowskitischen BaTiO<sub>3</sub>-

Schichten auf Pt(001) gleicht. Die Verluste bei  $460$  und  $740\text{ cm}^{-1}$  liegen bei den gleichen Positionen, sind jedoch viel breiter, was zeigt, dass keine reine Phase vorliegt. Auch der niederenergetische Verlust ist im Vergleich zu perowskitischen  $\text{BaTiO}_3$  zu deutlich niedrigeren Frequenzen von ca.  $135\text{ cm}^{-1}$  verschoben. Daher liegt auch hier die Vermutung nahe, dass es sich um eine Mischform der hexagonalen und der perowskitischen Phase in (111)-Orientierung handelt, bei der sich eine zufällige Stapelfolge beim Wachstumsprozess einstellt.

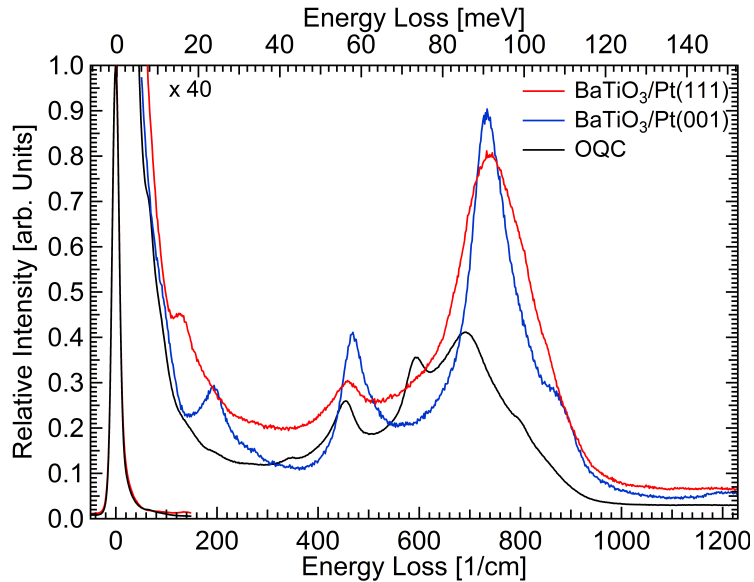


Abbildung 4.24: Vergleich der HREELS-Messungen an 1,6 nm dicken  $\text{BaTiO}_3$ -Schichten mit Moiré-Struktur auf Pt(111) und geschlossener Schicht auf Pt(001) bei 300 K. Zusätzlich ist das HREEL-Spektrum der Schicht auf Pt(111) nach der Konversion zu Inseln und einem OQC gezeigt.

Durch Heizen bei Temperaturen von 1100 K in Sauerstoffatmosphäre wandeln sich die geschlossenen  $\text{BaTiO}_3$ -Schichten auf Pt(111) über Entnetzungsprozesse zu dreidimensionalen Inseln um [167, 180, 183]. Im LEED-Bild beobachtet man nach dem Entnetzen das Einrasten des  $\text{BaTiO}_3$ -Gitters auf dem Pt(111) mit einer pseudomorphen  $(2 \times 2)$ -Struktur. Selbige Struktur zeigen magnetrongesputterte Schichten nach dem Heizen bei 950 K, gezeigt in Abb.4.23(b). Im LEED-Experiment zeigte sich zudem bei einer Variation der Energie, der charakteristische Wechsel von sechs- zu dreizähliger Intensitätsverteilung der Reflexe, wie er für die (111)-Fläche eines fcc-Kristalls zu erwarten ist [278]. Offensichtlich verläuft die Strukturbildung bei der erhöhten Temperatur homogener und es bilden sich weniger Stapelfehler. Wie aus der  $(2 \times 2)$ -Geometrie der Reflexe im LEED hervorgeht, sind die  $\text{BaTiO}_3$ -Inseln nun komprimiert und pseudomorph zum Substrat mit einem Gitterparameter von  $2a_{\text{Pt}} = 5,54\text{ \AA}$ , genau wie die vorher diskutierten hexagonalen  $\text{BaTiO}_3$ -Inseln auf dem Pt(001)-Substrat. In Abb.4.24 ist das HREELS-Spektrum von hexagonalen  $\text{BaTiO}_3$ -Inseln auf Pt(111) mit zusätzlicher Wiederbenetzungsstruktur zwischen den Inseln



in schwarz gezeigt. Hier ist eine Mode bei  $70\text{ cm}^{-1}$  und die Ausbildung des für hexagonales BaTiO<sub>3</sub> charakteristischen Doppelverlustes bei ca.  $700\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Mit HREELS war es nicht möglich das Spektrum des reinen hexagonalen BaTiO<sub>3</sub> mit der  $(2 \times 2)$ -Struktur auf Pt(111) zu bestimmen, da es immer von den intensiven Energieverlusten einer Wiederbenetzungsstruktur oder amorphen Inseln überlagert vorlag.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass sich bei allen Präparationen sowohl auf Pt(111)- als auch auf Pt(001)-Substrat bei hinreichend hoher Temperatur eine leicht komprimierte, pseudomorphe hexagonale Phase von BaTiO<sub>3</sub> ausbildet. Diese Beobachtungen werden durch Untersuchungen mittels Oberflächenröntgenbeugung gestützt. Hier wurde ebenfalls die Ausbildung dieser leicht komprimierten hexagonalen Phase von BaTiO<sub>3</sub> in dreidimensionalen Inseln auf Pt(111) nach dem Heizen bei 1100 K nachgewiesen.

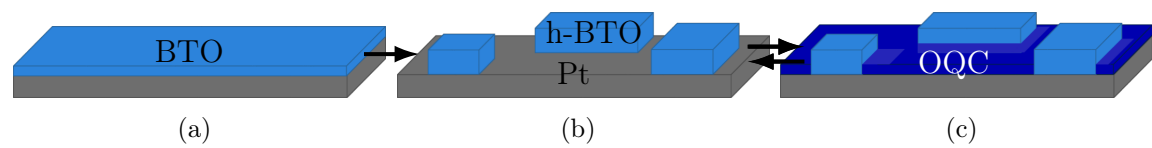


Abbildung 4.25: Strukturentwicklung von BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(111): (a) geschlossene BaTiO<sub>3</sub>-Schicht auf Pt(111), (b) Entnetzung zu dreidimensionalen Inseln mit hexagonaler Struktur und freiem Pt beim Heizen in O<sub>2</sub> ab 950 K und (c) zweidimensionale Wiederbenetzung des freien Pt beim Heizen in UHV ab 950 K, mit Bildung von OQC bzw. Approximanten. Das Be- und Entnetzen zwischen (b) und (c) ist dabei reversibel, wie durch die Pfeile angedeutet.

Durch das Heizen unter reduzierenden Bedingungen, das heißt im UHV, ab 950 K fängt das BaTiO<sub>3</sub> auch auf Pt(111) an die frei liegenden Flächen wieder zu benetzen. Dabei können abhängig von der Temperatur die unterschiedlichsten Wiederbenetzungsstrukturen auftreten. Die Spektakulärsten sind dabei der OQC und sein  $3^2$ .4.3.4-Approximant, die sich beim Tempern um 1000 K innerhalb der Wiederbenetzungsstruktur entwickeln. Auf diese beiden Strukturen konzentrieren sich die folgenden Betrachtungen.

Bei der Wiederbenetzung und bei der Bildung des OQC bzw. des Approximanten ändert sich sowohl das LEED-Bild als auch das Phononenspektrum stark. Abb.4.26 zeigt LEED-Bilder beider Wiederbenetzungsstrukturen. Neben den durch schwarz gekennzeichneten Reflexen des Pt(111)-Substratgitters und den Reflexen des überschüssigen Materials in den Inseln sind eine Vielzahl von neuen LEED-Reflexen zu sehen. Für den OQC ist der ausgeprägte 12-er Ring der Reflexe erster Ordnung bei  $1,05\text{ \AA}$  charakteristisch, von denen die Reflexe der vier Grundvektoren in rot hervorgehoben sind [44]. Des Weiteren sind die 12 charakteristischen Reflexe bei  $1,48\text{ \AA}$  und  $2,03\text{ \AA}$ , welche  $15^\circ$  rotiert gegenüber den Reflexen der ersten Ordnung sind (blau hervorgehoben in Abb.4.26(a)), deutlich zu erkennen. Weitere charakteristische Reflexe liegen bei  $2,51\text{ \AA}$  und sind in Abb.4.26(a) grün hervorgehoben [279]. Die

deutliche Intensität aller dieser Reflexe lässt auf eine sehr gute Qualität des OQC schließen. Für den  $3^2.4.3.4$ - (Kepler-) Approximanten zeigen sich jeweils drei Reflexe rechts und links von den OQC-Reflexenpositionen erster Ordnung, welche jeweils ein charakteristisches Dreieck mit dem Mittelpunkt bei  $1,05 \text{ \AA}$  bilden [45, 46]. Diese Vielzahl an Reflexen entsteht durch drei Rotationsdomänen einer nahezu quadratischen Struktur auf dem hexagonalen Pt(111)-Substrat. Diese sind jeweils um einen Winkel von  $30^\circ$  gegeneinander verdreht und besitzen zugehörigen Spiegeldomänen, wie in Abb.4.26(c) anhand einer Simulation verdeutlicht ist [45, 46].

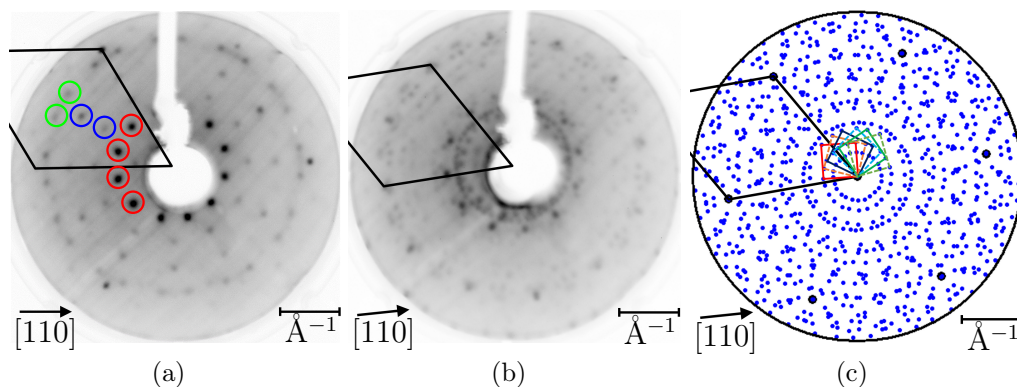


Abbildung 4.26: LEED-Messungen an  $\text{BaTiO}_3$  auf Pt(111) nach der Wiederbenetzung durch den (a) OQC und (b)  $3^2.4.3.4$ -Approximanten und (c) Simulation des  $3^2.4.3.4$ -Approximanten bei 66 eV. Die charakteristischen 12-er Ringe erster und zweiter Ordnung sowie die 24 Reflexen dritter Ordnung des OQC sind in rot, blau und grün hervorgehoben. Die reziproke Einheitszelle des Pt(111) wurde zum Vergleich in schwarz gekennzeichnet.

Die Phononenspektren für alle innerhalb dieser Arbeit untersuchten Präparationen des OQC sind in Abb.4.27 (schwarz) zusammen mit einem Spektrum des  $3^2.4.3.4$ - (Kepler-) Approximanten (rot) gezeigt. Alle besitzen charakteristische Energieverluste bei  $70$ ,  $350$  und  $580 \text{ cm}^{-1}$ . Die starken Verluste bei  $460$  und über  $700 \text{ cm}^{-1}$  entstammen von überschüssigen  $\text{BaTiO}_3$ -Inseln, wobei ihre Intensität stark mit der Ausgangsschichtdicke variiert. Die FK-Moden der vorher geschlossenen Schicht bzw. der Inseln bei  $460$  und über  $700 \text{ cm}^{-1}$  erscheinen nach der Wiederbenetzung wesentlich schmaler (Vergleich Abb.4.24), was auf eine bessere Ordnung und eine nun einheitlichere Struktur zurückzuführen ist. Die Verschiebung dieser Moden zu niedrigeren Frequenzen von ca.  $450$  und  $700 \text{ cm}^{-1}$  beruht wie bei Pt(001) in der Dickenänderung bei der Inselbildung. Des Weiteren nimmt die Intensität nach dem Heizen im UHV stark ab, da ein Teil des Materials nun die Wiederbenetzungsstruktur bildet, welche wiederum die neuen Moden im Spektrum liefert (Vergleich Abb.4.24).

Erstaunlicherweise besitzen der OQC und der Approximant sehr ähnliche Schwingungsspektren. Zudem liegen ihre FK-Moden sehr nahe an denen des hexagonalen  $\text{BaTiO}_3$ , besitzen aber nicht das charakteristische Doppelfeature bei ca.  $700 \text{ cm}^{-1}$  und die Mode bei  $460 \text{ cm}^{-1}$ . Dies ist am besten für den OQC mit der kleinsten Aus-

gangsschichtdicke von 0,6 nm zu sehen. Hier fehlen diese Verluste gänzlich. Zudem konnten die Intensitätszunahmen bzw. -abnahmen der Energieverluste beim reversiblen Be- und Entnetzen beobachtet und mit LEED-Messungen belegt werden.

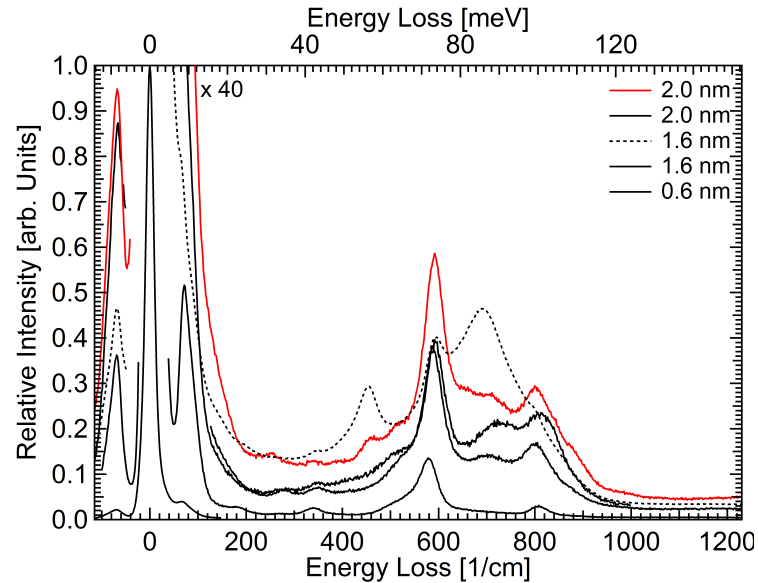


Abbildung 4.27: Vergleich der HREEL-Spektren von BaTiO<sub>3</sub>-Schichten verschiedener Ausgangsschichtdicken nach der Konversion zum OQC (schwarz) und seinem 3<sup>2</sup>.4.3.4- (Kepler-) Approximant (rot). Das gestrichelte Spektrum ist das gleiche wie in Abb.4.24.

Diese Messungen zeigen, dass der OQC und sein 3<sup>2</sup>.4.3.4-Approximant eindeutige Energieverluste im HREELS aufweisen. Daher sollte es im Prinzip möglich sein, aus den Schwingungsspektren die Zusammensetzung und Bindungen des OQC mit HREELS zu bestimmen. Hierzu gibt es zwei Möglichkeiten. Zum einen kann mit Hilfe der Theorie und der inzwischen mit Oberflächenröntgenbeugung vollständig geklärten Struktur des 3<sup>2</sup>.4.3.4-Approximanten [45, 46], dessen Schwingungsmoden errechnet und mit dem HREELS-Messungen verglichen werden. Zum anderen können einzelne Ionen durch ihre Isotope, wie z. B. O<sup>16</sup> mit O<sup>18</sup>, oder durch verwandte Elemente, wie z. B. Ba durch Sr, ersetzt werden. Aus den resultierenden Verschiebungen der Moden können dann Rückschlüsse auf die an den Schwingungen beteiligten Atome geschlossen werden. Dies und zusätzliche Dispersionsmessungen an dem OQC können einen fundamentalen Einblick in den strukturellen Aufbau der quasikristallinen Struktur und ihrer Approximanten geben, was aber über die Zielsetzung dieser Arbeit hinaus geht.

## 4.4 Strontiumruthenate

Das Interesse an den Strontiumruthenat-Schichtsystemen beruht auf der starken Kopplung zwischen den strukturellen und den elektronischen Eigenschaften dieser stark korrelierten Elektronensysteme sowie den damit verbundenen Phänomenen wie z. B. der Supraleitung für  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$  [120]. Zur Erforschung dieser Eigenschaften bietet sich die Untersuchung der Phononenstruktur und der Plasmonen an. Hierzu finden sich in der Literatur verschiedene Messungen der IR-Reflektivität [110, 111, 280–282]. IR-Reflektivitätsmessungen sind allerdings schwierig. Das Hauptproblem bei diesen Messungen besteht in dem metallischen Charakter dieser Systeme, wodurch nur sehr kleine Signale mit infrarotspektroskopischen Methoden gemessen werden können. Erste Arbeiten über HREELS an  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$  und  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  zeigen, dass sich deutliche Energieverlustpeaks nachweisen lassen [283, 284]. Diese Energieverluste werden als bekannte Volumenmoden von  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$  und  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ , welche durch Rekonstruktionen und die gebrochene Symmetrie an der Oberfläche in ihrer Frequenz verschoben sind, diskutiert. Innerhalb dieser Arbeit wird gezeigt, dass es sich bei diesen Energieverlusten, wie bei den vorher betrachtete Perowskiten, um die dielektrische Antwort des Systems handelt. Die Änderung der anisotropen Flanken des elastischen Peaks bei einer Änderung der Streugeometrie wird als Zeichen der anisotropen Leitfähigkeit gedeutet [283]. Weiterhin wird ein exponentieller Abfall der Energieverluste in den HREELS-Messungen als Elektron-Phonon-Wechselwirkung diskutiert [284].

Die HREELS-Messungen der innerhalb dieser Arbeit untersuchten  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$ -Einkristalle sind in Abb.4.28 gezeigt. Sie weisen die gleichen Energieverluste bei 217, 400  $\text{cm}^{-1}$  und einen Doppelverlust bei 530, 568  $\text{cm}^{-1}$  auf, wie sie in anderen Arbeiten gefunden wurden [283, 284]. Die Intensität dieser Energieverluste ist ca. 20-fach kleiner als die der bisher in dieser Arbeit vorgestellten oxidischen Einkristalle, was auf den metallischen Charakter dieser Schichtsysteme zurück zu führen ist. Wie bei der Dotierung eines Einkristalls bereits ausgeführt, schirmen die freien Ladungsträger das Dipolfeld der Schwingungen ab, sodass das effektive Dipolfeld und somit die gemessene Intensität im HREELS kleiner wird. Dies lässt für diese Einkristalle direkt auf eine hohe Anzahl von freien Ladungsträgern schließen, was mit ihrem metallischen Charakter übereinstimmt.

Weiterhin lassen sich starke Asymmetrien in den Peakformen beobachten, sehr gut zu sehen bei den Moden bei ca. 550  $\text{cm}^{-1}$  in Abb.4.28. Die Intensität vor diesen Verlusten ist wesentlich kleiner als nach deren Anregung und sie besitzen eine lang auslaufende hochenergetische Flanke. Die ersten beiden Moden besitzen ebenfalls diese asymmetrischen Linienformen, was bei den HREEL-Spektrum bei 100 K in Abb.4.28 zu erkennen ist. Hier ist ebenso zu erkennen, dass bei 100 K sowohl die rechte Flanke des elastischen Energieverlustes als auch die Asymmetrie der Moden bei ca. 550  $\text{cm}^{-1}$  abgenommen hat. Dieser hohe Untergrund, ausgehend vom elastischen Peak, hat seinen Ursprung in der kohärenten Anregung der freien Ladungsträger und besitzt eine starke Temperaturabhängigkeit [110, 111]. Die Aufspaltung der dritten Mode sowie die asymmetrische Form der ersten und dritten Mode wurden auch mit Reflektivitätsmessungen beobachtet [110, 111]. Der exponentielle Abfall dieser Moden entstammt einem elektronischen Beitrag, der als inkohärenter MIR-Peak identi-

fiziert wurde [110, 111]. Eine Temperaturabhängigkeit dieses Beitrags konnte bisher nicht beobachtet, aber auch nicht ausgeschlossen werden. Wie in Abb.4.28 jedoch zu erkennen ist, nimmt dieser Beitrag bei 100 K stark ab. Die Spektren deuten sogar darauf hin, dass hier zwei verschiedene Beiträge vorliegen und bei 100 K nur einer von beiden, welcher annähernd konstante Intensität besitzt, übrig bleibt.

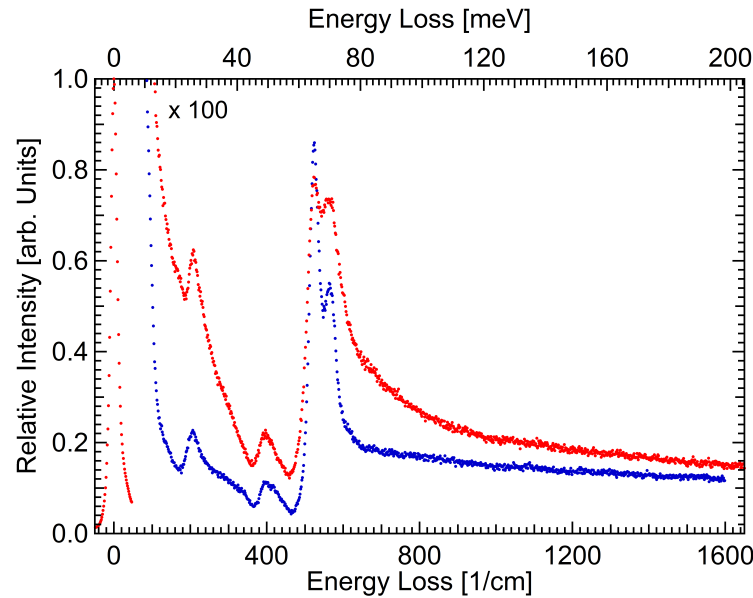


Abbildung 4.28: HREELS-Messung an zwei  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$ -Einkristallen bei 100 K (blau) und 300 K (rot). Im Vergleich zu  $\text{SrTiO}_3$  und  $\text{BaTiO}_3$  ist die Intensität um einen Faktor von ca. 20 kleiner und die Verluste weisen asymmetrische Linienformen auf.

Diese Möglichkeit der Existenz zweier inkohärenter elektronischer Beiträge wurde ebenfalls von Pucher et al. [110, 111] diskutiert, da die Frequenz und die Breite des MIR-Peaks in den IR-Messungen stark schwanken. Andere experimentelle und theoretische Erkenntnisse, welche auf den Mott-Isolator-Eigenschaften dieses Systems beruhen, gehen ebenso von mehreren Anregungen aus. Demnach können diese inkohärenten Beiträge mit den Hubbardbändern in Verbindung gebracht werden [113, 114]. Aus dieser Betrachtung können drei elektronische Beiträge abgeleitet werden, ein Plasmon, inkohärente Anregungen aus dem unteren Hubbardband in unbesetzte Zustände und Übergänge zwischen den Hubbard-Bändern [285, 286]. Diese Ergebnisse bestätigen die aus den HREELS-Messungen bei verschiedenen Temperaturen abgeleitete Existenz zweier MIR-Beiträge zusätzlich zu einem Plasmon.

Die bisherigen Betrachtungen erklären jedoch nicht, dass in den HREEL-Spektren die Intensität vor der dritten Doppelmode bei ca.  $550 \text{ cm}^{-1}$  fast bis auf Null sinkt, aber nach dieser Anregung eine nahezu konstante, wesentlich größere Intensität zu beobachten ist. Diese spezielle Linienform einer Anregung ist als Fano-Resonanz bekannt [287, 288]. Solch eine Resonanz stellt eine Wechselwirkung einer diskreten Anregung (Phonon) mit einem Kontinuum von Anregungen (Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren) dar und ist schematisch in Abb.4.29 gezeigt. Die Physik die-

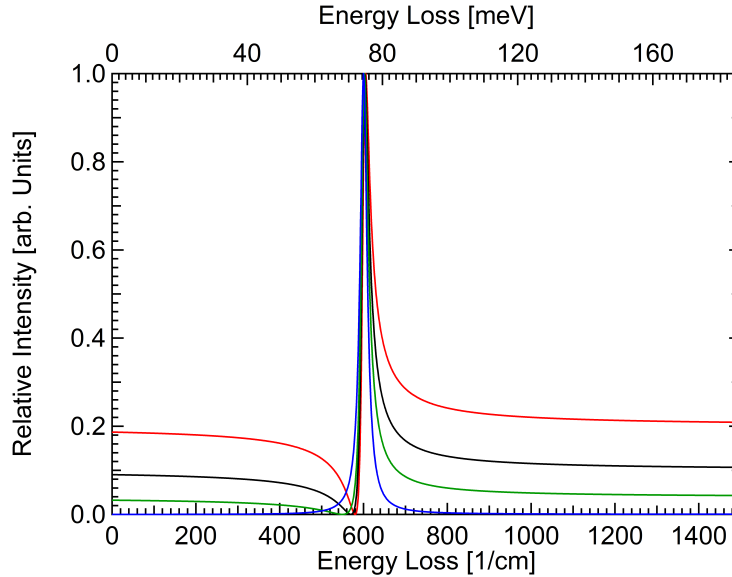


Abbildung 4.29: Schematische Darstellung einer Fano-Resonanz für eine Anregung bei  $600 \text{ cm}^{-1}$  mit unterschiedlich hohen Werten für den inversen Kopplungsparameter  $q$  von: 100 (blau), 10 (grün), 4 (schwarz) und 2 (rot).

ser Anregung wird beschrieben über die Gleichung:

$$I(\omega) = I_0 \frac{(\frac{\omega - \omega_0}{\Gamma} + q)^2}{1 + (\frac{\omega - \omega_0}{\Gamma})^2}. \quad (4.3)$$

Hier stellen  $I_0$ ,  $\omega_0$  und  $\Gamma$  die Intensität, Frequenz und Breite der diskreten Anregung (des Phonons) dar. Der Parameter  $q$  ist der Fano-Parameter, welcher die Asymmetrie wiedergibt. In Abb.4.29 ist zu sehen, dass die Asymmetrie umso größer ist, je kleiner  $q$  ist. Somit ist das Inverse dieses Parameters  $1/q$  proportional zur Stärke  $V$  der Kopplung [289, 290].

Diese Fano-Resonanzen wurden schon mit Raman-Messungen an  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$  für  $n = 1, 2, 3$  [291],  $\text{Ca}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$  [289],  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  [292],  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$  [290] und auch mit HREELS an  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  [284] nachgewiesen. Die hier gemessenen Energieverluste in den HREEL-Spektren von  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$  können ebenfalls durch Fano-Profile beschrieben werden. Dies ist in Abb.4.30 gezeigt. Hier sind an alle vier Phononen Fano-Profile angepasst, welche sowohl die Asymmetrie der Peaks als auch den Untergrund sehr gut beschreiben. Die  $q$ -Werte für die FK-Moden bei  $200, 395, 520$  und  $565 \text{ cm}^{-1}$  sind  $3,5, 2,0, 4,0, 4,0$  (schwarze Kurve) bzw.  $4,5, 1,8, 2,0, 5,5$  (rote Kurve). Im Vergleich dazu sind die Werte welche für die dritte Mode von  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  bei ca.  $600 \text{ cm}^{-1}$  mit dem HREELS ermittelt wurden mit  $q = 18$  bei  $90 \text{ K}$  wesentlich größer, was bedeutet, dass die Kopplung geringer ist [284]. Ein Vergleich mit Raman-Messungen ist schwierig, da hier direkt die Phononen gemessen werden und zum Großteil andere Moden als mit dem HREELS. Es wurden  $q$ -Werte von  $5$  bis  $30$  für  $\text{Ca}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$  im Temperaturbereich von  $100 \text{ K}$  bis  $300 \text{ K}$  [289],  $8$  bzw.  $4$  für  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  bei  $100 \text{ K}$  bzw.  $300 \text{ K}$  [291] und  $1,2$  bis  $12,1$  für  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$  bei  $300 \text{ K}$  [290] gefunden. Die innerhalb dieser Arbeit

bestimmten  $q$ -Werte für  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$  bei 100 K liegen somit in dem Bereich der bisher bestimmten Werte des inversen Kopplungsparameters  $q$ . Die HREELS-Messungen zeigen demnach eine Kopplung des Oberflächenphonon-Polaritons mit einer Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren. Die genaue Analyse dieser Wechselwirkung stellt jedoch keinen Bestandteil dieser Arbeit dar.

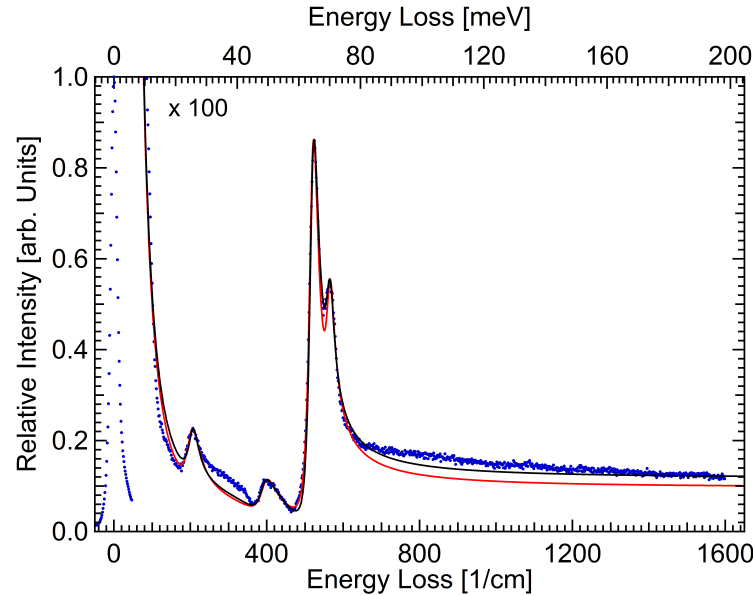


Abbildung 4.30: HREEL-Spektrum von  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$  bei 100 K (blaue Punkte) angepasst mit einem elastischen Peak und vier Fano-Resonanzen für die FK-Moden bei 200, 395, 520 und 565  $\text{cm}^{-1}$  mit  $q$ -Werten von 3,5, 2,0, 4,0, 4,0 (schwarze Linie) und 4,5, 1,8, 2,0, 5,5 (rote Linie).

In der Literatur werden die Asymmetrien der Moden durch einen zusätzlichen Lorentz-Oszillator in der dielektrischen Funktion  $\varepsilon(\omega)$  im MIR-Bereich beschrieben [110, 111]. Daher wurden eigenständige Berechnungen einer dielektrischen Funktion bestehend aus zwei Lorentz-Oszillatoren vorgenommen. Als erster Oszillator wurde eine phononische Anregung mit einer TO-Frequenz von 460  $\text{cm}^{-1}$  gewählt. Die zweite Anregung stellt einen MIR-Peak bei Frequenzen von 2000 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  dar, mit einer hohen Breite von 20000  $\text{cm}^{-1}$  um ein Kontinuum von Zuständen zu simulieren. Die für diese dielektrische Funktion entstehende Oberflächenverlustfunktion ist in Abb.4.31 gezeigt. Es entsteht ein asymmetrisches Oberflächenphonon-Polariton bei ca. 600  $\text{cm}^{-1}$ , welches einer Fano-Resonanz sehr ähnlich ist. Dabei ist die Asymmetrie umso größer, je höher die Frequenz dieses MIR-Peaks ist. Weiterhin nimmt auch die Breite des Phonons mit der Frequenz der MIR-Anregung zu, was für Fano-Resonanzen nach Gleichung 4.3 nicht der Fall ist (Vergleich Abb.4.29). Weitere Unterschiede zu diesen Fano-Resonanzen sind, dass die dielektrische Funktion der Oberfläche immer durch den Koordinatenursprung verläuft und dass sich die FK-Mode mit steigender Frequenz der MIR-Anregung leicht in der Frequenz nach unten verschiebt.

Diese Berechnungen zeigen, dass es mit der dielektrischen Theorie möglich ist ein Fano-Profil mit Hilfe eines MIR-Verlustes zu erzeugen. Dabei muss der MIR-Verlust

eine sehr große und wesentlich größere Breite als Frequenz besitzen. Dies beschreibt in erster Näherung das Kontinuum an Zuständen, mit dem das Phonon wechselwirken kann. Die Stärke der Asymmetrie des Fano-Profiles wird hierbei maßgeblich von der Frequenz des MIR-Peaks bestimmt (Vergleiche Abb.4.31).

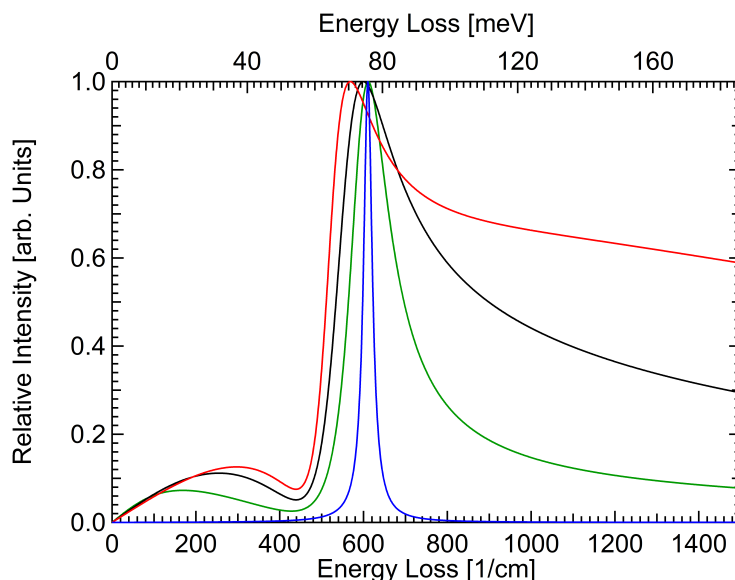


Abbildung 4.31: Normierte Oberflächenverlustfunktion einer Anregung mit TO-Phonon bei  $460\text{ cm}^{-1}$  (blau) und zusätzlicher MIR-Anregung bei  $2000\text{ cm}^{-1}$  (grün),  $3000\text{ cm}^{-1}$  (schwarz) und  $4000\text{ cm}^{-1}$  (rot). Die Breiten der MIR-Anregungen sind mit  $20000\text{ cm}^{-1}$  wesentlich größer als dessen Frequenz.

Somit ist eine Elektron-Phonon-Wechselwirkung in der dielektrischen Theorie enthalten und kann auch quantitativ mit dem HREELS untersucht werden. Weitere Berechnungen mit verschiedenen Parametern für einen Drude-Term und den MIR-Peak sind im Anhang in Abb.6.7 - 6.10 gezeigt. Die genaue Untersuchung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung mit Hilfe der dielektrischen Theorie stellt jedoch keinen Bestandteil dieser Arbeit dar. Hier wurde nur das grundlegende Verständnis geklärt.

Alle diese (elektronischen) Eigenschaften können durch eine Dotierung mit z. B. Ti sehr stark verändert werden. In Abb.4.32 sind die HREELS-Messungen von reinem  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$  und dotiertem  $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_4$  dargestellt. Zusätzlich sind die erwarteten Spektren aus der dielektrischen Theorie, berechnet mit dem Reflektivitätsdaten für  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$  und  $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_4$  von Pucher et al. [110] gezeigt. Hier ist zu beachten, dass nur Daten von deutlich niedriger dotierten Einkristallen wie  $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_4$  zur Verfügung standen. Die mit den Reflektivitätsdaten errechneten Spektren geben die drei Energieverluste und ihre asymmetrische Form gut wieder. Dennoch mussten die Intensitäten der berechneten Spektren um einen Faktor von sechs verkleinert werden um die richtigen Intensitäten wiederzugeben. Die ersten beiden Energieverluste bei  $217$  und  $400\text{ cm}^{-1}$  sowie die durch die Dotierung hinzukommende Ti-Mode bei  $450\text{ cm}^{-1}$  werden von den Rechnungen wiedergegeben. Die durch die Ti-Dotierung auftretende Verschiebung der Moden bei ca.  $550\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Energien von ca.



$650\text{ cm}^{-1}$  sowie deren Verbreiterung lassen auf eine starke Änderung der elektronischen Beiträge schließen, welche bisher noch nicht nachgewiesen wurde [110, 111]. Die hinzukommende Schulter bei  $300\text{ cm}^{-1}$  und die vielen kleineren Verluste über  $800\text{ cm}^{-1}$  beim  $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_4$ -Einkristall entstammen Adsorbaten und werden später diskutiert.

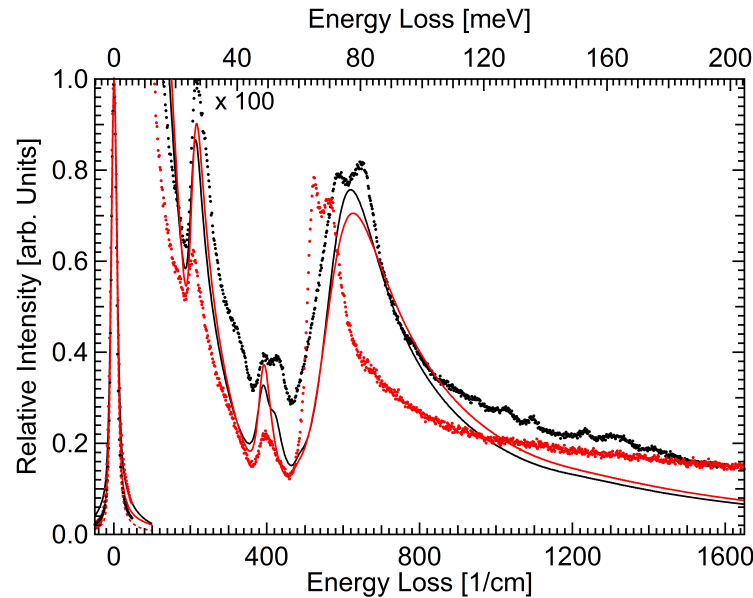


Abbildung 4.32: Vergleich der gemessenen HREEL-Spektren von undotiertem  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4(001)$ - (rote Punkte) und dotiertem  $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_4(001)$ -Einkristallen (schwarze Punkte) mit den aus Volumendaten abgeleiteten Spektren von undotierten (rote Linie) und mit 5% Ti dotierten Einkristallen (schwarze Linie), gerechnet mit der dielektrischen Theorie und den Oszillatorparametern nach Pucher [110]. Für den dotierten Einkristall ist in der HREELS-Messung eine zusätzliche Mode bei ca.  $450\text{ cm}^{-1}$  und eine Verschiebung der Doppelmode bei ca.  $600\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen.

Ein Vergleich von HREELS-Messungen an verschiedenen Vertretern der Ruddlesden-Popper-Serie für  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$  ist in Abb.4.33 gezeigt. Hier sind die Spektren für ( $n = 1$ )  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$  (blau), ( $n = 2$ )  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  (rot) und ( $n = \infty$ )  $\text{SrRuO}_3$  (grün) verglichen. Grundsätzlich zeigen alle Vertreter eine ähnliche Phononenstruktur.

Bei der  $\text{SrRuO}_3$ -Probe handelt es sich um eine 40 nm dicke Schicht auf einen  $\text{SrTiO}_3$ -Substrat. Diese Probe besaß wie die  $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_4$ -Einkristalle sehr viele Adsorbate, welche Energieverluste bei ca.  $300\text{ cm}^{-1}$  und alle Verluste über  $800\text{ cm}^{-1}$  verursachen. Diese werden später im Detail diskutiert.  $\text{SrRuO}_3$  besitzt die gleichen Energieverluste wie  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$ , welche in ihrer Frequenz leicht verschoben sind. Im Gegensatz zu  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$  ist die dritte Mode weder aufgespalten, noch besitzen die Moden eine Asymmetrie, welche auf eventuelle Elektron-Phonon-Wechselwirkungen hinweisen würde, was für dieses System auch nicht bekannt ist.

Für  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  ist ebenfalls eine ähnliche Phononenstruktur wie für  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$  und  $\text{SrRuO}_3$  zu erkennen. Die dritte Mode ist wie beim  $\text{SrRuO}_3$  nicht aufgespalten, dafür ist hier der zweite Energieverlust bei  $400\text{ cm}^{-1}$  aufgespalten. Die elektronischen Beiträge sind hingegen denen von  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$  sehr ähnlich, da für  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  die Moden ebenfalls eine Fano-artige Asymmetrie zeigen. Diese sind jedoch geringer als bei  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$ , was auf eine geringere Elektron-Phonon-Wechselwirkung schließen lässt. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit den gefundenen inversen Kopplungsparametern  $q$  der Fano-Resonanzen. Die Werte welche für die dritte Mode von  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  bei ca.  $600\text{ cm}^{-1}$  mit dem HREELS ermittelt wurden mit  $q = 18$  sind wesentlich größer als die innerhalb dieser Arbeit gefundenen Werte von 1,8 bis 5,5 für  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$ , was bedeutet, dass die Kopplung geringer ist [284].

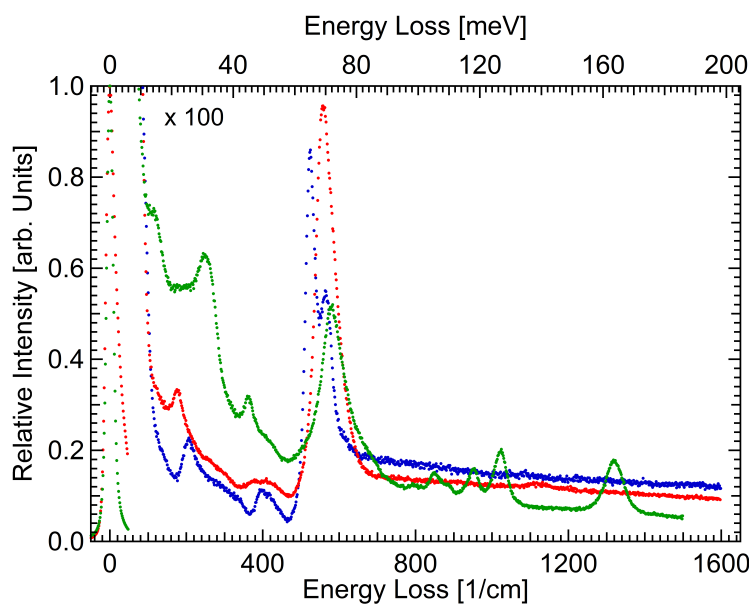


Abbildung 4.33: HREELS-Messungen von  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$  bei 100 K (blau),  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  bei 100 K (rot) und  $\text{SrRuO}_3$  bei 300 K (grün). Für  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  ist keine Aufspaltung der dritten Mode zu erkennen, aber Fano-Profile der Energieverluste. Beim Perowskit-Einkristall  $\text{SrRuO}_3$  ist weder die Aufspaltung der dritten Mode noch eine asymmetrische Peakform der Mode zu sehen. Die zusätzlichen Verluste über  $800\text{ cm}^{-1}$  sind Adsorbatschwingungen.

Die meisten Vertreter dieser Strukturfamilie sind für ihren hohen Haftfaktor gegenüber CO und  $\text{H}_2\text{O}$  bekannt [185, 186]. Daher wurden bezüglich der Adsorption von CO erste schwingungsspektroskopische Untersuchungen mit HREELS durchgeführt. Die entsprechenden Spektren für Expositionen von 1 bis 50 L CO sind in Abb.4.34 gezeigt. Schon nach 1 L CO sind neue Schwingungsmoden bei  $1030$  und  $1320\text{ cm}^{-1}$  sichtbar. Die Intensitäten dieser Schwingungen nehmen sehr stark mit der Menge an dosiertem CO zu und sind bei 50 L gesättigt. Für hohe Dosierungen ist zu erkennen, dass es sich bei der Schwingung bei  $1320\text{ cm}^{-1}$  um eine Doppelmode handelt. Die Mode der CO-Streckschwingung bei ca.  $2100\text{ cm}^{-1}$  konnte nicht identifiziert wer-

den. Eine Adsorption von anderen Molekülen wie zum Beispiel  $\text{CH}_x$  kann jedoch ausgeschlossen werden, da der Adsorptionsprozess mit einem Massenspektrometer überwacht und ein Vergleichsexperiment auf der freien  $\text{Pt}(001)$ -Oberfläche gemacht wurde, welches die bekannten CO-Schwingungen zeigte.

Für die höchste Dosierung von 50 L tritt noch eine zusätzliche Mode bei  $880\text{ cm}^{-1}$  auf. Diese muss nicht zwangsläufig von CO kommen, da sich über diesen langen Zeitraum der Adsorption auch andere Moleküle über die Zeit aus dem Restgas ablagern können, wie z. B. NO oder  $\text{H}_2\text{O}$ .

Der genaue Intensitätsverlauf der zwei CO-Moden bei  $1030$  und  $1320\text{ cm}^{-1}$  auf  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$  ist in Abb.4.35 dargestellt. Zusätzlich zu diesen beiden CO-Moden tritt ein Feature in der rechten Flanke des ersten  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$ -Energieverlustes bei  $300\text{ cm}^{-1}$  auf. Dieser schiebt mit steigender CO-Dosierung zu höheren Frequenzen bis auf  $330\text{ cm}^{-1}$  bei 50 L und hat seinen Ursprung somit auch in der Adsorption von CO.

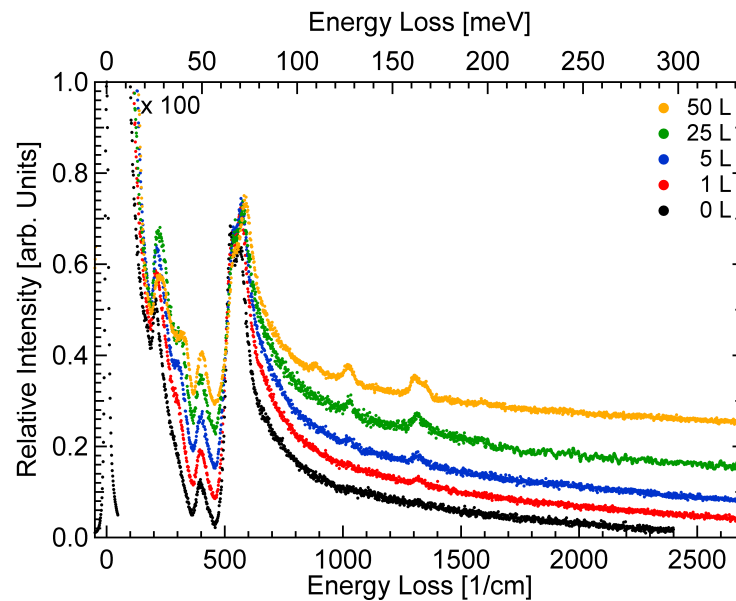


Abbildung 4.34: HREEL-Messungen an einem  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$ -Einkristall nach CO-Dosierung. Schon für kleine Mengen CO von 1 L sind zusätzliche Verluste bei ca.  $1050$  und  $1350\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, welche bei 50 L gesättigt sind. Die Spektren sind für eine bessere Vergleichbarkeit mit einem Offset gegeneinander verschoben.

Abb.4.34 zeigt die Intensitätszunahme der CO-Schwingungen in Abhängigkeit von der Dosierung. Diese Intensität ist proportional zur Menge an CO auf der Oberfläche. Wie zu sehen ist, lassen sich bereits bei 1 L deutliche Signale nachweisen. Diese steigen mit weiterer Dosierung an und erreichen nach ca. 50 L eine Sättigung. Dies bestätigt, dass die  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$ -Oberfläche sehr reaktiv gegenüber CO ist und einen sehr hohen Haftfaktor von ca. 0,05 bis 0,1 für dieses Molekül hat.

Die Adsorption von CO hat ebenso Einfluss auf die  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$ -Moden. Die erste Mode bei  $217\text{ cm}^{-1}$  nimmt geringfügig an Intensität ab und verschiebt um ca.  $10\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Frequenzen mit steigender CO-Bedeckung. Zudem spaltet sich

diese Mode auf, bzw. eine neue Mode verursacht durch das CO tritt auf. Die zweite Mode bei  $400\text{ cm}^{-1}$  ist stabil gegenüber CO-Adsorption und weist keinerlei Änderungen auf. Bei den Moden bei  $530$  und  $568\text{ cm}^{-1}$  kommt es zu einer Verschiebung um bis zu  $20\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Energien mit steigender CO-Bedeckung. Die Intensität der vorderen Mode bei  $530\text{ cm}^{-1}$  nimmt stark ab, während die Intensität der hinteren Mode konstant bleibt. Die Verschiebungen der Moden sowie die Intensitätsabnahme könnten auf eine Erhöhung von freien Ladungsträgern im oberflächennahen Bereich deuten. Jedoch bleibt der exponentielle Abfall der dritten Mode während der CO-Adsorption praktisch unverändert, was zeigt, dass die Adsorption keinen Einfluss auf die Elektron-Phonon-Wechselwirkung besitzt. Daher kann davon ausgegangen werden, dass diese Elektron-Phonon-Wechselwirkung keine Besonderheit der  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$  (001)-Oberfläche ist, sondern dem Volumen entspringt und eine Eigenschaft des intrinsischen  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$  ist.

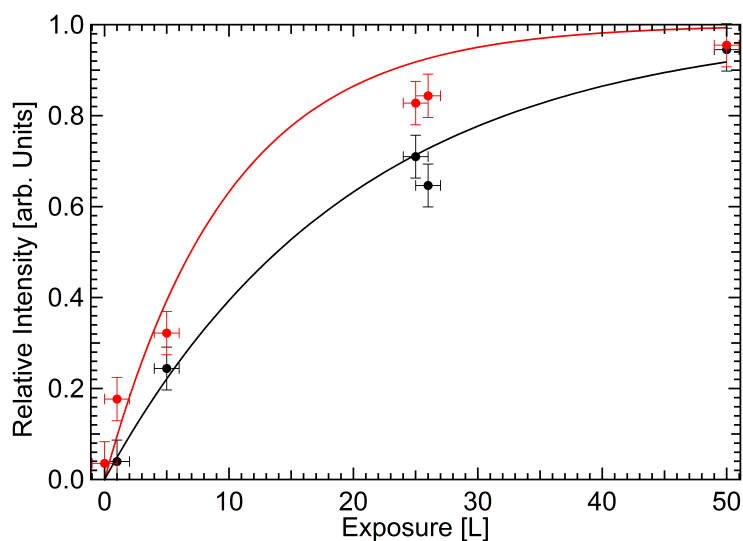


Abbildung 4.35: Normierte Intensität der Schwingungen von CO bei  $1030$  (schwarze Punkte) und  $1320\text{ cm}^{-1}$  (rote Punkte) auf  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$  (001) für verschiedene Dosierungen. Die Kurven stellen eine Anpassung mit einem Haftfaktor von  $0,05$  (schwarze Linie) und  $0,1$  (rote Linie) dar.

Die HREELS-Messungen an den hier gezeigten Vertretern der Ruddlesden-Popper-Serie für  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$  zeigen, dass grundlegende Fragen wie die Elektron-Phonon-Wechselwirkung von z. B. Supraleitern untersucht werden können. Hierzu wurden jedoch erst die Grundsteine gelegt und ausführlichere Untersuchungen sowie zusätzliche theoretische Betrachtungen und Rechnungen sind nötig, vor allem für den Vergleich mit einem  $\text{SrRuO}_3$ -Einkristall. Zudem konnte gezeigt werden, dass CO auf den (001)-Oberflächen der Strontiumruthenate adsorbiert und es konnten CO-Schwingungsmoden identifiziert werden. Die Bindungsstrukturen und Zustände von CO auf diesen Oberflächen konnten jedoch nicht aufgeklärt werden. Mit Dichtefunktionaltheorie (DFT<sup>2</sup>) gestützten STM-Untersuchungen wurde gezeigt, dass adsor-

<sup>2</sup>Density Functional Theory, (engl.)

biertes CO ein Ru-COO Carboxylat bildet, indem das Kohlenstoff in der obersten Lage der Oberfläche eingebaut wird [185]. Die mit Hilfe der DFT Rechnungen ermittelte Schwingungsfrequenz für diese spezielle Bindung von  $968\text{ cm}^{-1}$  stimmt jedoch nicht mit den hier gefundenen Frequenzen überein. Daher sollten auch hier noch weiterführende Experimente, wie z. B. mit Isotopenaustausch unternommen werden, um die Bindung von CO auf den (001)-Oberflächen der Strontiumruthenate aufzuklären.



## 5 Zusammenfassung

Die Gitterschwingungen kristalliner Festkörper sind ein Schlüsselement um Phänomene wie z. B. die Phasenübergänge in Ferroelektrika und Multiferroika oder die Elektron-Phonon-Wechselwirkung in Supraleitern zu verstehen. In (ultra-) dünnen Schichten können die Eigenschaften z. B. durch die auftretenden Spannungen stark von denen des Volumens abweichen.

In der vorliegenden Arbeit wurde die oberflächennahe Gitterdynamik von den Perowskit-Einkristallen  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  und Vertretern der Ruddlesden-Popper-Serie von  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$  sowie von ultradünnen  $\text{BaTiO}_3$ -Schichten mit der Methode der inelastischen Elektronenstreuung HREELS untersucht. Dabei konnte erstmalig quantitativ gezeigt werden, wie sich die vibronischen Eigenschaften von dünnen Perowskit-Schichten dicken- und substratabhängig ändern. Um die Schwingungsspektren der komplexen Perowskite und deren Änderungen zu verstehen, wurden zunächst die Phononen des einfacheren Oxids NiO dickenabhängig auf Ag(001) untersucht.

Die mittels MBE auf Ag(001) präparierten NiO-Schichten zeigen im LEED-Experiment drei unterschiedliche Dickenbereiche der atomaren Struktur, wie es auch schon aus vorherigen Untersuchungen bekannt ist [193, 194]. So zeigt sich ein pseudomorphes Wachstum für NiO-Schichten kleiner als 5 ML mit einem um ca. 2% lateral gestauchten Gitter. Für dickere Schichten von 5 bis 15 ML setzt eine Relaxation über Mosaikbildung ein. Ab einer Dicke von 15 ML liegen die NiO-Schichten vollständig relaxiert, mit ihren eigenen Gitterparameter, vor. Im HREELS zeigen die NiO-Schichten das für binäre Oxide charakteristische Oberflächenphonon-Polariton (FK-Phonon), bei dem es sich um eine Schwingung der Sauerstoffionen gegen die Metallionen handelt. Das Oberflächenphonon-Polariton ist die makroskopische dielektrische Antwort des Schichtsystems NiO/Ag(001). Daher kann diese Mode auch mit Hilfe der dielektrischen Theorie beschrieben werden [146, 150]. Für relaxierte Oxidfilme stimmt diese Theorie unter Annahme der Phononeneigenschaften des NiO-Festkörpers sehr gut mit dem Experiment überein, so auch für die dicken NiO-Schichten größer 15 ML [199]. Dies zeigt, dass eine unverspannte NiO-Schicht im oberflächennahen Bereich gut durch die Volumenphononen beschrieben werden kann. Für dünnere Schichten kommt es zu einer kontinuierlichen Rotverschiebung der FK-Mode mit kleiner werdender Schichtdicke. Diese Verschiebung liegt für Schichten im Dickenbereich 5 bis 15 ML unter  $35 \text{ cm}^{-1}$ . Für die vollständig verspannten Schichten mit Dicken kleiner als 5 ML nimmt die Verschiebung bis auf ca.  $115 \text{ cm}^{-1}$  zu.

Für diese drei unterschiedlichen Bereiche konnte gezeigt werden, dass ein linearer Zusammenhang zwischen Phononen-Frequenzverschiebung und Verspannung, wie sie mit der Biegebalkenmethode von Dhaka et al. [193, 194] bestimmt wurde, besteht. Dieser Zusammenhang wurde damit in der vorliegenden Arbeit erstmals experimentell für ein verspanntes Schichtsystem bestimmt.

Für die Perowskite zeigen sich drei FK-Phononen, welche als Oberflächenmoden der drei IR-aktiven Phononen, der Slater-, Last- und Axe-Mode, identifiziert wurden [68–70]. Das HREEL-Spektrum dieser Perowskit-Einkristalle konnte ebenfalls vollständig mit Hilfe der dielektrischen Theorie und der Volumenparameter beschrieben bzw. berechnet werden. Dies zeigt, dass sich die Phononen des oberflächennahen Bereich der Perowskite wie die Volumenphononen verhalten. Am Beispiel von  $\text{SrTiO}_3$  wurde gezeigt, dass aus dem HREEL-Spektrum eines Perowskites dessen vollständige, komplexe dielektrische Funktion berechnet werden kann. Das bedeutet, dass HREELS die Messung der dielektrische Funktion solcher komplexen Systeme dickenabhängig bis in den atomaren Bereich erlaubt.

Durch die Verwendung von unterschiedlich hoch dotierten  $\text{SrTiO}_3$ -Einkristallen konnten die Auswirkungen der Dotierung auf das HREEL-Spektrum untersucht werden. Dabei wurde ein Abfall der Intensität der FK-Moden mit zunehmender Dotierung gefunden. Dies ergibt eine schnelle und einfache Möglichkeit der Bestimmung der Dotierungskonzentration mittels HREELS. Neben dieser Veränderung der FK-Moden treten zusätzliche breite Verluste im Spektrum auf. Durch die Charakterisierung dieser Verluste bei verschiedenen Temperaturen konnten diese als Plasmon und Polaron identifiziert werden. Eine genauere Auswertung der Plasmonenfrequenz ergab dabei eine effektive Masse der freien Ladungsträger im  $\text{SrTiO}_3$  von  $16 \pm 1 m_e$ . Dieser Wert liegt in guter Übereinstimmung mit der theoretischen Vorhersage der effektiven Masse und Hall-Messungen am  $\text{SrTiO}_3$  [231, 232].

Für  $\text{BaTiO}_3$ -Schichten auf Pt(001) und Au(001) zeigen sich identische Frequenzverschiebungen für die FK-Moden zu höheren Energien mit dünner werdender Schichtdicke. Die Verschiebungen für die beiden Substrate sind jedoch mit einem Offset gegeneinander versetzt. Die dickenabhängigen Frequenzverschiebungen konnten mit Hilfe der dielektrischen Theorie auf die Wechselwirkung der Schichten mit dem Metallsubstrat und der Ausbildung von stehenden Wellen in den ultradünnen Schichten zurückgeführt werden. Der Offset in der Frequenzverschiebung zwischen den dünnen Schichten auf Pt(001) und Au(001) resultiert aus den unterschiedlichen Spannungen in den Schichten für Pt(001) und Au(001). Durch das pseudomorphe Wachstum des  $\text{BaTiO}_3$  mit einer Gitterfehlانpassung von ca. -1,85 % für Pt(001) und ca. +2,15 % für Au(001) werden unterschiedliche Spannungen in den Schichten hervorgerufen. Diese Spannungen wurden quantitativ mit der Kristall-Biegetechnik bestimmt [248, 260]. Hier wurde eine positive Zugspannungen für 1,6 % expandiertes  $\text{BaTiO}_3$  auf Fe(001) und eine negative Zugspannungen für komprimiertes  $\text{BaTiO}_3$  auf Pt(001) gefunden. Erste Rechnungen der Phononenverschiebung in Abhängigkeit der lateralen Verspannung von  $\text{BaTiO}_3$  zeigen ebenfalls starke Verschiebungen der zweiten und dritten Mode, welche einen Offset in den Frequenzen zwischen Pt(001) und Au(001) erklären [256].

Für dünne  $\text{BaTiO}_3$ -Schichten auf Pt(001) und Pt(111) wurde ein Phasenübergang zu einer hexagonalen  $\text{BaTiO}_3$ -Struktur bei ca. 1150 K gefunden. Hexagonales  $\text{BaTiO}_3$  ist normalerweise erst bei Temperaturen über 1730 K stabil [43]. Für dünne Schichten auf Pt(001) und Pt(111) werden offenbar kleine hexagonale  $\text{BaTiO}_3$ -Inseln durch das (quasi-) hexagonale Substrat und eventuell zusätzlich durch Sauerstoff-Fehlstellen schon bei 1150 K stabilisiert und anschließend beim Abkühlen auf Raumtemperatur aufrecht erhalten.



---

Für  $\text{BaTiO}_3$  auf  $\text{Pt}(111)$  wurde weiterhin die neu entdeckte quasikristalline Wiederbenetzungsstruktur und ihr  $3^2.4.3.4$ -Approximant untersucht [44]. Diese beiden zweidimensionalen Wiederbenetzungsstrukturen besitzen sehr ähnliche Schwingungsspektren mit charakteristischen Energieverlusten bei 70, 350 und  $580 \text{ cm}^{-1}$ . Zudem liegen diese Moden sehr nahe an denen des hexagonalen  $\text{BaTiO}_3$ , besitzen aber nicht das charakteristische Doppelfeature bei  $700 \text{ cm}^{-1}$ . Da inzwischen, auch durch eigene Beiträge innerhalb dieser Arbeit, eine Aufklärung der atomaren Struktur des  $3^2.4.3.4$ -Approximanten gelang [45, 46], eröffnet dies die Möglichkeit eines tieferen Verständnisses dieser besonderen Wiederbenetzungsstrukturen.

Abschließend wurden innerhalb dieser Arbeit erste Untersuchungen an verschiedenen Vertretern der Ruddlesden-Popper-Serie von Strontiumruthenat gemacht. Hier lag das Hauptinteresse in einer Schwingungscharakteristik unter Berücksichtigung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Für diese Systeme zeigen sich starke Abweichungen zu den vorher untersuchten Perowskiten. Zum einen war die Intensität der FK-Moden ca. 20-fach kleiner, was auf den metallischen Charakter dieser Systeme zurück zu führen ist. Zum anderen zeigt sich eine Aufspaltung der dritten FK-Mode für  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$ , welche eventuell mit der SrO-Zwischenschicht in diesen geschichteten Strukturen einhergeht. Weiterhin besitzen die Schwingungsmoden der Schichtsysteme  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$  und  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  im Gegensatz zum  $\text{SrRuO}_3$  stark asymmetrische Linienformen. Diese konnten mit Fano-Resonanzen, welche eine Wechselwirkung zwischen einem diskreten Phonon mit einem Kontinuum an Zuständen für die Elektron-Loch-Paar Erzeugung beschreibt, angepasst werden [287, 288]. Für andere dieser Schichtsysteme wurden diese asymmetrischen Linienformen bereits gefunden und als Fano-Resonanzen erklärt [284, 289, 291, 292]. Mit der dielektrischen Theorie wurde gezeigt, dass eine dielektrische Funktion bestehend aus diskreten phononischen Anregungen und einer extrem breiten MIR-Anregung solche Fano-artigen Linienformen der Phononen hervorruft. Dies zeigt, dass es mit dem HREELS möglich ist, grundlegende Fragen wie der Elektron-Phonon-Wechselwirkung auch z. B. von Supraleitern zu untersuchen. Hierzu wurden im Rahmen dieser Arbeit die Grundsteine gelegt.



## 6 Anhang

### 6.1 Auflösung des HREEL-Spektrometers

Für die Berechnung der HREEL-Spektren muss zunächst die Energieverlustwahrscheinlichkeit  $P_{cl}(\omega)$  wie in Kapitel 2.4.1 beschrieben berechnet werden. Diese besteht aus zwei Teilen, der Oberflächenverlustfunktion  $Im\left(\frac{-1}{\xi(\vec{q}_{\parallel}, \omega)+1}\right)$  und einem kinematischen Anteil, der proportional zu  $\frac{1}{\omega}$  ist und in erster Näherung als dieses angenommen werden kann [293].

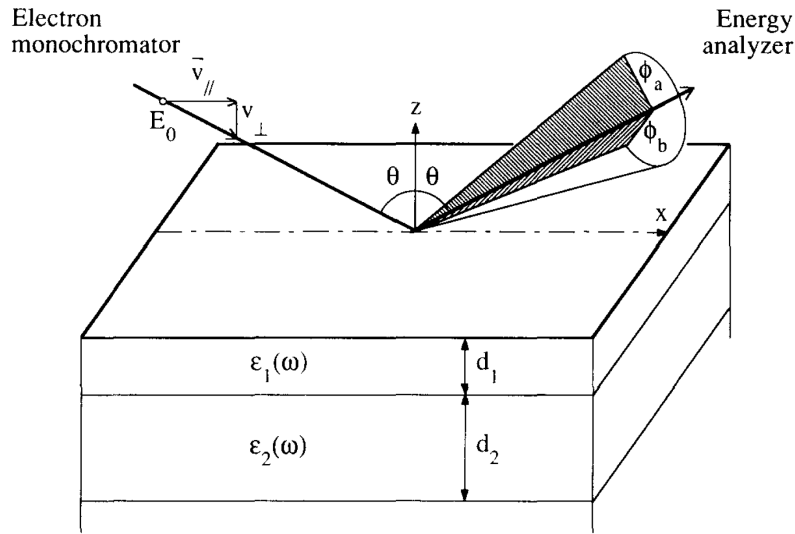


Abbildung 6.1: Prinzip des HREELS in spekularer Geometrie aus [224]. Ein monoenergetische Elektronenstrahl mit Energie  $E_0$  wechselwirkt mit dem Coulomb-Feld der Probe und die Elektronen verlieren Energie und Impuls an langwellige Ionenschwingungen. Alle Elektronen, welche in den Akzeptanzwinkeln des Analysators  $\phi_a$  und  $\phi_b$  fallen, werden eingesammelt. Diese Winkel geben den Integrationsbereich des Spektrometers  $\Delta q_{\parallel}$  an.

Soll jedoch die Intensität der Energieverluste richtig berechnet und vor allem die schichtdickenabhängige Frequenzverschiebung und Intensitätsabnahme der FK-Moden berechnet werden, so muss die vollständige Formel zur Berechnung verwendet werden. Hierfür werden die Akzeptanzwinkel des Analysators  $\phi_a$  und  $\phi_b$  benötigt, aus welchen der Integrationsbereich des Spektrometers  $\Delta q_{\parallel}$  berechnet werden kann:

$$\Delta q_{x,y} = \frac{\sqrt{2 m_e E_0}}{\hbar} \cos\theta \phi_{a,b}. \quad (6.1)$$

Daher wurde die Intensität der elastisch gestreuten Elektronen in Abhängigkeit des Analysatorwinkels  $\phi$  für zwei verschiedene Sets aus Passenergien gemessen. Diese Messungen sind in Abb.6.2 gezeigt. Wie erwartet ist die Winkelauflösung für das Set mit größeren Passenergien schlechter, das heißt der Integrationsbereich des Spektrometers größer. Aus den Anpassungen von Normalverteilungen an die Messpunkte erhält man Akzeptanzwinkel von  $3,0^\circ$  und  $3,5^\circ$  für Spannungen am Vormonochromator, Hauptmonochromator und Analysator von  $1,5\text{ V} / 0,5\text{ V} / 0,5\text{ V}$  bzw.  $1,5\text{ V} / 0,6\text{ V} / 0,6\text{ V}$ , was Passenergien von  $0,27\text{ eV}$  bzw.  $0,33\text{ eV}$  entspricht.

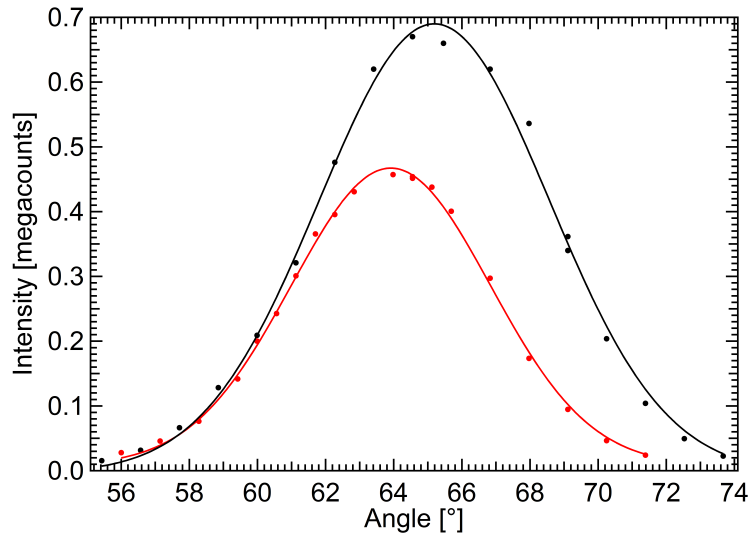


Abbildung 6.2: Intensität der elastisch gestreuten Elektronen (elastischer Peak) für verschiedene Streuwinkel  $\phi$ . Die Messungen fanden an einen mit  $0,05\%$  Nb dotierten  $\text{SrTiO}_3$ -Einkristall, mit zwei verschiedenen Sets an Passenergien, statt. Für die niedrigere Passenergie von  $0,27\text{ eV}$  ( $1,5\text{ V} / 0,5\text{ V} / 0,5\text{ V}$ ) betrug die Energieauflösung  $17\text{ cm}^{-1}$  ( $2\text{ meV}$ ), für die höheren Passenergie von  $0,33\text{ eV}$  ( $1,5\text{ V} / 0,6\text{ V} / 0,6\text{ V}$ ) hingegen  $21\text{ cm}^{-1}$  ( $2,5\text{ meV}$ ).

Für das in dieser Arbeit verwendete Spektrometer wird ein kreisförmiger Akzeptanzbereich mit  $\phi_a = \phi_b$  angenommen. Mit den innerhalb dieser Arbeit vorwiegend verwendeten Parametern von  $E_0 = 4\text{ eV}$  und  $\theta = 60^\circ$  ergeben sich Integrationsbereiche von  $\Delta q_{x,y} = 0,0268$  bzw.  $0,0313\text{ \AA}^{-1}$ .

## 6.2 Dotiertes SrTiO<sub>3</sub> und BaTiO<sub>3</sub>

Wie vorher beschrieben, ist es möglich HREEL-Spektren mit Hilfe der Dielektrischen Theorie zu berechnen, bzw. zu fiten. Mit den erhaltenen Phononenparametern können dann weitere Eigenschaften der Probe wie z. B. die Reflektivität berechnet werden. Abb.6.3 zeigt die Reflektivitätsmessungen für SrTiO<sub>3</sub> mit verschiedenen hohen Konzentrationen an Sauerstoff-Leerstellen von Crandles at al. [220]. Zusätzlich ist hier das aus dem Fit einer HREELS-Messung berechnete Reflektivitätsspektrum (rot) eingezeichnet.

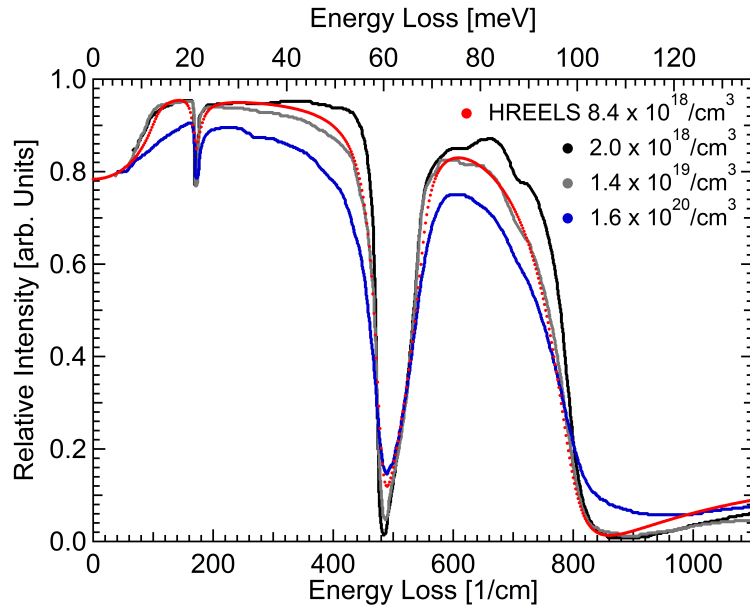


Abbildung 6.3: Reflektivitätsmessungen für SrTiO<sub>3</sub> mit verschiedenen hohen Konzentrationen an Sauerstoff-Leerstellen, gemessen unter senkrechten Einfall bei 300 K, aus [220]. Die aus der HREELS-Messung extrahierte Reflektivität für einen mit 0,05 % Nb dotierten SrTiO<sub>3</sub>-Einkristall (rot) stimmt sehr gut mit den Reflektivitätsmessungen überein.

Es findet sich eine sehr gute Übereinstimmung der aus der HREELS-Messung extrahierten Daten eines 0,05 % ( $8,4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) Nb dotierten SrTiO<sub>3</sub>-Einkristall mit den Literaturdaten für Sauerstoff-Fehlstellenkonzentrationen von  $1,4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

Wie aus den Reflektivitätsdaten zu erkennen ist, steigen die Dämpfungen der Phononen durch die Abschirmung des Dipolfeldes durch die freien Ladungsträger bei steigender Dotierung. Hieraus resultiert eine Verringerung der Intensität der FK-Moden im HREEL-Spektrum. Trägt man die Intensität der aus den Reflektivitätsdaten berechneten Energieverluste gegen die Dotierungskonzentration auf, so erhält man den in Abb.6.4 gezeigten Verlauf für die zweite und dritte FK-Mode. Beide zeigen einen abfallenden Verlauf, auf den die ermittelten Intensitäten aus den gemessenen Spektren sehr gut passen. Dies stellt eine einfache und schnelle Überprüfung der Dotierungskonzentration dar.

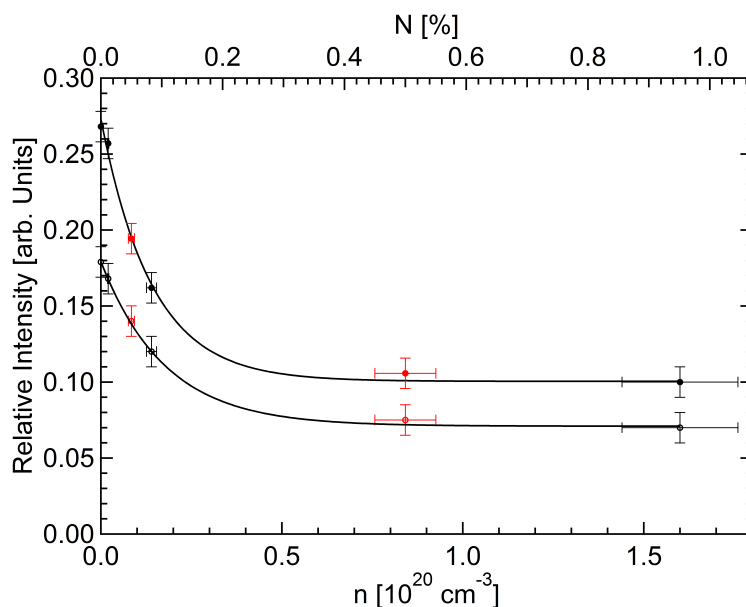


Abbildung 6.4: Relative Intensität des zweiten (offene Symbole) und dritten (volle Symbole) FK-Phonons für die aus den Reflektivitätsmessungen errechneten Spektren (schwarz) und der HREELS-Messungen (rot) für verschiedene Dotierungskonzentrationen. Die schwarzen Linien dienen der Orientierung.

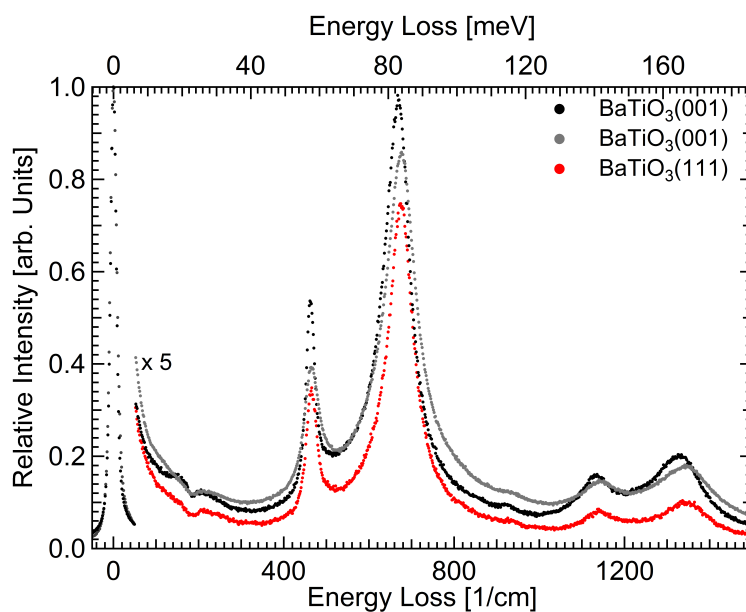


Abbildung 6.5: Vergleich der HREELS-Messungen von zwei verschieden hoch dotierten BaTiO<sub>3</sub> (001) orientierten Einkristallen (schwarz und grau) aus Abb.4.14 mit einem (111) orientierten Einkristall.

Messungen an unterschiedlich orientierten BaTiO<sub>3</sub>-Kristallen zeigen, dass die Oberflächenverlustfunktion und somit auch die dielektrische Funktion nahezu unabhängig von der Orientierung sind. Dies ist in Abb.6.5 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die HREEL-Spektren von (001)- und (111)-Orientierung bis auf kleine Abweichungen in der Dotierung gleich sind.

### 6.3 Temperaturabhängige HREELS-Messungen an BaTiO<sub>3</sub>

Wie für den BaTiO<sub>3</sub>-Einkristall wurden auch für die dünnen BaTiO<sub>3</sub>-Schichten auf Pt(001) und Au(001) temperaturabhängige HREELS-Messungen durchgeführt. Eine dieser Messreihen ist beispielhaft in Abb.6.6 gezeigt. Wie für den Einkristall auch, sind die Änderungen nur sehr gering. Durch das Heizen zu höheren Temperaturen wird das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verschlechtert und der Untergrund nimmt zu.

Ein Phasenübergang von der tetragonalen in die kubische Phase kann auch hier ausgeschlossen werden. Dieser Befund wird bestätigt durch die Stabilisation der Domänenstruktur der tetragonalen Phase nahe der Oberfläche durch das Vakuum [240] und die verspannungsabhängige Verschiebung des Phasenübergangs zu höheren Temperaturen [261]. Die Erhöhung der Phasenübergangstemperatur wurde bereits in Experimenten an dünnen BaTiO<sub>3</sub>-Schichten auf DyScO<sub>3</sub> und GdScO<sub>3</sub> [294] bestätigt. Für BaTiO<sub>3</sub>-Schichten auf Pt(001) mit -1,85% Verspannung sollte die Übergangstemperatur zu 1000 K verschoben sein [261].

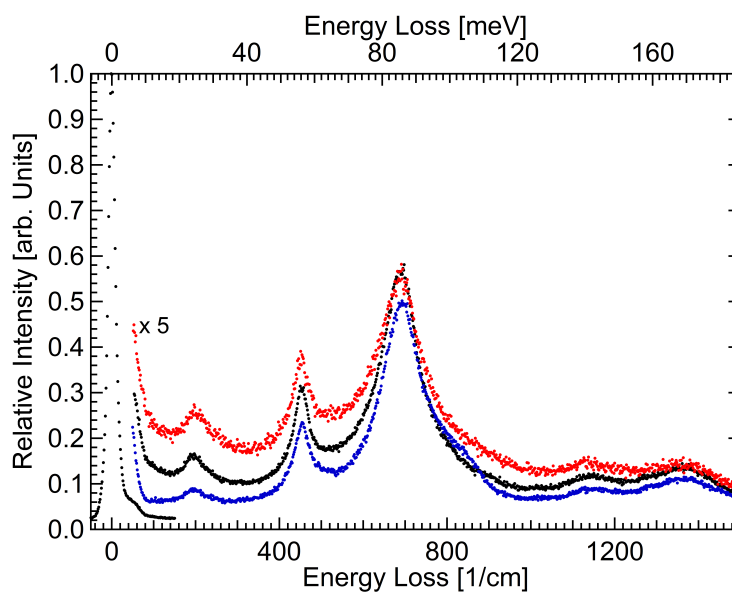


Abbildung 6.6: HREELS-Messungen an einer 4,0 nm dicken Schicht BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(001) gemessen bei 100 K (blau), 300 K (schwarz) und 420 K (rot).

Beim Kühlen auf 100 K werden die Strukturen schärfer und der Untergrund geringer. Eine Schulter auf der rechten Seite der zweiten Mode, wie sie bei tiefen Temperaturen beim BaTiO<sub>3</sub>- und SrTiO<sub>3</sub>-Einkristall beobachtet wurde, tritt hier nicht auf. Dafür wird die Grenzflächenmode bei 860,cm<sup>-1</sup> in der rechten Seite der dritten Mode besser sichtbar.



## 6.4 Oberflächenverlustfunktion von $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$ mit Variation der elektronischen Eigenschaften

Wie in Kapitel 4.4 beschrieben ist, besitzen die Strontiumruthenate freie Ladungsträger, die sich über einen Drude-Term und einen MIR-Peak beschreiben lassen und einen enormen Einfluss auf das Phononenspektrum haben. Zusätzlich geben die bisherigen Parameter aus der Literatur für beide Feature die HREEL-Spektren nur schlecht wieder, wie in Abb.4.32 zu sehen ist. Daher wurden verschiedene Variationen der Parameter für beide Terme vorgenommen, um den theoretischen Einfluss auf das Phononenspektrum zu untersuchen. Dabei wurden die Spektren der Einfachheit halber nicht mit einem elastischen Peak und einer Temperaturfunktion gefaltet.

In Abb.6.7 ist die Oberflächenverlustfunktion für  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$  mit den Parametern aus [110] gezeigt. Dabei wurden der Drude-Term und der MIR-Peak unabhängig voneinander aus bzw. ein geschaltet.

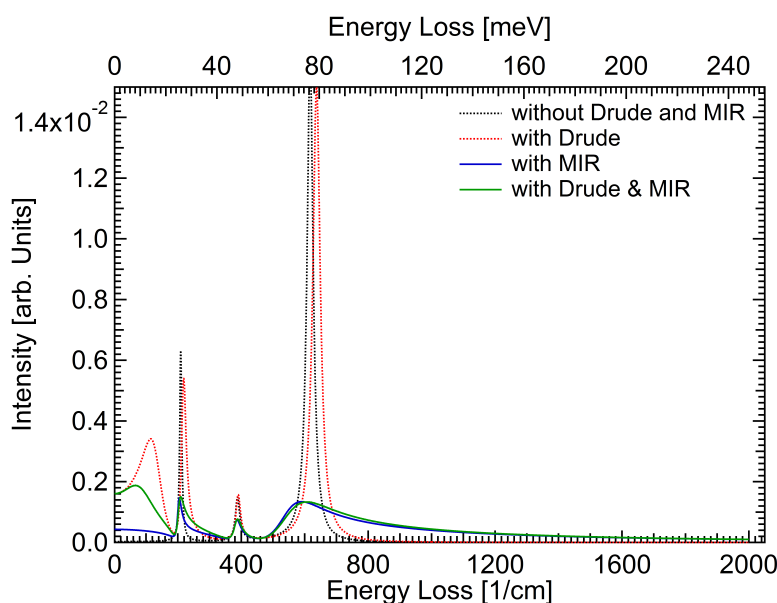


Abbildung 6.7: Oberflächenverlustfunktion für  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$  berechnet mit den Parametern aus [110]. Ohne den Drude-Term und ohne den MIR-Peak (schwarz), ohne den Drude-Term aber mit dem MIR-Peak (blau), Mit Drude-Term aber ohne den MIR-Peak (rot), mit dem Drude-Term und mit dem MIR-Peak (grün).

Ohne den MIR-Peak (schwarz, rot) sind die Verluste wesentlich stärker als es bei den isolierenden Perowskiten der Fall ist. Zusätzlich sorgt der MIR-Peak für die asymmetrische hochenergetische Flanke in den Moden und für eine Verschiebung aller Moden zu höheren Energien. Der Drude-Term (rot, grün) führt ebenfalls zu einer Verschiebung zu höheren Energien, hat jedoch einen wesentlich kleineren Einfluss auf die Intensität der Moden. Zusätzlich sorgt dieser Term für einen Peak (rot, grün) bei niedrigen Energien, welche das Oberflächenplasmon darstellt, welches jedoch auch durch den MIR-Peak beeinflusst wird.

In Abb.6.8 wurde die Oberflächenverlustfunktion von  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$  mit (durchgezogene) und ohne (gestrichelt) den Drude-Term für zwei verschiedene Frequenzen des MIR-Peaks berechnet.

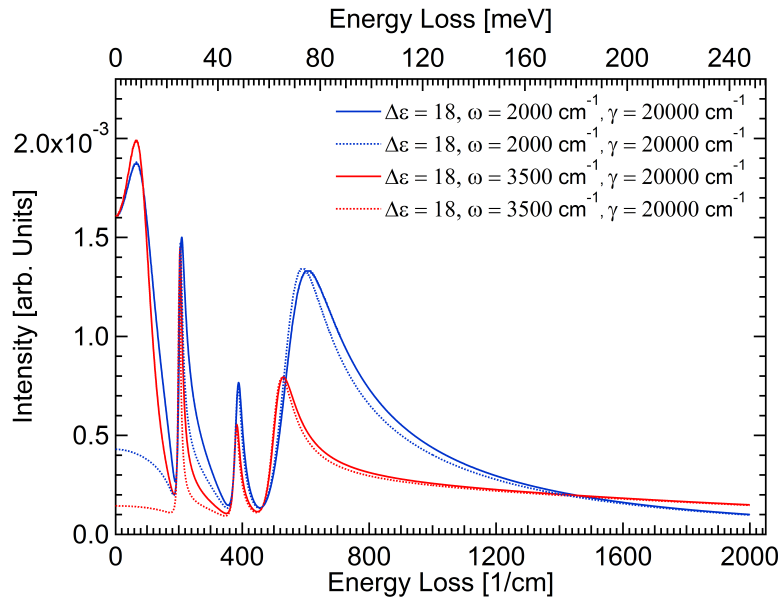


Abbildung 6.8: Oberflächenverlustfunktion für  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$  mit den Phononen-Parametern aus [110] für die zwei verschiedenen Frequenzen  $\omega = 2000$  (blau) und  $3500 \text{ cm}^{-1}$  (rot) des MIR-Peaks mit (durchgezogene) und ohne (gestrichelt) den Drude-Term.

Die Intensität der Verluste nimmt mit steigender Frequenz des MIR-Peaks stark ab. Diese Verringerung der Intensität ist zudem umso größer, je größer die Frequenz des entsprechenden Verlustes ist. Zusätzlich hat die Frequenz des MIR-Peaks einen großen Einfluss auf die Breiten und Asymmetrien der Energieverluste. Ebenfalls zu sehen ist, dass der MIR-Peak zu einer Intensitätserhöhung im vorderen Bereich des Spektrums bei  $0$  bis  $200 \text{ cm}^{-1}$  führt. Die Frequenzverschiebung durch den MIR-Peak ist wesentlich größer, als die durch den Drude-Term verursachten Verschiebung.

Der Einfluss der Oszillatorstärke und der Dämpfung des MIR-Peaks auf das Phononenspektrum wird in Abb.6.9 untersucht. Die Oszillatorstärke des MIR-Peaks hat nur einen geringen Einfluss auf die Intensität der Verluste und nahezu keinen Einfluss auf die Breiten bzw. die Verbreiterungen. Die Dämpfung hat ebenfalls nur einen kleinen Einfluss auf die Intensität der Verluste, aber einen großen Einfluss auf die exponentiellen Verbreiterungen. Je größer die Dämpfung ist, desto intensiver ist diese Verbreiterung

Die Änderungen durch eine Variation der Frequenz  $\omega$  und Dämpfung  $\gamma$  des Drude-Terms bei gleich bleibenden MIR-Peak sind in Abb.6.10 gezeigt. Durch eine Änderung der Plasmonenfrequenz verschiebt sich der Energieverlust, welcher das Oberflächenplasmon widerspiegelt. Zudem ist die Frequenzverschiebung der Verluste umso größer, je größer die Plasmafrequenz ist. Die Dämpfung des Drude-Terms hat keinen Einfluss auf die Frequenzverschiebung der Moden, aber je kleiner die Dämpfung

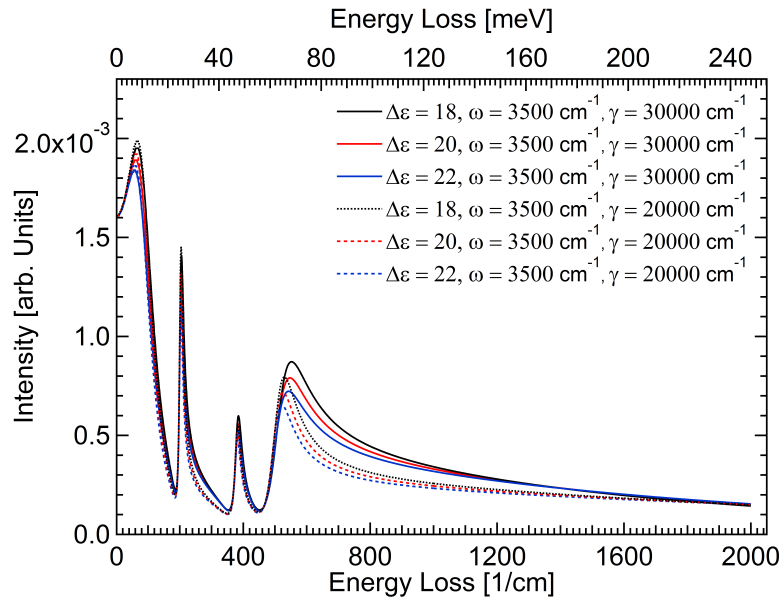


Abbildung 6.9: Oberflächenverlustfunktion für  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$  mit den Phononen-Parametern aus [110] und verschiedenen Parametrisierungen des MIR-Peaks.

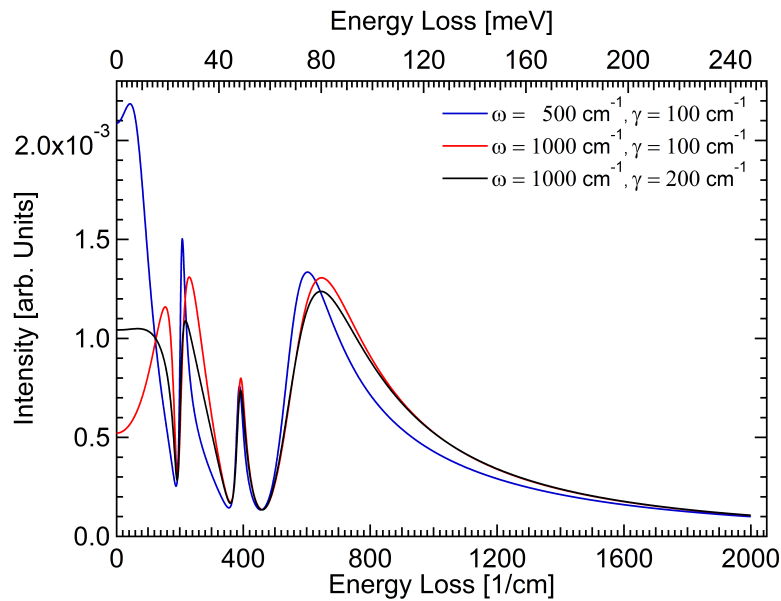


Abbildung 6.10: Oberflächenverlustfunktion für  $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$  mit den Phononen-Parametern aus [110] und verschiedenen Parametrisierungen des Drude-Terms.

ist, desto intensiver sind die Energieverluste. Zusätzlich steigt mit der Dämpfung, in Kombination mit dem MIR-Peak, die Intensität im vorderen Bereich bei 0 bis  $100 \text{ cm}^{-1}$  an.



# Literaturverzeichnis

- [1] **E. P. Gusev**. “Ultrathin Oxide Films for Advanced Gate Dielectrics Applications Current Progress and Future Challenges”. In: *Defects in SiO<sub>2</sub> and Related Dielectrics: Science and Technology*. Hrsg. von **G. Pacchioni, L. Skuja und D. L. Griscom**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2000, S. 557–579. ISBN: 9789401009447. DOI: 10.1007/978-94-010-0944-7\_21.
- [2] **C. H. Ahn, K. M. Rabe und J. M. Triscone**. “Ferroelectricity at the nanoscale: Local polarization in oxide thin films and heterostructures”. In: *Science* **303**.5657 (2004), S. 488–491. DOI: 10.1126/science.1092508.
- [3] **C. G. Granqvist**. “Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review”. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* **91**.17 (2007), S. 1529–1598. DOI: 10.1016/j.solmat.2007.04.031.
- [4] **S. Shaikhutdinov und H.-J. Freund**. “Ultrathin Oxide Films on Metal Supports: Structure-Reactivity Relations”. In: *Annual Review of Physical Chemistry*. Hrsg. von **M. A. Johnson und T. J. Martinez**. Bd. 63. 4139 EL CAMINO WAY, PO BOX 10139, PALO ALTO, CA 94303-0897 USA: ANNUAL REVIEWS, 2012, S. 619–633. ISBN: 9780824310639. DOI: 10.1146/annurev-physchem-032511-143737.
- [5] **Y. Motoyama, H. Matsuzaki und H. Murakami**. “A study of the secondary electron yield gamma of insulator cathodes for plasma display panels”. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* **48**.8 (2001), S. 1568–1574. DOI: 10.1109/16.936562.
- [6] **G. Pacchioni und S. Valeri**, Hrsg. “Oxide Ultrathin Films: Science and Technology”. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. ISBN: 9783527640171.
- [7] **C. Freysoldt, P. Rinke und M. Scheffler**. “Ultrathin oxides: Bulk-oxide-like model surfaces or unique films?” In: *Physical Review Letters* **99**.8 (2007), S. 086101. DOI: 10.1103/PhysRevLett.99.086101.
- [8] **S. Z. Butler et al.** “Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene”. In: *ACS NANO* **7**.4 (2013), S. 2898–2926. DOI: 10.1021/nn400280c.
- [9] **W. J. Huang, R. Sun, J. Tao, L. D. Menard, R. G. Nuzzo und J. M. Zuo**. “Coordination-dependent surface atomic contraction in nanocrystals revealed by coherent diffraction”. In: *Nature Materials* **7**.4 (2008), S. 308–313. DOI: 10.1038/nmat2132.

- [10] **O. Mironets, H. L. Meyerheim, C. Tusche, V. S. Stepanyuk, E. Soyka, P. Zschack, H. Hong, N. Jeutter, R. Felici und J. Kirschner.** “Direct evidence for mesoscopic relaxations in cobalt nanoislands on Cu(001)”. In: *Physical Review Letters* **100.9** (2008), S. 096103. DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.096103.
- [11] **W. Feng, H. L. Meyerheim, K. Mohseni, O. Brovko, V. S. Stepanyuk, N. Jedrecy, R. Felici und J. Kirschner.** “Misfit-Induced Modification of Structure and Magnetism in O/Fe(001) - p(1 x 1)”. In: *Physical Review Letters* **110.23** (2013), S. 235503. DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.235503.
- [12] **J. Mundy, L. Fitting Kourkoutis, M. Warusawithana, D. Schlom und D. Muller.** “Probing Stoichiometry in LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> Interfaces by Aberration-Corrected STEM”. In: *Microscopy and Microanalysis* **17.S2** (2011), S. 1450–1451. DOI: 10.1017/S1431927611008129.
- [13] **L. Qiao, T. C. Droubay, T. Varga, M. E. Bowden, V. Shutthanandan, Z. Zhu, T. C. Kaspar und S. A. Chambers.** “Epitaxial growth, structure, and intermixing at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interface as the film stoichiometry is varied”. In: *Physical Review B* **83.8** (2011), S. 085408. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.085408.
- [14] **A. Kalabukhov, R. Gunnarsson, J. Borjesson, E. Olsson, T. Claeson und D. Winkler.** “Effect of oxygen vacancies in the SrTiO<sub>3</sub> substrate on the electrical properties of the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interface”. In: *Physical Review B* **75.12** (2007), S. 121404. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.121404.
- [15] **W. Siemons, G. Koster, H. Yamamoto, W. A. Harrison, G. Lucovsky, T. H. Geballe, D. H. A. Blank und M. R. Beasley.** “Origin of charge density at LaAlO<sub>3</sub> on SrTiO<sub>3</sub> heterointerfaces: Possibility of intrinsic doping”. In: *Physical Review Letters* **98.19** (2007), S. 196802. DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.196802.
- [16] **A. Ohtomo und H. Y. Hwang.** “A high-mobility electron gas at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterointerface”. In: *Nature* **427.6973** (2004), S. 423–426. DOI: 10.1038/nature02308.
- [17] **F. P. Netzer, F. Allegretti und S. Surnev.** “Low-dimensional oxide nanostructures on metals: Hybrid systems with novel properties”. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena* **28.1** (2010), S. 1–16. DOI: 10.1116/1.3268503.
- [18] **S. Surnev, A. Fortunelli und F. P. Netzer.** “Structure-Property Relationship and Chemical Aspects of Oxide-Metal Hybrid Nanostructures”. In: *Chemical Reviews* **113.6** (2013), S. 4314–4372. DOI: 10.1021/cr300307n.
- [19] **F. P. Netzer.** ““Small and beautiful” - The novel structures and phases of nano-oxides”. In: *Surface Science* **604.5-6** (2010), S. 485–489. DOI: 10.1016/j.susc.2010.01.002.

- [20] **S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl, C. W. Schneider und J. Mannhart.** “Tunable quasi-two-dimensional electron gases in oxide heterostructures”. In: *Science* **313**.5795 (2006), S. 1942–1945. DOI: 10.1126/science.1131091.
- [21] **A. F. Santander-Syro, O. Copie, T. Kondo, F. Fortuna, S. Pailhes, R. Weht, X. G. Qiu, F. Bertran, A. Nicolaou, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fevre, G. Herranz, M. Bibes, N. Reyren, Y. Apertet, P. Lecoeur, A. Barthelemy und M. J. Rozenberg.** “Two-dimensional electron gas with universal subbands at the surface of SrTiO<sub>3</sub>”. In: *Nature* **469**.7329 (2011), S. 189–193. DOI: 10.1038/nature09720.
- [22] **M. Basletic, J.-L. Maurice, C. Carretero, G. Herranz, O. Copie, M. Bibes, E. Jacquet, K. Bouzehouane, S. Fusil und A. Barthelemy.** “Mapping the spatial distribution of charge carriers in LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterostructures”. In: *Nature Materials* **7**.8 (2008), S. 621–625. DOI: 10.1038/nmat2223.
- [23] **M. Takizawa, H. Wadati, K. Tanaka, M. Hashimoto, T. Yoshida, A. Fujimori, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Shibuya, T. Mihara, T. Ohnishi, M. Lippmaa, M. Kawasaki, H. Koinuma, S. Okamoto und A. J. Millis.** “Photoemission from buried interfaces in SrTiO<sub>3</sub>/LaTiO<sub>3</sub> superlattices”. In: *Physical Review Letters* **97**.5 (2006), S. 057601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.057601.
- [24] **A. Ohtomo, D. A. Muller, J. L. Grazul und H. Y. Hwang.** “Artificial charge-modulation in atomic-scale perovskite titanate superlattices”. In: *Nature* **419**.6905 (2002), S. 378–380. DOI: 10.1038/nature00977.
- [25] **S. Okamoto, A. J. Millis und N. A. Spaldin.** “Lattice relaxation in oxide heterostructures: LaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> superlattices”. In: *Physical Review Letters* **97**.5 (2006), S. 056802. DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.056802.
- [26] **P. V. Ong, J. Lee und W. E. Pickett.** “Tunable two-dimensional or three-dimensional electron gases by submonolayer La doping of SrTiO<sub>3</sub>”. In: *Physical Review B* **83**.19 (2011), S. 193106. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.193106.
- [27] **J. Lee und A. A. Demkov.** “Charge origin and localization at the n-type SrTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> interface”. In: *Physical Review B* **78**.19 (2008), S. 193104. DOI: 10.1103/PhysRevB.78.193104.
- [28] **S. Nazir, M. Behtash und K. Yang.** “Enhancing interfacial conductivity and spatial charge confinement of LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterostructures via strain engineering”. In: *Applied Physics Letters* **105**.14 (2014), S. 141602. DOI: 10.1063/1.4897626.
- [29] **S. Nazir, M. Behtash und K. Yang.** “Towards enhancing two-dimensional electron gas quantum confinement effects in perovskite oxide heterostructures”. In: *Journal of Applied Physics* **117**.11 (2015), S. 115305. DOI: 10.1063/1.4915950.

- [30] **R. Pentcheva und W. E. Pickett.** “Charge localization or itineracy at  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  interfaces: Hole polarons, oxygen vacancies, and mobile electrons”. In: *Physical Review B* **74.3** (2006), S. 035112. DOI: 10.1103/PhysRevB.74.035112.
- [31] **N. Reyren, S. Thiel, A. D. Caviglia, L. F. Kourkoutis, G. Hammerl, C. Richter, C. W. Schneider, T. Kopp, A.-S. Rüetschi, D. Jaccard, M. Gabay, D. A. Muller, J. M. Triscone und J. Mannhart.** “Superconducting Interfaces Between Insulating Oxides”. In: *Science* **317**.5842 (2007), S. 1196–1199. DOI: 10.1126/science.1146006.
- [32] **R. S. Becker, J. A. Golovchenko und B. S. Swartzentruber.** “Electron Interferometry at Crystal-Surfaces”. In: *Physical Review Letters* **55.9** (1985), S. 987–990. DOI: 10.1103/PhysRevLett.55.987.
- [33] **A. Callaghan, C. W. Moeller und R. Ward.** “Magnetic Interactions in Ternary Ruthenium Oxides”. In: *Inorganic Chemistry* **5.9** (1966), S. 1572+. DOI: 10.1021/ic50043a023.
- [34] **C. Israel, M. J. Calderon und N. D. Mathur.** “The current spin on manganites”. In: *Materials Today* **10.10** (2007), S. 24–32. DOI: 10.1016/S1369-7021(07)70242-0.
- [35] **M. E. Lines und A. M. Glass.** “Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials”. Oxford Classic Texts in the Physical Sciences. Oxford: Oxford University Press, 2001. ISBN: 9780198507789. DOI: 10.1093/acprof:oso/9780198507789.001.0001.
- [36] **J. F. Schooley, W. R. Hosler und M. L. Cohen.** “Superconductivity in Semiconducting  $\text{SrTiO}_3$ ”. In: *Physical Review Letters* **12.17** (1964), S. 474+. DOI: 10.1103/PhysRevLett.12.474.
- [37] **B. Raveau, A. Maignan, C. Martin und M. Hervieu.** “Colossal magnetoresistance manganite perovskites: Relations between crystal chemistry and properties”. In: *Chemistry of Materials* **10.10** (1998), S. 2641–2652. DOI: 10.1021/cm9801791.
- [38] **R. Ramesh und N. A. Spaldin.** “Multiferroics: progress and prospects in thin films”. In: *Nature Materials* **6.1** (2007), S. 21–29. DOI: 10.1038/nmat1805.
- [39] **G. Catalan und J. F. Scott.** “Physics and Applications of Bismuth Ferrite”. In: *Advanced Materials* **21.24** (2009), S. 2463–2485. DOI: 10.1002/adma.200802849.
- [40] **H.-U. Habermeier.** “Thin films of perovskite-type complex oxides”. In: *Materials Today* **10.10** (2007), S. 34–43. DOI: 10.1016/S1369-7021(07)70243-2.
- [41] **S. Förster, M. Huth, K.-M. Schindler und W. Widdra.** “Epitaxial  $\text{BaTiO}_3(100)$  films on  $\text{Pt}(100)$ : A LEED, STM, and XPS study”. In: *The Journal of Chemical Physics* **135.10** (2011), S. 104701. DOI: 10.1063/1.3633703.



- [42] **S. Förster und W. Widdra.** “Growth, structure, and thermal stability of epitaxial BaTiO<sub>3</sub> films on Pt(111)”. In: *Surface Science* **604.23** (2010), S. 2163–2169. DOI: 10.1016/j.susc.2010.09.009.
- [43] **K. W. Kirby und B. A. Wechsler.** “Phase relations in the Barium Titanate – Titanium Oxide System”. In: *Journal of the American Ceramic Society* **74.8** (1991), S. 1841–1847. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb07797.x.
- [44] **S. Förster, K. Meinel, R. Hammer, M. Trautmann und W. Widdra.** “Quasicrystalline structure formation in a classical crystalline thin-film system”. In: *Nature* **502.7470** (2013), S. 215+. DOI: 10.1038/nature12514.
- [45] **S. Förster, M. Trautmann, S. Roy, W. A. Adeagbo, E. M. Zollner, R. Hammer, F. O. Schumann, K. Meinel, S. K. Nayak, K. Mohseni, W. Hergert, H. L. Meyerheim und W. Widdra.** “Observation and Structure Determination of an Oxide Quasicrystal Approximant”. In: *Physical Review Letters* **117.9** (2016), S. 095501. DOI: 10.1103/PhysRevLett.117.095501.
- [46] **S. Roy, K. Mohseni, S. Förster, M. Trautmann, F. O. Schumann, E. M. Zollner, H. L. Meyerheim und W. Widdra.** “The Kepler tiling as the oldest complex surface structure in history: X-ray structure analysis of a two-dimensional oxide quasicrystal approximant”. In: *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **231.12** (2016), S. 749–755. DOI: 10.1515/zkri-2016-2004.
- [47] **E. A. Wood.** “Vocabulary of Surface Crystallography”. In: *Journal of Applied Physics* **35.4** (1964), S. 1306–&. DOI: 10.1063/1.1713610.
- [48] **R. L. Park und H. H. Madden.** “Annealing changes on the (100) surface of palladium and their effect on CO adsorption”. In: *Surface Science* **11.2** (1968), S. 188–&. DOI: 10.1016/0039-6028(68)90066-6.
- [49] **M. A. Islam, J. M. Rondinelli und J. E. Spanier.** “Normal mode determination of perovskite crystal structures with octahedral rotations: theory and applications”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* **25.17** (2013), S. 175902. DOI: 10.1088/0953-8984/25/17/175902.
- [50] **R. Tilley.** “Perovskites: Structure-Property Relationships”. Wiley, 2016. ISBN: 9781118935644.
- [51] **V. M. Goldschmidt.** “Die Gesetze der Krystallochemie”. In: *Die Naturwissenschaften* **14.21** (1926), S. 477–485. DOI: 10.1007/BF01507527.
- [52] **H. Ohta.** “Thermoelectrics based on strontium titanate”. In: *Materials Today* **10.10** (2007), S. 44–49. DOI: 10.1016/S1369-7021(07)70244-4.
- [53] **S. Sanna, C. Thierfelder, S. Wippermann, T. P. Sinha und W. G. Schmidt.** “Barium titanate ground- and excited-state properties from first-principles calculations”. In: *Physical Review B* **83.5** (2011), S. 054112. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.054112.
- [54] **S. Liu, L. Huang, J. Li und S. O’Brien.** “Intrinsic dielectric frequency dependent spectrum of a single domain tetragonal BaTiO<sub>3</sub>”. In: *Journal of Applied Physics* **112.1** (2012), S. 014108. DOI: 10.1063/1.4734004.

- [55] **M. Di Domenico, S. H. Wemple und S. P. S. Porto.** “Raman Spectrum of Single-Domain BaTiO<sub>3</sub>”. In: *Physical Review* **174.2** (1968), S. 522+. DOI: 10.1103/PhysRev.174.522.
- [56] **R. Wahl, D. Vogtenhuber und G. Kresse.** “SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub> revisited using the projector augmented wave method: Performance of hybrid and semilocal functionals”. In: *Physical Review B* **78.10** (2008), S. 104116. DOI: 10.1103/PhysRevB.78.104116.
- [57] **P. Ghosez, X. Gonze und J. P. Michenaud.** “Lattice dynamics and ferroelectric instability of barium titanate”. In: *Ferroelectrics* **194.1-4** (1997), S. 39–54. DOI: 10.1080/00150199708016081.
- [58] **I. Fedorov, V. Zelezny, J. Petzelt, V. Trepakov, M. Jelinek, V. Trtik, M. Cernansky und V. Studnicka.** “Far-infrared spectroscopy of a SrTiO<sub>3</sub> thin film”. In: *Ferroelectrics* **208.1-4** (1998), S. 413–427. DOI: 10.1080/00150199808014890.
- [59] **A. Rubano, L. Braun, M. Wolf und T. Kampfrath.** “Mid-infrared time-domain ellipsometry: Application to Nb-doped SrTiO<sub>3</sub>”. In: *Applied Physics Letters* **101.8** (2012), S. 081103. DOI: 10.1063/1.4746263.
- [60] **S. S. A. Seo, H. N. Lee und T. W. Noh.** “Infrared spectroscopy of CaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin films, and (BaTiO<sub>3</sub>)<sub>(5)</sub>/(SrTiO<sub>3</sub>)<sub>(5)</sub> superlattice grown on SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(001) substrates”. In: *Thin Solid Films* **486.1-2** (2005), S. 94–97. DOI: 10.1016/j.tsf.2004.10.061.
- [61] **J. D. Freire und R. S. Katiyar.** “Lattice Dynamics of Crystals With Tetragonal BaTiO<sub>3</sub> Structure”. In: *Physical Review B* **37.4** (1988), S. 2074–2085. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.2074.
- [62] **A. S. Barker.** “Temperature Dependence of the Transverse and Longitudinal Optic Mode Frequencies and Charges in SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>”. In: *Physical Review* **145.2** (1966), S. 391–&. DOI: 10.1103/PhysRev.145.391.
- [63] **R. A. Cowley.** “Lattice Dynamics and Phase Transitions of Strontium Titanate”. In: *Physical Review* **134.4A** (1964), A981–A997. DOI: 10.1103/PhysRev.134.A981.
- [64] **D. Nuzhnyy, J. Petzelt, S. Kamba, T. Yamada, M. Tyunina, A. K. Tagantsev, J. Levoska und N. Setter.** “Polar phonons in some compressively stressed epitaxial and polycrystalline SrTiO<sub>3</sub> thin films”. In: *Journal of Electroceramics* **22.1-3** (2009), S. 297–301. DOI: 10.1007/s10832-008-9494-2.
- [65] **J. Petzelt, I. Gregora, I. Rychetsky, T. Ostapchuk, S. Kamba, P. Vanek, Y. I. Yuzyuk, A. Almeida, M. R. Chavez, B. P. Gorshunov, M. Dressel, S. Hoffmann-Eifert und R. Waser.** “Polar grain boundaries in undoped SrTiO<sub>3</sub> ceramics”. In: *Journal of the European Ceramic Society* **21.15** (2001), S. 2681–2686. DOI: 10.1016/s0955-2219(01)00345-4.

- [66] **J. Petzelt, T. Ostapchuk, I. Gregora, I. Rychetsky, S. Hoffmann-Eifert, A. V. Pronin, Y. I. Yuzyuk, B. P. Gorshunov, S. Kamba, V. Bovtun, J. Pokorny, M. Savinov, V. Porokhonsky, D. Rafaja, P. Vanek, A. Almeida, M. R. Chaves, A. A. Volkov, M. Dressel und R. Waser.** “Dielectric, infrared, and Raman response of undoped SrTiO<sub>3</sub> ceramics: Evidence of polar grain boundaries”. In: *Physical Review B* **64.18** (2001), S. 184111. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.184111.
- [67] **A. Tkach, P. M. Vilarinho, D. Nuzhnyy und J. Petzelt.** “Sr- and Ti-site substitution, lattice dynamics, and octahedral tilt transition relationship in SrTiO<sub>3</sub>:Mn ceramics”. In: *Acta Materialia* **58.2** (2010), S. 577–582. DOI: 10.1016/j.actamat.2009.09.036.
- [68] **J. C. Slater.** “The Lorentz Correction in Barium Titanate”. In: *Physical Review* **78.6** (1950), S. 748–761. DOI: 10.1103/PhysRev.78.748.
- [69] **J. T. Last.** “Infrared-Absorption Studies on Barium Titanate and Related Materials”. In: *Physical Review* **105.6** (1957), S. 1740–1750. DOI: 10.1103/PhysRev.105.1740.
- [70] **J. D. Axe.** “Apparent Ionic Charges and Vibrational Eigenmodes of BaTiO<sub>3</sub> and Other Perovskites”. In: *Physical Review* **157.2** (1967), S. 429–&. DOI: 10.1103/PhysRev.157.429.
- [71] **J. Goniakowski, F. Finocchi und C. Noguera.** “Polarity of oxide surfaces and nanostructures”. In: *Reports on Progress in Physics* **71.1** (2008), S. 016501. DOI: 10.1088/0034-4885/71/1/016501.
- [72] **C. Noguera.** “Physics and Chemistry at Oxide Surfaces”. Cambridge: Cambridge University Press, 1996. ISBN: 9780521472142. DOI: 10.1017/CB09780511524301.
- [73] **A. Recnik, J. Bruley, W. Mader, D. Kolar und M. Ruhle.** “Structural and Spectroscopic Investigation of (111) Twins in Barium Titanate”. In: *Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter, Statistical Mechanics, Electronic, Optical and Magnetic Properties* **70.5** (1994), S. 1021–1034. DOI: 10.1080/01418639408240270.
- [74] **V. E. Henrich, G. Dresselhaus und H. J. Zeiger.** “Surface defects and the electronic structure of SrTiO<sub>3</sub> surfaces”. In: *Physical Review B* **17.12** (1978), S. 4908–4921. DOI: 10.1103/PhysRevB.17.4908.
- [75] **A. Pojani, F. Finocchi und C. Noguera.** “Polarity on the SrTiO<sub>3</sub> (111) and (110) surfaces”. In: *Surface Science* **442.2** (1999), S. 179–198. DOI: 10.1016/S0039-6028(99)00911-5.
- [76] **L. Rimai und G. A. Demars.** “Electron Paramagnetic Resonance of Trivalent Gadolinium Ions in Strontium and Barium Titanates”. In: *Physical Review* **127.3** (1962), S. 702+. DOI: 10.1103/PhysRev.127.702.

- [77] **C. S. Koonce, M. L. Cohen, J. F. Schooley, W. R. Hosler und E. R. Pfeiffer.** “Superconducting Transition Temperatures of Semiconducting SrTiO<sub>3</sub>”. In: *Physical Review* **163.2** (1967), S. 380–&. DOI: 10.1103/PhysRev.163.380.
- [78] **K. van Benthem, C. Elsasser und R. H. French.** “Bulk electronic structure of SrTiO<sub>3</sub>: Experiment and theory”. In: *Journal of Applied Physics* **90.12** (2001), S. 6156–6164. DOI: 10.1063/1.1415766.
- [79] **D. A. Bonnell.** “Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of oxide surfaces”. In: *Progress in Surface Science* **57.3** (1998), S. 187–252. DOI: 10.1016/S0079-6816(98)00016-1.
- [80] **R. D. Leapman, La Grunes und P. L. Fejes.** “Study of the L23 edges in the 3d transition metals and their oxides by electron-energy-loss spectroscopy with comparisons to theory”. In: *Physical Review B* **26.2** (1982), S. 614–635. DOI: 10.1103/PhysRevB.26.614.
- [81] **M. R. Castell.** “Nanostructures on the SrTiO<sub>3</sub>(001) surface studied by STM”. In: *Surface Science* **516.1-2** (2002), S. 33–42. DOI: 10.1016/S0039-6028(02)02053-8.
- [82] **M. R. Castell.** “Scanning tunneling microscopy of reconstructions on the SrTiO<sub>3</sub>(001) surface”. In: *Surface Science* **505.1-3** (2002), S. 1–13. DOI: 10.1016/S0039-6028(02)01393-6.
- [83] **G. Herranz, M. Basletic, M. Bibes, C. Carretero, E. Tafrá, E. Jacquét, K. Bouzehouane, C. Deranlot, A. Hamzic, J.-M. Broto, A. Barthelemy und A. Fert.** “High mobility in LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterostructures: Origin, dimensionality, and perspectives”. In: *Physical Review Letters* **98.21** (2007), S. 216803. DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.216803.
- [84] **W. Meevasana, P. D. C. King, R. H. He, S.-K. Mo, M. Hashimoto, A. Tamai, P. Songsiriritthigul, F. Baumberger und Z.-X. Shen.** “Creation and control of a two-dimensional electron liquid at the bare SrTiO<sub>3</sub> surface”. In: *Nature Materials* **10.2** (2011), S. 114–118. DOI: 10.1038/nmat2943.
- [85] **R. Di Capua, M. Radovic, G. M. de Luca, I. Maggio-Aprile, F. M. Granozio, N. C. Plumb, Z. Ristic, U. S. Di Uccio, R. Vaglio und M. Salluzzo.** “Observation of a two-dimensional electron gas at the surface of annealed SrTiO<sub>3</sub> single crystals by scanning tunneling spectroscopy”. In: *Physical Review B* **86.15** (2012), S. 155425. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.155425.
- [86] **S. M. Walker, A. de La Torre, F. Y. Bruno, A. Tamai, T. K. Kim, M. Hoesch, M. Shi, M. S. Bahramy, P. D. C. King und F. Baumberger.** “Control of a Two-Dimensional Electron Gas on SrTiO<sub>3</sub>(111) by Atomic Oxygen”. In: *Physical Review Letters* **113.17** (2014), S. 177601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.177601.
- [87] **R. D. Shannon.** “Revised Effective Ionic Radii and Systematic Study of Inter Atomic Distances in Halides and Chalcogenides”. In: *Acta Crystallographica Section A* **32.SEP1** (1976), S. 751–767. DOI: 10.1107/S0567739476001551.

- [88] **G. H. Kwei, A. C. Lawson, S. J. Billinge und S. W. Cheong.** “Structures of the Ferroelectric Phases of Barium Titanate”. In: *The Journal of Physical Chemistry* **97.10** (1993), S. 2368–2377. DOI: 10.1021/j100112a043.
- [89] **P. Ghosez, X. Gonze und J. P. Michenaud.** “First-principles characterization of the four phases of barium titanate”. In: *Ferroelectrics* **220.1-2** (1999), S. 1–15. DOI: 10.1080/00150199908007992.
- [90] **J. Hwang, T. Kolodiaznyi, J. Yang und M. Couillard.** “Doping and temperature-dependent optical properties of oxygen-reduced BaTiO<sub>3-δ</sub>”. In: *Physical Review B* **82.21** (2010), S. 214109. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.214109.
- [91] **E. Fuchs und W. Liesk.** “Elektronenmikroskopische beobachtung von Domänenkonfigurationen und von umpolarisationsvorgängen in dünnen BaTiO<sub>3</sub>-einkristallen”. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **25.8** (1964), S. 845–&. DOI: 10.1016/0022-3697(64)90095-2.
- [92] **R. E. Cohen.** “Origin of ferroelectricity in perovskite oxides”. In: *Nature* **358.6382** (1992), S. 136–138. DOI: 10.1038/358136a0.
- [93] **S. H. Wemple.** “Polarization Fluctuations and the Optical-Absorption Edge in BaTiO<sub>3</sub>”. In: *Physical Review B* **2.7** (1970), S. 2679–&. DOI: 10.1103/PhysRevB.2.2679.
- [94] **D. Bäuerle, W. Braun, V. Saile, G. Sprüssel und E. E. Koch.** “Vacuum ultraviolet reflectivity and band structure of SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>”. In: *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **29.3** (1978), S. 179–184. DOI: 10.1007/BF01321179.
- [95] **R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rerat, A. H. Rashek, N. Illes und B. Bouhafs.** “First-principle calculations of structural, electronic and optical properties of BaTiO<sub>3</sub> and BaZrO<sub>3</sub> under hydrostatic pressure”. In: *Solid State Communications* **136.2** (2005), S. 120–125. DOI: 10.1016/j.ssc.2005.04.004.
- [96] **B. J. Kennedy und B. A. Hunter.** “High-temperature phases of SrRuO<sub>3</sub>”. In: *Physical Review B* **58.2** (1998), S. 653–658. DOI: 10.1103/PhysRevB.58.653.
- [97] **J. J. Randall und R. Ward.** “The Preparation of Some Ternary Oxides of the Platinum Metals”. In: *Journal of the American Chemical Society* **81.11** (1959), S. 2629–2631. DOI: 10.1021/ja01520a007.
- [98] **C. W. Jones, P. D. Battle, P. Lightfoot und W. A. Harrison.** “The structure of SrRuO<sub>3</sub> by time-of-flight neutron powder diffraction”. In: *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* **45.3** (1989), S. 365–367. DOI: 10.1107/S0108270188012077.
- [99] **Q. Gan, R. A. Rao, C. B. Eom, L. Wu und F. Tsui.** “Lattice distortion and uniaxial magnetic anisotropy in single domain epitaxial (110) films of SrRuO<sub>3</sub>”. In: *Journal of Applied Physics* **85.8, 2B** (1999), S. 5297–5299. DOI: 10.1063/1.369859.

- [100] **R. Aso, D. Kan, Y. Shimakawa und H. Kurata.** “Atomic level observation of octahedral distortions at the perovskite oxide heterointerface”. In: *Scientific Reports* **3** (2013), S. 2214. DOI: 10.1038/srep02214.
- [101] **J. M. Rondinelli und N. A. Spaldin.** “Structure and Properties of Functional Oxide Thin Films: Insights From Electronic-Structure Calculations”. In: *Advanced Materials* **23.30** (2011), S. 3363–3381. DOI: 10.1002/adma.201101152.
- [102] **S. H. Chang, Y. J. Chang, S. Y. Jang, D. W. Jeong, C. U. Jung, Y.-J. Kim, J.-S. Chung und T. W. Noh.** “Thickness-dependent structural phase transition of strained SrRuO<sub>3</sub> ultrathin films: The role of octahedral tilt”. In: *Physical Review B* **84.10** (2011), S. 104101. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.104101.
- [103] **J. M. Rondinelli, N. M. Caffrey, S. Sanvito und N. A. Spaldin.** “Electronic properties of bulk and thin film SrRuO<sub>3</sub>: Search for the metal-insulator transition”. In: *Physical Review B* **78.15** (2008), S. 155107. DOI: 10.1103/PhysRevB.78.155107.
- [104] **G. Cao, S. McCall, M. Shepard, J. E. Crow und R. P. Guertin.** “Thermal, magnetic, and transport properties of single-crystal Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>RuO<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 1.0)”. In: *Physical Review B* **56.1** (1997), S. 321–329. DOI: 10.1103/PhysRevB.56.321.
- [105] **P. B. Allen, H. Berger, O. Chauvet, L. Forro, T. Jarlborg, A. Junod, B. Revaz und G. Santi.** “Transport properties, thermodynamic properties, and electronic structure of SrRuO<sub>3</sub>”. In: *Physical Review B* **53.8** (1996), S. 4393–4398. DOI: 10.1103/PhysRevB.53.4393.
- [106] **D. J. Singh.** “Electronic and magnetic properties of the 4d itinerant ferromagnet SrRuO<sub>3</sub>”. In: *Journal of Applied Physics* **79.8**, 2A (1996), S. 4818–4820. DOI: 10.1063/1.361618.
- [107] **S. N. Ruddlesden und P. Popper.** “New compounds of the K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> type”. In: *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* **10.8** (1957), S. 538–540. DOI: 10.1107/S0365110X57001929.
- [108] **B. V. Beznosikov und K. S. Aleksandrov.** “Perovskite-like crystals of the Ruddlesden-Popper series”. In: *Crystallography Reports* **45.5** (2000), S. 792–798. DOI: 10.1134/1.1312923.
- [109] **M. Imada, A. Fujimori und Y. Tokura.** “Metal-insulator transitions”. In: *Reviews of Modern Physics* **70.4**, 1 (1998), S. 1039–1263. DOI: 10.1103/RevModPhys.70.1039.
- [110] **K. Pucher.** “Die Farbe der Ruthenate: Optische Spektroskopie an Sr<sub>2</sub>Ru<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>4</sub>”. Augsburg: Dissertation, Universität  $\frac{1}{2}$ t Augsburg, 2003.
- [111] **K. Pucher, A. Loidl, N. Kikugawa und Y. Maeno.** “Gaplike behavior of the c-axis dynamic conductivity in pure and Ti-doped Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>”. In: *Physical Review B* **68.21** (2003), S. 214502. DOI: 10.1103/PhysRevB.68.214502.

- [112] **C. Bergemann, A. P. Mackenzie, S. R. Julian, D. Forsythe und E. Ohmichi.** “Quasi-two-dimensional Fermi liquid properties of the unconventional superconductor  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ ”. In: *Advances in Physics* **52.7** (2003), S. 639–725. DOI: 10.1080/00018730310001621737.
- [113] **A. Damascelli, D. H. Lu, K. M. Shen, N. P. Armitage, F. Ronning, D. L. Feng, C. Kim, Z. X. Shen, T. Kimura, Y. Tokura, Z. Q. Mao und Y. Maeno.** “Fermi surface, surface states, and surface reconstruction in  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ ”. In: *Physical Review Letters* **85.24** (2000), S. 5194–5197. DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.5194.
- [114] **A. Damascelli, K. M. Shen, D. H. Lu, N. P. Armitage, F. Ronning, D. L. Feng, C. Kim, Z. X. Shen, T. Kimura, Y. Tokura, Z. Q. Mao und Y. Maeno.** “Fermi surface of  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  from angle resolved photoemission”. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **114** (2001), S. 641–646. DOI: 10.1016/S0368-2048(00)00356-X.
- [115] **C. Bergemann, S. R. Julian, A. P. Mackenzie, S. Nishizaki und Y. Maeno.** “Detailed topography of the Fermi surface of  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ ”. In: *Physical Review Letters* **84.12** (2000), S. 2662–2665. DOI: 10.1103/PhysRevLett.84.2662.
- [116] **J. J. Neumeier, M. F. Hundley, M. G. Smith, J. D. Thompson, C. Allgeier, H. Xie, W. Yelon und J. S. Kim.** “Magnetic, thermal, transport, and structural properties of  $\text{Sr}_2\text{RuO}_{4+\delta}$ : Enhanced charge-carrier mass in a nearly metallic oxide”. In: *Physical Review B* **50.24** (1994), S. 17910–17916. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.17910.
- [117] **F. Lichtenberg, A. Catana, J. Mannhart und D. G. Schlom.** “ $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ : A metallic substrate for the epitaxial growth of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ”. In: *Applied Physics Letters* **60.9** (1992), S. 1138–1140. DOI: 10.1063/1.106432.
- [118] **R. Matzdorf, Ismail, T. Kimura, Y. Tokura und E. W. Plummer.** “Surface structural analysis of the layered perovskite  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  by LEED I(V)”. In: *Physical Review B* **65.8** (2002), S. 085404. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.085404.
- [119] **J. G. Bednorz und K. A. Muller.** “Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba–La–Cu–O system”. In: *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **64.2** (1986), S. 189–193. DOI: 10.1007/BF01303701.
- [120] **Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz und F. Lichtenberg.** “Superconductivity in a layered perovskite without copper”. In: *Nature* **372.6506** (1994), S. 532–534. DOI: 10.1038/372532a0.
- [121] **Y. Liu, R. Jin, Z. Q. Mao, K. D. Nelson, M. K. Haas und R. J. Cava.** “Electrical transport properties of single-crystal  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ : The possible existence of an antiferromagnetic instability at low temperatures”. In: *Physical Review B* **63.17** (2001), S. 174435. DOI: 10.1103/PhysRevB.63.174435.

- [122] **K. Kitagawa, K. Ishida, R. S. Perry, T. Tayama, T. Sakakibara und Y. Maeno.** “Metamagnetic Quantum Criticality Revealed by  $^{17}\text{O}$ -NMR in the Itinerant Metamagnet  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ ”. In: *Physical Review Letters* **95**.12 (2005), S. 127001. DOI: 10.1103/PhysRevLett.95.127001.
- [123] **S. Ikeda, Y. Maeno, S. Nakatsuji, M. Kosaka und Y. Uwatoko.** “Ground state in  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ : Fermi liquid close to a ferromagnetic instability”. In: *Physical Review B* **62**.10 (2000), R6089–R6092. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.R6089.
- [124] **B. Hu, G. T. McCandless, M. Menard, V. B. Nascimento, J. Y. Chan, E. W. Plummer und R. Jin.** “Surface and bulk structural properties of single-crystalline  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ ”. In: *Physical Review B* **81**.18 (2010), S. 184104. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.184104.
- [125] **Q. Huang, J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. Jarupatrakorn und R. J. Cava.** “Oxygen displacements and search for magnetic order in  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ ”. In: *Physical Review B* **58**.13 (1998), S. 8515–8521. DOI: 10.1103/PhysRevB.58.8515.
- [126] **C. Lester, S. Ramos, R. S. Perry, T. P. Croft, R. I. Bewley, T. Guidi, P. Manuel, D. D. Khalyavin, E. M. Forgan und S. M. Hayden.** “Field-tunable spin-density-wave phases in  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ ”. In: *Nature Materials* **14**.4 (2015), S. 373–378. DOI: 10.1038/nmat4181.
- [127] **J. A. N. Bruin, R. A. Borzi, S. A. Grigera, A. W. Rost, R. S. Perry und A. P. Mackenzie.** “Study of the electronic nematic phase of  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  with precise control of the applied magnetic field vector”. In: *Physical Review B* **87**.16 (2013), S. 161106. DOI: 10.1103/PhysRevB.87.161106.
- [128] **R. S. Perry, L. M. Galvin, S. A. Grigera, L. Capogna, A. J. Schofield, A. P. Mackenzie, M. Chiao, S. R. Julian, S. I. Ikeda, S. Nakatsuji, Y. Maeno und C. Pfleiderer.** “Metamagnetism and Critical Fluctuations in High Quality Single Crystals of the Bilayer Ruthenate  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ ”. In: *Physical Review Letters* **86**.12 (2001), S. 2661–2664. DOI: 10.1103/PhysRevLett.86.2661.
- [129] **S. A. Grigera, R. S. Perry, A. J. Schofield, M. Chiao, S. R. Julian, G. G. Lonzarich, S. I. Ikeda, Y. Maeno, A. J. Millis und A. P. Mackenzie.** “Magnetic field-tuned quantum criticality in the metallic ruthenate  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ ”. In: *Science* **294**.5541 (2001), S. 329–332. DOI: 10.1126/science.1063539.
- [130] **A. J. Millis, A. J. Schofield, G. G. Lonzarich und S. A. Grigera.** “Metamagnetic Quantum Criticality in Metals”. In: *Physical Review Letters* **88**.21 (2002), S. 217204. DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.217204.
- [131] **J. D. Jackson.** “Classical electrodynamics; 1st ed”. New York, NY: John Wiley & Sons, Inc., 1962. ISBN: 9780471431312.
- [132] **F. Wooten.** “Optical properties of solids. / Frederick Wooten”. Academic Press New York, 1972. ISBN: 0127634509.



- [133] **H. Brune und W. Widdra.** “Dynamics at Surfaces”. In: *Surface and Interface Science*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013, S. 743–814. ISBN: 9783527680542. DOI: 10.1002/9783527680542.ch8.
- [134] **R. Fuchs und K. L. Kliewer.** “Optical Modes of Vibration in an Ionic Crystal Slab”. In: *Physical Review* **140.6A** (1965), S. 2076–&. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A2076.
- [135] **K. L. Kliewer und R. Fuchs.** “Optical Modes of Vibration in an Ionic Crystal Slab Including Retardation. I. Nonradiative Region”. In: *Physical Review* **144.2** (1966), S. 495–&. DOI: 10.1103/PhysRev.144.495.
- [136] **D. W. Berreman und F. C. Unterwald.** “Adjusting Poles and Zeros of Dielectric Dispersion to Fit Reststrahlen of  $\text{PrCl}_3$  and  $\text{LaCl}_3$ ”. In: *Physical Review* **174.3** (1968), S. 791–799. DOI: 10.1103/PhysRev.174.791.
- [137] **J. Petzelt und S. Kamba.** “Spectroscopic properties and lattice dynamics of ferroelectric and related functional oxide ceramics”. In: *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds*. Hrsg. von **J. Yarwood, R. Douthwaite und S. Duckett**. Bd. 40. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2009, S. 49–71. ISBN: 9781847559180. DOI: 10.1039/b714999a.
- [138] **A. S. Chaves und S. P. S. Porto.** “Generalized Lyddane-Sachs-Teller relation”. In: *Solid State Communications* **13.7** (1973), S. 865–868. DOI: 10.1016/0038-1098(73)90386-4.
- [139] **F. Gervais.** “High-Temperature Infrared Reflectivity Spectroscopy by Scanning Interferometry”. In: *Infrared and Millimeter Waves V8: Electromagnetic Waves in Matter*. Hrsg. von **K. J. Button**. Elsevier Science, 1983, S. 279. ISBN: 9780323149730.
- [140] **R. H. Lyddane, R. G. Sachs und E. Teller.** “On the Polar Vibrations of Alkali Halides”. In: *Physical Review* **59.8** (1941), S. 673–676. DOI: 10.1103/PhysRev.59.673.
- [141] **M. Dressel und G. Grüner.** “Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter”. Cambridge University Press, 2002. ISBN: 9780521597265.
- [142] **S. Elliott.** “The Physics and Chemistry of Solids”. John Wiley & Sons, Inc., 1998. ISBN: 9780471981947.
- [143] **A. Yelon, K. N. Piyakis und E. Sacher.** “Surface plasmons in Drude metals”. In: *Surface Science* **569.1-3** (2004), S. 47–55. DOI: 10.1016/j.susc.2004.07.028.
- [144] **E. A. Stern und R. A. Ferrell.** “Surface Plasma Oscillations of a Degenerate Electron Gas”. In: *Physical Review* **120.1** (1960), S. 130–136. DOI: 10.1103/PhysRev.120.130.
- [145] **H. Qiu, B. Meyer, Y. Wang und C. Woll.** “Ionization energies of shallow donor states in ZnO created by reversible formation and depletion of H interstitials”. In: *Physical Review Letters* **101.23** (2008), S. 236401. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.236401.

- [146] **A. A. Lucas und M. Sunjic.** “Dynamical screening effects in ion-metal surface scattering”. In: *Surface Science* **32.2** (1972), S. 439–&. DOI: 10.1016/0039-6028(72)90171-9.
- [147] **W. L. Schaich.** “Calculation of EELS at a doped semiconductor surface”. In: *Surface Science* **122.1** (1982), S. 175–189. DOI: 10.1016/0039-6028(82)90066-8.
- [148] **H. Ibach.** “Optical Surface Phonons in Zinc Oxide Detected by Slow-Electron Spectroscopy”. In: *Physical Review Letters* **24.25** (1970), S. 1416–&. DOI: 10.1103/PhysRevLett.24.1416.
- [149] **H. Ibach und D. L. Mills.** “Electron energy loss spectroscopy and surface vibrations”. Academic Press, 1982. ISBN: 9780123693501.
- [150] **A. A. Lucas und M. Sunjic.** “Fast-Electron Spectroscopy of Surface Excitations”. In: *Physical Review Letters* **26.5** (1971), S. 229–&. DOI: 10.1103/PhysRevLett.26.229.
- [151] **E. Evans und D. L. Mills.** “Theory of Inelastic Scattering of Slow Electrons by Long-Wavelength Surface Optical Phonons”. In: *Physical Review B* **5.10** (1972), S. 4126–&. DOI: 10.1103/PhysRevB.5.4126.
- [152] **B. N. Persson und J. E. Demuth.** “Inelastic scattering of slow electrons from Si(111) surfaces”. In: *Physical Review B* **30.10** (1984), S. 5968–5986. DOI: 10.1103/PhysRevB.30.5968.
- [153] **D. L. Mills.** “Studies of surface phonons by inelastic electron scattering; A brief review”. In: *Surface Science* **158.1-3** (1985), S. 411–421. DOI: 10.1016/0039-6028(85)90319-X.
- [154] **P. A. Thiry, M. Liehr, J. J. Pireaux und R. Caudano.** “Electron Interaction Mechanisms in High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy”. In: *Physica Scripta* **35.3** (1987), S. 368–379. DOI: 10.1088/0031-8949/35/3/024.
- [155] **P. Lambin, J. P. Vigneron und A. A. Lucas.** “Theory of electron energy loss spectroscopy at the surface of a planar stratified medium, application to semiconductor superlattices”. In: *Solid State Communications* **54.3** (1985), S. 257–260. DOI: 10.1016/0038-1098(85)91079-8.
- [156] **A. A. Lucas, J. P. Vigneron, P. Lambin, P. A. Thiry, M. Liehr, J. J. Pireaux und R. Caudano.** “Electron energy loss spectroscopy of surface and interface phonons of insulators, semiconductors, and superlattices”. In: *International Journal of Quantum Chemistry* **49.S19** (1985), S. 687–705. DOI: 10.1002/qua.560280860.
- [157] **G. J. Schulz.** “Resonances in Electron-Impact on Atoms”. In: *Reviews of Modern Physics* **45.3** (1973), S. 378–422. DOI: 10.1103/RevModPhys.45.378.
- [158] **G. J. Schulz.** “Resonances in Electron-Impact on Diatomic-Molecules”. In: *Reviews of Modern Physics* **45.3** (1973), S. 423–486. DOI: 10.1103/RevModPhys.45.423.

- [159] **M. P. Seah und W. A. Dench.** “Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids”. In: *Surface and Interface Analysis* **1.1** (1979), S. 2–11. DOI: 10.1002/sia.740010103.
- [160] **M. Henzler und W. Göpel.** “Oberflächenphysik des Festkörpers”. Teubner Studienbücher Physik. Vieweg+Teubner Verlag, 1991. ISBN: 9783519030478.
- [161] **M. A. van Hove, W. H. Weinberg und C. M. Chan.** “Low-energy electron diffraction: experiment, theory and surface structure determination”. Springer series in surface sciences. Springer-Verlag, 1986. ISBN: 9783540162629.
- [162] **R. W. G. Wyckoff.** “Crystal Structures - Volume 1”. New York: Interscience Publishers, 1963. ISBN: 9780470968604.
- [163] **D. R. Lide.** “CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition”. Taylor & Francis, 2004. ISBN: 9780849304859.
- [164] **M. Hohage, T. Michely und G. Comsa.** “Pt(111) network reconstruction: structure, growth and decay”. In: *Surface Science* **337.3** (1995), S. 249–267. DOI: 10.1016/0039-6028(95)00623-0.
- [165] **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”. In: *Physical Review B* **90.3** (2014), S. 035446. DOI: 10.1103/PhysRevB.90.035446.
- [166] **R. Hammer, K. Meinel, O. Krahn und W. Widdra.** “Surface reconstruction of Pt(001) quantitatively revisited”. In: *Physical Review B* **94.19** (2016), S. 195406. DOI: 10.1103/PhysRevB.94.195406.
- [167] **S. Förster und W. Widdra.** “Ultrathin Perovskites: From Bulk Structures to New Interface Concepts”. In: *Oxide Materials at the Two-Dimensional Limit*. Hrsg. von **F. P. Netzer und A. Fortunelli**. Cham: Springer International Publishing, 2016, S. 361–380. ISBN: 9783319283326. DOI: 10.1007/978-3-319-28332-6\_13.
- [168] **R. J. Behm, P. A. Thiel, P. R. Norton und G. Ertl.** “The interaction of CO and Pt(100). I. Mechanism of adsorption and Pt phase transition”. In: *The Journal of Chemical Physics* **78.12** (1983), S. 7437–7447. DOI: 10.1063/1.444734.
- [169] **P. A. Thiel, R. J. Behm, P. R. Norton und G. Ertl.** “The interaction of CO and Pt(100). II. Energetic and kinetic parameters”. In: *The Journal of Chemical Physics* **78.12** (1983), S. 7448–7458. DOI: 10.1063/1.444735.
- [170] **H. P. Bonzel, G. Broden und G. Pirug.** “Structure sensitivity of NO adsorption on a smooth and stepped Pt(100) surface”. In: *Journal of Catalysis* **53.1** (1978), S. 96–105. DOI: 10.1016/0021-9517(78)90010-6.
- [171] **G. Koster, B. L. Kropman, G. J. H. M. Rijnders, D. H. A. Blank und H. Rogalla.** “Quasi-ideal strontium titanate crystal surfaces through formation of strontium hydroxide”. In: *Applied Physics Letters* **73.20** (1998), S. 2920–2922. DOI: 10.1063/1.122630.

- [172] **M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto und H. Koinuma.** “Atomic Control of the SrTiO<sub>3</sub> Crystal Surface”. In: *Science* **266**.5190 (1994), S. 1540–1542. DOI: 10.1126/science.266.5190.1540.
- [173] **J. Nowotny und M. Rekas.** “Defect structure, electrical properties and transport in barium titanate. 1-7”. In: *Ceramics International* **20.4** (1994), S. 213–275. DOI: 10.1016/0272-8842(94)90055-8.
- [174] **C. Hagendorf, K.-M. Schindler, T. Doege und H. Neddermeyer.** “An STM, XPS and LEED investigation of the BaTiO<sub>3</sub>(111) surface”. In: *Surface Science* **402**.1-3 (1998), S. 581–585. DOI: 10.1016/s0039-6028(97)01064-9.
- [175] **R. Courths.** “Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS) and LEED Studies of BaTiO<sub>3</sub> (001) and SrTiO<sub>3</sub> (100) Surfaces”. In: *Physica Status Solidi B* **100.1** (1980), S. 135–148. DOI: 10.1002/pssb.2221000114.
- [176] **C. Hagendorf.** “Oberflächenphysikalische Untersuchungen an BaTiO<sub>3</sub>”. Halle: Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2000.
- [177] **Z. Q. Mao, Y. Maeno und H. Fukazawa.** “Crystal growth of Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>”. In: *Materials Research Bulletin* **35**.11 (2000), S. 1813–1824. DOI: 10.1016/S0025-5408(00)00378-0.
- [178] **R. Matzdorf.** “Ferromagnetism Stabilized by Lattice Distortion at the Surface of the p-Wave Superconductor Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>”. In: *Science* **289**.5480 (2000), S. 746–748. DOI: 10.1126/science.289.5480.746.
- [179] **M. A. Pena und J. L. Fierro.** “Chemical structures and performance of perovskite oxides”. In: *Chemical Reviews* **101**.7 (2001), S. 1981–2017. DOI: 10.1021/cr980129f.
- [180] **S. Förster.** “Wachstum und Struktur ultradünner, epitaktischer BaTiO<sub>3</sub>-Schichten auf Platin-Substraten”. Halle: Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2012.
- [181] **H. Ibach.** “Physics of Surfaces and Interfaces”. 1. Aufl. Springer Berlin Heidelberg, 2006. ISBN: 9783540347095. DOI: 10.1007/3-540-34710-0.
- [182] **H. Ibach.** “Electron-Energy-Loss Spectroscopy with resolution below 1meV”. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **64-65** (1993), S. 819–823. DOI: 10.1016/0368-2048(93)80155-F.
- [183] **S. Förster, K. Meinel, K.-M. Schindler und W. Widdra.** “Oxygen-deficient ordered phases of ultrathin BaTiO<sub>3</sub> films on Pt(111)”. In: *Surface and Interface Analysis* (**44**).6 (2012), S. 628–634. DOI: 10.1002/sia.4812.
- [184] **B. Stöger, M. Hieckel, F. Mittendorfer, Z. Wang, M. Schmid, G. S. Parkinson, D. Fobes, J. Peng, J. E. Ortmann, A. Limbeck, Z. Mao, J. Redinger und U. Diebold.** “Point defects at cleaved Sr<sub>n+1</sub>Ru<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> (001) surfaces”. In: *Physical Review B* **90**.16 (2014), S. 165438. DOI: 10.1103/PhysRevB.90.165438.

- [185] **B. Stöger, M. Hieckel, F. Mittendorfer, Z. Wang, D. Fobes, J. Peng, Z. Mao, M. Schmid, J. Redinger und U. Diebold.** “High chemical activity of a perovskite surface: reaction of CO with  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ ”. In: *Physical Review Letters* **113.11** (2014), S. 116101. DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.116101.
- [186] **D. Halwidl, B. Stöger, W. Mayr-Schmoelzer, J. Pavelec, D. Fobes, J. Peng, Z. Mao, G. S. Parkinson, M. Schmid, F. Mittendorfer, J. Redinger und U. Diebold.** “Adsorption of water at the SrO surface of ruthenates”. In: *Nature Materials* **15.4** (2016), S. 450+. DOI: 10.1038/NMAT4512.
- [187] **K. Marre und H. Neddermeyer.** “Growth of ordered thin films of NiO on Ag(100) and Au(111)”. In: *Surface Science* **287** (1993), S. 995–999. DOI: 10.1016/0039-6028(93)91115-6.
- [188] **K. Marre, H. Neddermeyer, A. Chassé und P. Rennert.** “Auger electron diffraction from NiO(100) layers on Ag(100)”. In: *Surface Science* **357** (1996), S. 233–237. DOI: 10.1016/0039-6028(96)00099-4.
- [189] **M. Caffio, B. Cortigiani, G. Rovida, A. Atrei, C. Giovanardi, A. Di Bona und S. Valeri.** “Ultrathin nickel oxide films grown on Ag(001): a study by XPS, LEIS and LEED intensity analysis”. In: *Surface Science* **531.3** (2003), S. 368–374. DOI: 10.1016/S0039-6028(03)00544-2.
- [190] **B. A. Joyce, P. J. Dobson, J. H. Neave, K. Woodbridge, J. Zhang, P. K. Larsen und B. Bolger.** “RHEED studies of heterojunction and quantum well formation during MBE growth – from multiple scattering to band offsets”. In: *Surface Science* **168.1-3** (1986), S. 423–438. DOI: 10.1016/0039-6028(86)90873-3.
- [191] **J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson und N. Norton.** “Dynamics of film growth of GaAs by MBE from Rheed observation”. In: *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **31.1** (1983), S. 1–8. DOI: 10.1007/BF00617180.
- [192] **S. Grosser, C. Hagendorf, H. Neddermeyer und W. Widdra.** “The growth of thin NiO films on Ag(001) studied by scanning tunneling microscopy and spectroscopy”. In: *Surface and Interface Analysis* **40.13** (2008), S. 1741–1746. DOI: 10.1002/sia.2956.
- [193] **A. Dhaka, D. Sander, H. L. Meyerheim, K. Mohseni, E. Soyka, J. Kirschner, W. A. Adeagbo, G. Fischer, A. Ernst und W. Hergert.** “Stress and structure at the NiO/Ag(001) interface”. In: *Physical Review B* **84.19** (2011), S. 195441. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.195441.
- [194] **A. Dhaka.** “Stress and magnetic properties of epitaxial ferromagnetic layers and ferromagnetic transition metal oxide bilayers”. Halle: Dissertation, Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, 2012.
- [195] **K. L. Kostov, F. O. Schumann, S. Polzin, D. Sander und W. Widdra.** “NiO growth on Ag(001): A layer-by-layer vibrational study”. In: *Physical Review B* **94.7** (2016), S. 075438. DOI: 10.1103/PhysRevB.94.075438.

- [196] **J. Wollschlager, D. Erdos und K. M. Schroder.** “The formation of mosaics during the reactive growth of MgO films on Ag(100)”. In: *Surface Science* **402.1-3** (1998), S. 272–276. DOI: 10.1016/S0039-6028(97)00988-6.
- [197] **J. Wollschlager, D. Erdos, H. Goldbach, R. Hopken und K. M. Schroder.** “Growth of NiO and MgO films on Ag(100)”. In: *Thin Solid Films* **400.1-2** (2001), S. 1–8. DOI: 10.1016/S0040-6090(01)01482-1.
- [198] **I. Amidror.** “The Theory of the Moiré Phenomenon: Volume I: Periodic Layers”. Computational Imaging and Vision. Springer London, 2009. ISBN: 9781848821811.
- [199] **K. L. Kostov, S. Polzin, S. K. Saha, O. Brovko, V. S. Stepanyuk und W. Widdra.** “Surface-phonon dispersion of a NiO(100) thin film”. In: *Physical Review B* **87.23** (2013), S. 235416. DOI: 10.1103/PhysRevB.87.235416.
- [200] **R. F. Wallis, D. L. Mills und A. A. Maradudin.** “Surface Optical Modes of Vibration in Cubic Crystals”. In: *Localized Excitations in Solids*. Hrsg. von **R. F. Wallis**. Boston, MA: Springer US, 1968, S. 403–410. ISBN: 9781489964458. DOI: 10.1007/978-1-4899-6445-8\_41.
- [201] **C. Kant, F. Mayr, T. Rudolf, M. Schmidt, F. Schrettle, J. Deisenhofer und A. Loidl.** “Spin-phonon coupling in highly correlated transition-metal monoxides”. In: *The European Physical Journal Special Topics* **180.1** (2010), S. 43–59. DOI: 10.1140/epjst/e2010-01211-6.
- [202] **K. L. Kostov, S. Polzin, F. O. Schumann und W. Widdra.** “Surface phonons of NiO(001) ultrathin films grown pseudomorphically on Ag(001)”. In: *Surface Science* **643.SI** (2016), S. 23–29. DOI: 10.1016/j.susc.2015.08.022.
- [203] **W. Steurer, F. Allegretti, S. Surnev, G. Barcaro, L. Sementa, F. Negreros, A. Fortunelli und F. P. Netzer.** “Metamorphosis of ultrathin Ni oxide nanostructures on Ag(100)”. In: *Physical Review B* **84.11** (2011), S. 115446. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.115446.
- [204] **S. Grosser.** “Wachstum und lokale elektronische Struktur von ultra-dünnen NiO- und CoO-Schichten auf einer Silberoberfläche”. Halle: Dissertation, Martin-Luther-Universität  $\frac{1}{2}$ t Halle-Wittenberg, 2008.
- [205] **A. A. Lucas, J. P. Vigneron, P. Lambin, P. A. Thiry, J. J. Pireaux und R. Caudano.** “Recent Advances in Electron Energy Loss Spectroscopy of Surface and Interface Vibrations of Layered Materials”. In: *Physica Scripta* **T13** (1986), S. 150–154. DOI: 10.1088/0031-8949/1986/T13/025.
- [206] **P. Lambin, J. P. Vigneron und A. A. Lucas.** “Electron-energy-loss spectroscopy of multilayered materials: Theoretical aspects and study of interface optical phonons in semiconductor superlattices”. In: *Physical Review B* **32.12** (1985), S. 8203–8215. DOI: 10.1103/PhysRevB.32.8203.

- [207] **G. B. Irani, T. Huen und F. Wooten.** “Optical Properties of Ag and  $\alpha$ -Phase Ag-Al Alloys”. In: *Physical Review B* **3.8** (1971), S. 2385–2390. DOI: 10.1103/PhysRevB.3.2385.
- [208] **H. Ehrenreich und H. R. Philipp.** “Optical Properties of Ag and Cu”. In: *Physical Review* **128.4** (1962), S. 1622–1629. DOI: 10.1103/PhysRev.128.1622.
- [209] **W. Reichardt, V. Wagner und W. Kress.** “Lattice dynamics of NiO”. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* **8.23** (1975), S. 3955–3962. DOI: 10.1088/0022-3719/8/23/009.
- [210] **P. Senet, P. Lambin und A. A. Lucas.** “Standing-Wave Optical Phonons Confined in Ultrathin Overlayers of Ionic Materials”. In: *Physical Review Letters* **74.4** (1995), S. 570–573. DOI: 10.1103/PhysRevLett.74.570.
- [211] **L. Savio, E. Celasco, L. Vattuone, M. Rocca und P. Senet.** “MgO/Ag (100): Confined vibrational modes in the limit of ultrathin films”. In: *Physical Review B* **67.7** (2003), S. 075420. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.075420.
- [212] **A. P. Goswami.** “Dielectric and optical properties of ZnS films”. In: *Thin Solid Films* **16.2** (1973), S. 175–185. DOI: 10.1016/0040-6090(73)90166-1.
- [213] **A. P. Goswami.** “A.C. behaviour of vacuum-deposited praseodymium oxide films”. In: *Thin Solid Films* **20.1** (1974), S3–S6. DOI: 10.1016/0040-6090(74)90049-2.
- [214] **U. Saxena und O. N. Srivastava.** “Unusual thickness dependence of the dielectric constant of erbium oxide films”. In: *Thin Solid Films* **33.2** (1976), S. 185–192. DOI: 10.1016/0040-6090(76)90079-1.
- [215] **K. Gillmeister.** “Zeitaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission an ultradünnen Nickeloxidschichten auf Silber(001)”. Halle: Dissertation, Martin-Luther-Universität  $\frac{1}{2}$ t Halle-Wittenberg, 2014.
- [216] **M. Kiel.** “Time-Resolved Two-Photon Photoemission of NiO Ultra-Thin Films on Ag(001)”. Halle: Dissertation, Martin-Luther-Universität  $\frac{1}{2}$ t Halle-Wittenberg, 2012.
- [217] **A. D. Baden, P. A. Cox, R. G. Egdell, A. F. Orchard und R. J. Willmer.** “Observation of Surface Optical Phonons on SrTiO<sub>3</sub>(100)”. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* **14.34** (1981), S. 1081–1084.
- [218] **P. A. Cox, R. G. Egdell und P. D. Naylor.** “HREELS Studies of Adsorbates on Polar Solids - Water on SrTiO<sub>3</sub>(100)”. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **29.JAN** (1983), S. 247–252. DOI: 10.1016/0368-2048(83)80069-3.
- [219] **A. Lopez, T. Heller, T. Bitzer, Q. Chen und N. V. Richardson.** “The influence of sodium on the adsorption of water on SrTiO<sub>3</sub>(100)-1 $\times$ 1 surfaces”. In: *Surface Science* **494.3** (2001), S. L811–L814. DOI: 10.1016/S0039-6028(01)01494-7.

- [220] **D. A. Crandles, B. Nicholas, C. Dreher, C. C. Homes, A. W. McConnell, B. P. Clayman, W. H. Gong und J. E. Greedan.** “Optical properties of highly reduced  $\text{SrTiO}_{3-x}$ ”. In: *Physical Review B* **59.20** (1999), S. 12842–12846. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.12842.
- [221] **K. Kamarás, K. L. Barth, F. Keilmann, R. Henn, M. Reedyk, C. Thomsen, M. Cardona, J. Kircher, P. L. Richards und J. L. Stehle.** “The low-temperature infrared optical functions of  $\text{SrTiO}_3$  determined by reflectance spectroscopy and spectroscopic ellipsometry”. In: *Journal of Applied Physics* **78.2** (1995), S. 1235–1240. DOI: 10.1063/1.360364.
- [222] **F. Gervais, J. L. Servoin, A. Baratoff, J. G. Bednorz und G. Binnig.** “Temperature dependence of plasmons in Nb-doped  $\text{SrTiO}_3$ ”. In: *Physical Review B* **47.13** (1993), S. 8187–8194. DOI: 10.1103/PhysRevB.47.8187.
- [223] **J. Hlinka, T. Ostapchuk, D. Nuzhnyy, J. Petzelt, P. Kuzel, C. Kadlec, P. Vanek, I. Ponomareva und L. Bellaiche.** “Coexistence of the Phonon and Relaxation Soft Modes in the Terahertz Dielectric Response of Tetragonal  $\text{BaTiO}_3$ ”. In: *Physical Review Letters* **101.16** (2008), S. 167402. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.167402.
- [224] **P. Lambin, J. P. Vigneron und A. A. Lucas.** “Computation of the surface electron-energy-loss spectrum in specular geometry for an arbitrary plane-stratified medium”. In: *Computer Physics Communications* **60.3** (1990), S. 351–364. DOI: 10.1016/0010-4655(90)90034-X.
- [225] **P. Lambin, J. P. Vigneron und A. A. Lucas.** “Theory of electron-energy-loss spectroscopy of a plane-stratified medium with an application to the study of interface optical phonons in GaSb-AlSb superlattices”. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **39.1-4** (1986), S. 59–68. DOI: 10.1016/0368-2048(86)85032-0.
- [226] **H. Tanaka, T. Matsumoto, T. Kawai und S. Kawai.** “Surface Structure and Electronic Property of Reduced  $\text{SrTiO}_3(100)$  Surface Observed by Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy”. In: *Japanese Journal of Applied Physics* **32.3B** (1993), S. 1405–1409. DOI: 10.1143/JJAP.32.1405.
- [227] **S. M. Walker, F. Y. Bruno, Z. Wang, A. de La Torre, S. Ricco, A. Tamai, T. K. Kim, M. Hoesch, M. Shi, M. S. Bahramy, P. D. C. King und F. Baumberger.** “Carrier-Density Control of the  $\text{SrTiO}_3$  (001) Surface 2D Electron Gas studied by ARPES”. In: *Advanced Materials* **27.26** (2015), S. 3894–3899. DOI: 10.1002/adma.201501556.
- [228] **P. A. Fleury, J. F. Scott und J. M. Worlock.** “Soft Phonon Modes and the  $110i\frac{1}{2}K$  Phase Transition in  $\text{SrTiO}_3$ ”. In: *Physical Review Letters* **21.1** (1968), S. 16–&. DOI: 10.1103/PhysRevLett.21.16.
- [229] **C. Z. Bi, J. Y. Ma, J. Yan, X. Fang, B. R. Zhao, D. Z. Yao und X. G. Qiu.** “Electron-phonon coupling in Nb-doped  $\text{SrTiO}_3$  single crystal”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* **18.8** (2006), S. 2553–2561. DOI: 10.1088/0953-8984/18/8/017.



- [230] **J. L. M. van Mechelen, D. van der Marel, C. Grimaldi, A. B. Kuzmenko, N. P. Armitage, N. Reyren, H. Hagemann und I. I. Mazin.** “Electron-phonon interaction and charge carrier mass enhancement in SrTiO<sub>3</sub>”. In: *Physical Review Letters* **100.22** (2008), S. 226403. DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.226403.
- [231] **J. F. Scott, A. Q. Jiang, S. A. T. Redfern, M. Zhang und M. Dawber.** “Infrared spectra and second-harmonic generation in barium strontium titanate and lead zirconate-titanate thin films: “Polaron” artifacts”. In: *Journal of Applied Physics* **94.5** (2003), S. 3333–3344. DOI: 10.1063/1.1596715.
- [232] **H. P. R. Frederikse, W. R. Thurber und W. R. Hosler.** “Electronic Transport in Strontium Titanate”. In: *Physical Review* **134.2A** (1964), A442–A445. DOI: 10.1103/PhysRev.134.A442.
- [233] **M. Ahrens, R. Merkle, B. Rahmati und J. Maier.** “Effective masses of electrons in n-type SrTiO<sub>3</sub> determined from low-temperature specific heat capacities”. In: *Physica B: Condensed Matter* **393.1-2** (2007), S. 239–248. DOI: 10.1016/j.physb.2007.01.008.
- [234] **D. M. Eagles, M. Georgiev und P. C. Petrova.** “Explanation for the temperature dependence of plasma frequencies in SrTiO<sub>3</sub> using mixed-polaron theory”. In: *Physical Review B* **54.1** (1996), S. 22–25. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.22.
- [235] **P. Calvani, M. Capizzi, F. Donato, S. Lupi, P. Maselli und D. Peschiaroli.** “Observation of a midinfrared band in SrTiO<sub>3-y</sub>”. In: *Physical Review B* **47.14** (1993), S. 8917–8922. DOI: 10.1103/PhysRevB.47.8917.
- [236] **Y.-K. Choi, T. Hoshina, H. Takeda, T. Teranishi und T. Tsurumi.** “Effects of oxygen vacancies and grain sizes on the dielectric response of BaTiO<sub>3</sub>”. In: *Applied Physics Letters* **97.21** (2010), S. 212907. DOI: 10.1063/1.3508947.
- [237] **J. T. Devreese, S. N. Klimin, J. L. M. van Mechelen und D. van der Marel.** “Many-body large polaron optical conductivity in SrTi<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub>”. In: *Physical Review B* **81.12** (2010), S. 125119. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.125119.
- [238] **C. Lee, J. Destry und J. L. Brebner.** “Optical absorption and transport in semiconducting SrTiO<sub>3</sub>”. In: *Physical Review B* **11.6** (1975), S. 2299–2310. DOI: 10.1103/PhysRevB.11.2299.
- [239] **D. van der Marel, J. L. M. van Mechelen und I. I. Mazin.** “Common Fermi-liquid origin of T<sup>2</sup> resistivity and superconductivity in n-type SrTiO<sub>3</sub>”. In: *Physical Review B* **84.20** (2011), S. 205111. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.205111.
- [240] **A. Höfer, M. Fechner, K. Duncker, M. Hoelzer, I. Mertig und W. Widdra.** “Persistence of Surface Domain Structures for a Bulk Ferroelectric above T<sub>C</sub>”. In: *Physical Review Letters* **108.8** (2012), S. 087602. DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.087602.

- [241] **J. Petzelt, J. Hlinka, S. Kamba, T. Ostapchuk, D. Noujni und I. Rychetsky.** “Effective infrared response of inhomogeneous ferroelectrics”. In: *Ferroelectrics* **334.1** (2006), S. 199–209. DOI: 10.1080/00150190600695818.
- [242] **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”. In: *Science* **304.5677** (2004), S. 1650–1653. DOI: 10.1126/science.1098252.
- [243] **D. A. Tenne et al.** “Probing nanoscale ferroelectricity by ultraviolet Raman spectroscopy”. In: *Science* **313.5793** (2006), S. 1614–1616. DOI: 10.1126/science.1130306.
- [244] **M. Kawai, D. Kan, S. Isojima, H. Kurata, S. Isoda, Y. Shimakawa, S. Kimura und O. Sakata.** “Critical thickness control by deposition rate for epitaxial BaTiO<sub>3</sub> thin films grown on SrTiO<sub>3</sub>(001)”. In: *Journal of Applied Physics* **102.11** (2007), S. 114311. DOI: 10.1063/1.2821915.
- [245] **M. Stengel, D. Vanderbilt und N. A. Spaldin.** “Enhancement of ferroelectricity at metal-oxide interfaces”. In: *Nature Materials* **8.5** (2009), S. 392–397. DOI: 10.1038/NMAT2429.
- [246] **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”. In: *Nature* **460.7251** (2009), S. 81–84. DOI: 10.1038/nature08128.
- [247] **M. Christel.** “Charakterisierung ferroelektrischer Eigenschaften von ultradünnen epitaktischen BaTiO<sub>3</sub>-Schichten mittels Rastersondenuntersuchungen”. Halle: Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2017.
- [248] **J. Prempfer.** “Mechanische Spannungen von BaTiO<sub>3</sub> und SrTiO<sub>3</sub> Atomlagen auf Metalleinkristallen”. Halle: Dissertation, Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, 2013.
- [249] **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 BaTiO<sub>3</sub> Films on Me(001) (Me = Fe, Pd, Pt) Surfaces”. In: *Physical Review Letters* **111.10** (2013), S. 105501. DOI: 10.1103/PhysRevLett.111.105501.
- [250] **P. Ghosez, E. Cockayne, U. V. Waghmare und K. M. Rabe.** “Lattice dynamics of BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, and PbZrO<sub>3</sub>: A comparative first-principles study”. In: *Physical Review B* **60.2** (1999), S. 836–843. DOI: 10.1103/PhysRevB.60.836.
- [251] **E. G. Maksimov, N. L. Matsko, S. V. Ebert und M. V. Magnitskaya.** “Some Problems in the Theory of Perovskite Ferroelectrics”. In: *Ferroelectrics* **354.1** (2007), S. 19–38. DOI: 10.1080/00150190701454461.

- [252] **G. Godefroy, B. Jannot und F. M. Michel-Calendini.** “Monovalent and heterovalent substitutions in BaTiO<sub>3</sub> single crystals: Effects on phase transitions”. In: *Phase Transitions* **33.1-4** (1991), S. 3–15. DOI: 10.1080/01411599108207706.
- [253] **H. Guo, L. Liu, Z. Chen, S. Ding, H. Lu, K.-j. Jin, Y. Zhou und B. Cheng.** “Structural and optical properties of BaTiO<sub>3</sub> ultrathin films”. In: *Europhysics Letters* **73.1** (2006), S. 110–115. DOI: 10.1209/epl/i2005-10360-3.
- [254] **Y. Xie, H.-t. Yu, G.-x. Zhang und H.-g. Fu.** “Lattice dynamics investigation of different transition behaviors of cubic BaTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub> by first-principles calculations”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* **20.21** (2008), S. 215215. DOI: 10.1088/0953-8984/20/21/215215.
- [255] **A. Raeliarijaona und H. Fu.** “Various evidences for the unusual polarization behaviors in epitaxially strained (111) BaTiO<sub>3</sub>”. In: *Journal of Applied Physics* **115.5** (2014), S. 054105. DOI: 10.1063/1.4864218.
- [256] **A. Raeliarijaona und H. Fu.** “Mode sequence, frequency change of nonsoft phonons, and LO-TO splitting in strained tetragonal BaTiO<sub>3</sub>”. In: *Physical Review B* **92.9** (2015), S. 094303. DOI: 10.1103/PhysRevB.92.094303.
- [257] **J. Bouillot, C. Escribe, W. J. Fitzgerald und L. Gnani.** “Measurement of optical modes in cubic BaTiO<sub>3</sub> by neutron scattering”. In: *Solid State Communications* **30.8** (1979), S. 521–523. DOI: 10.1016/0038-1098(79)91231-6.
- [258] **T. Trautmann und C. Falter.** “Lattice dynamics, dielectric properties and structural instabilities of SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* **16.32** (2004), S. 5955–5977. DOI: 10.1088/0953-8984/16/32/028.
- [259] **S. Tinte, M. G. Stachiotti, M. Sepliarsky, R. L. Migoni und C. O. Rodriguez.** “Atomistic modelling of BaTiO<sub>3</sub> based on first-principles calculations”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* **11.48** (1999), S. 9679–9690. DOI: 10.1088/0953-8984/11/48/325.
- [260] **J. Prempfer, D. Sander und J. Kirschner.** “In situ stress measurements during pulsed laser deposition of BaTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub> atomic layers on Pt(001)”. In: *Applied Surface Science* **335** (2015), S. 44–49. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.02.009.
- [261] **Y. L. Li und L. Q. Chen.** “Temperature-strain phase diagram for BaTiO<sub>3</sub> thin films”. In: *Applied Physics Letters* **88.7** (2006), S. 072905. DOI: 10.1063/1.2172744.
- [262] **R. A. Evarestov und A. V. Bandura.** “First-principles calculations on the four phases of BaTiO<sub>3</sub>”. In: *Journal of Computational Chemistry* **33.11** (2012), S. 1123–1130. DOI: 10.1002/jcc.22942.

- [263] “Barium oxide (BaO) crystal structure, lattice parameters, thermal expansion”. In: *II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds*. Hrsg. von **O. Madelung, U. Rössler und M. Schulz**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1999, S. 1–3. ISBN: 9783540313595. DOI: 10.1007/10681719\_250.
- [264] “Titanium oxide (TiO<sub>2</sub>): crystal structure, lattice parameters and related parameters of anatase”. In: *Non-Tetrahedrally Bonded Binary Compounds II*. Hrsg. von **O. Madelung, U. Rössler und M. Schulz**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2000, S. 1–6. ISBN: 9783540313618. DOI: 10.1007/10681735\_160.
- [265] “Titanium oxide (TiO<sub>2</sub>): crystal structure, lattice parameters and related parameters of rutile”. In: *Non-Tetrahedrally Bonded Binary Compounds II*. Hrsg. von **O. Madelung, U. Rössler und M. Schulz**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2000, S. 1–5. ISBN: 9783540313618. DOI: 10.1007/10681735\_161.
- [266] “Titanium oxide (TiO<sub>2</sub>): crystal structure, lattice parameters and related parameters of brookite”. In: *Non-Tetrahedrally Bonded Binary Compounds II*. Hrsg. von **O. Madelung, U. Rössler und M. Schulz**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2000, S. 1–5. ISBN: 9783540313618. DOI: 10.1007/10681735\_162.
- [267] **T. Matsumoto, M. Batzill, S. Hsieh und B. E. Koel**. “Fundamental studies of titanium oxide-Pt(100) interfaces II. Influence of oxidation and reduction reactions on the surface structure of TiO<sub>x</sub> films on Pt(100)”. In: *Surface Science* **572.2-3** (2004), S. 146–161. DOI: 10.1016/j.susc.2004.08.005.
- [268] **T. Matsumoto, M. Batzill, S. Hsieh und B. E. Koel**. “Fundamental studies of titanium oxide–Pt(100) interfaces I. Stable high temperature structures formed by annealing TiO<sub>x</sub> films on Pt(100)”. In: *Surface Science* **572.2-3** (2004), S. 127–145. DOI: 10.1016/j.susc.2004.08.006.
- [269] **H. T. Evans und R. D. Burbank**. “The Crystal Structure of Hexagonal Barium Titanate”. In: *The Journal of Chemical Physics* **16.6** (1948), S. 634. DOI: 10.1063/1.1746959.
- [270] **R. D. Burbank und H. T. Evans**. “The crystal structure of hexagonal barium titanate”. In: *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* **1.1-6** (1948), S. 330–&. DOI: 10.1107/S0365110X48000867.
- [271] **J. Akimoto, Y. Gotoh und Y. Oosawa**. “Refinement of hexagonal BaTiO<sub>3</sub>”. In: *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* **50.2** (1994), S. 160–161. DOI: 10.1107/S0108270193008637.
- [272] **R. M. Glaister und H. F. Kay**. “An Investigation of the Cubic-Hexagonal Transition in Barium Titanate”. In: *Proceedings of the Physical Society of London* **76.491** (1960), S. 763–771. DOI: 10.1088/0370-1328/76/5/317.

- [273] **D. Kolar, U. Kunaver und A. Recnik.** “Exaggerated anisotropic grain growth in hexagonal barium titanate ceramics”. In: *Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science* **166.1** (1998), S. 219–230. DOI: 10.1002/(SICI)1521-396X(199803)166:1<219::AID-PSSA219>3.0.CO;2-R.
- [274] **S. K. Nayak, H. T. Langhammer, W. A. Adeagbo, W. Hergert, T. Mueller und R. Boettcher.** “Chromium point defects in hexagonal BaTiO<sub>3</sub>: A comparative study of first-principles calculations and experiments”. In: *Physical Review B* **91.15** (2015), S. 155105. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.155105.
- [275] **K. Uchino, E. Sadanaga und T. Hirose.** “Dependence of the Crystal Structure on Particle Size in Barium Titanat”. In: *Journal of the American Ceramic Society* **72.8** (1989), S. 1555–1558. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1989.tb07706.x.
- [276] **M. Yashima, T. Hoshina, D. Ishimura, S. Kobayashi, W. Nakamura, T. Tsurumi und S. Wada.** “Size effect on the crystal structure of barium titanate nanoparticles”. In: *Journal of Applied Physics* **98.1** (2005), S. 014313. DOI: 10.1063/1.1935132.
- [277] **E. Buixaderas, S. Kamba, J. Petzelt, M. Wada, A. Yamanaka und K. Inoue.** “Study of phase transitions in hexagonal BaTiO<sub>3</sub> by means of far-infrared spectroscopy”. In: *Journal of the Korean Physical Society* **32.2** (1998), S. 578–580.
- [278] **C. Ammer, K. Meinel und M. Klaua.** “High quality Ag crystal surfaces for investigating the initial stages of Ag homoepitaxy”. In: *Physica Status Solidi A: Applied Research* **150.1** (1995), S. 507–519. DOI: 10.1002/pssa.2211500145.
- [279] **S. Schenk, S. Förster, K. Meinel, R. Hammer, B. Leibundgut, M. Paleschke, J. Pantzer, C. Dresler, F. O. Schumann und W. Widdra.** “Observation of a dodecagonal oxide quasicrystal and its complex approximant in the SrTiO<sub>3</sub>-Pt(111) system”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* **29.13** (2017), S. 134002. DOI: 10.1088/1361-648X/aa5bdb.
- [280] **D. A. Crandles, F. Eftekhari, R. Faust, G. S. Rao, M. Reedyk und F. S. Razavi.** “Kramers-Kronig-constrained variational dielectric fitting and the reflectance of a thin film on a substrate”. In: *Applied Optics* **47.23** (2008), S. 4205. DOI: 10.1364/AO.47.004205.
- [281] **F. P. de La Cruz, N. E. Massa, S. L. Cuffini und R. E. Carbonio.** “Infrared reflectivity of SrRuO<sub>3</sub>”. In: *Ferroelectrics* **185.1** (1996), S. 277–280. DOI: 10.1080/00150199608210532.
- [282] **T. Katsufuji, M. Kasai und Y. Tokura.** “In-plane and out-of-plane optical spectra of Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>”. In: *Physical Review Letters* **76.1** (1996), S. 126–129. DOI: 10.1103/PhysRevLett.76.126.
- [283] **Ismail, J. Zhang, R. Matzdorf, T. Kimura, Y. Tokura und E. W. Plummer.** “Surface lattice dynamics of layered transition metal oxides: Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> and La<sub>0.5</sub>Sr<sub>1.5</sub>MnO<sub>4</sub>”. In: *Physical Review B* **67.3** (2003), S. 035407. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.035407.

- [284] **C. Chen**. “Structure and Dynamics of Layered Transition Metal Compounds Driven by Broken Symmetry”. Louisiana: Dissertation, Louisiana State University, 2016.
- [285] **A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth und M. J. Rozenberg**. “Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions”. In: *Reviews of Modern Physics* **68.1** (1996), S. 13–125. DOI: 10.1103/RevModPhys.68.13.
- [286] **M. Jarrell, J. K. Freericks und T. Pruschke**. “Optical conductivity of the infinite-dimensional Hubbard model”. In: *Physical Review B* **51.17** (1995), S. 11704–11711. DOI: 10.1103/PhysRevB.51.11704.
- [287] **U. Fano**. “Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts”. In: *Physical Review* **124.6** (1961), S. 1866–&. DOI: 10.1103/PhysRev.124.1866.
- [288] **D. C. Langreth**. “Energy-Transfer at Surfaces - Asymmetric Line-Shapes and the Electron-Hole Pair Mechanism”. In: *Physical Review Letters* **54.2** (1985), S. 126–129. DOI: 10.1103/PhysRevLett.54.126.
- [289] **H. Rho, S. L. Cooper, S. Nakatsuji, H. Fukazawa und Y. Maeno**. “Lattice dynamics and the electron-phonon interaction in  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ ”. In: *Physical Review B* **71.24** (2005), S. 245121. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.245121.
- [290] **S. Sakita, S. Nimori, Z. Q. Mao, Y. Maeno, N. Ogita und M. Udagawa**. “Anisotropic properties of the excitation spectrum of  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  crystals ( $T_c=1.4\text{K}$ ) in the normal state investigated by Raman scattering”. In: *Physical Review B* **63.13** (2001), S. 134520. DOI: 10.1103/PhysRevB.63.134520.
- [291] **M. N. Iliev, V. N. Popov, A. P. Litvinchuk, M. V. Abrashev, J. Backstrom, Y. Y. Sun, R. L. Meng und C. W. Chu**. “Comparative Raman studies of  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ ,  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  and  $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ ”. In: *Physica B: Condensed Matter* **358.1-4** (2005), S. 138–152. DOI: 10.1016/j.physb.2004.12.069.
- [292] **H. L. Liu, S. Yoon, S. L. Cooper, G. Cao und J. E. Crow**. “Raman-scattering study of the charge and spin dynamics of the layered ruthenium oxide  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ ”. In: *Physical Review B* **60.10** (1999), R6980–R6983. DOI: 10.1103/PhysRevB.60.R6980.
- [293] **P. Lambin, L. Henrard, P. Thiry, C. Silien und J. P. Vigneron**. “The dielectric theory of HREELS, a short survey”. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **129.2-3** (2003), S. 281–292. DOI: 10.1016/S0368-2048(03)00079-3.
- [294] **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  $\text{BaTiO}_3$  thin films”. In: *Science* **306.5698** (2004), S. 1005–1009. DOI: 10.1126/science.1103218.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Kugelmodell des fcc-Kristallgitter mit $p(2 \times 2)$ -Überstruktur auf der (111) und $c(2 \times 2)$ -Überstruktur auf der (001)-Oberfläche . . . . .	12
2.2	Kugelmodell der Einheitszelle der kubischen $ABO_3$ -Perowskitstruktur	13
2.3	Kugelmodell der drei dipolaktiven Gitterschwingungen der kubischen $ABO_3$ -Perowskitstruktur . . . . .	14
2.4	Kugelmodell der (001)- und (111)-Oberfläche der kubischen Perowskitstruktur . . . . .	15
2.5	Kugelmodell der Einheitszelle der $BaTiO_3$ -Perowskitstruktur in der tetragonalen und kubischen Phase . . . . .	18
2.6	Kugelmodell der Einheitszellen der pseudokubischen $SrRuO_3$ -Perowskitstruktur . . . . .	19
2.7	Kugelmodell der Ruddlesdon-Popper-Serie der $ABO_3$ -Perowskitstruktur für $n = 1, 2, 3, \infty$ . . . . .	21
2.8	Flussdiagramm der Beziehungen zwischen den gebräuchlichen physikalischen Größen in der Elektrodynamik . . . . .	23
2.9	Reflektivität $R$ , Oberflächenverlustfunktion $\xi$ , Real- $\varepsilon_1$ und Imaginärteil $\varepsilon_2$ der dielektrischen Funktion sowie Real- $\sigma_2$ und Imaginärteil $\sigma_1$ der Leitfähigkeit für die Anregung eines Lorentz-Oszillators . . . . .	25
2.10	Reflektivität $R$ , Oberflächenverlustfunktion $\xi$ , Real- $\varepsilon_1$ und Imaginärteil $\varepsilon_2$ der dielektrischen Funktion sowie Real- $\sigma_2$ und Imaginärteil $\sigma_1$ der Leitfähigkeit für das erweiterte Oszillator-Modell . . . . .	27
2.11	Reflektivität $R$ , Oberflächenverlustfunktion $\xi$ , Real- $\varepsilon_1$ und Imaginärteil $\varepsilon_2$ der dielektrischen Funktion sowie Real- $\sigma_2$ und Imaginärteil $\sigma_1$ der Leitfähigkeit mit und ohne Plasmon . . . . .	29
2.12	Streugeometrie und Bidladungen im HREELS . . . . .	32
2.13	Schematischer Aufbau einer 4-Gitter-LEED-Optik . . . . .	35
2.14	Schematische Darstellung der Konstruktion der Ewaldkugel . . . . .	37
3.1	AFM-Aufnahme und Höhenprofil einer mittels HF-Ätzen präparierten $SrTiO_3$ (001)-Oberfläche . . . . .	41
3.2	Variationen der Halterung der verschiedenen Oxidkristalle . . . . .	43
3.3	Aufbau des Manipulators der HREELS-Apparatur . . . . .	45
3.4	Schematische Darstellung der Präparationskammer . . . . .	47
3.5	Schematischer Aufbau des HREELS Delta 0.5 Spektrometers . . . . .	48
4.1	Kugelmodell der Einheitszelle der Steinsalzstruktur . . . . .	50
4.2	RMEED-Oszillationen beim Wachsen von NiO auf Ag(001) . . . . .	51
4.3	LEED-Aufnahmen von NiO/Ag(001) verschiedener Dicken mit verschiedenen Satellitenstruktur . . . . .	52
4.4	HREEL-Spektren von NiO/Ag(001) verschiedener Dicken . . . . .	53

4.5	Schichtdickenabhängige Frequenz und Intensität der NiO-Moden . . .	54
4.6	Frequenzverschiebung in Abhängigkeit von den Spannung in NiO . .	56
4.7	Extraktion der Phononenparameter einer verspannten NiO-Schicht . .	57
4.8	Fit der Reflektivitätsdaten von dotiertem SrTiO <sub>3</sub> . . . . .	59
4.9	Berechnete und gemessene HREEL-Spektren von SrTiO <sub>3</sub> . . . . .	60
4.10	HREEL-Spektren von SrTiO <sub>3</sub> bei 300 und 100 K . . . . .	62
4.11	Multipeakfit der HREEL-Spektren von SrTiO <sub>3</sub> . . . . .	63
4.12	Aus HREEL-Spektren von SrTiO <sub>3</sub> extrahierte dielektrische Funktion	64
4.13	Plasmafrequenzen aus den HREEL-Spektren von dotiertem SrTiO <sub>3</sub> . .	65
4.14	Berechnete und gemessene HREEL-Spektren von BaTiO <sub>3</sub> . . . . .	67
4.15	HREEL-Spektren von BaTiO <sub>3</sub> bei 420, 300 und 100 K . . . . .	68
4.16	LEED-Aufnahmen von BaTiO <sub>3</sub> auf Au(001) und Pt(001) . . . . .	70
4.17	HREEL-Spektren von BaTiO <sub>3</sub> -Schichten verschiedener Dicken . . . .	71
4.18	Vergleich der HREEL-Spektren von BaTiO <sub>3</sub> auf Au(001) und Pt(001)	72
4.19	Schichtdickenabhängige Frequenz der BaTiO <sub>3</sub> -Moden . . . . .	73
4.20	LEED-Aufnahmen einer Heizserie einer BaTiO <sub>3</sub> -Schicht . . . . .	75
4.21	HREEL-Spektren einer Heizserie einer BaTiO <sub>3</sub> -Schicht . . . . .	77
4.22	Berechnete und gemessene HREEL-Spektren von hexagonalen BaTiO <sub>3</sub>	78
4.23	LEED-Aufnahmen von unterschiedlich präparierten BaTiO <sub>3</sub> auf Pt(111)	79
4.24	Vergleich der HREEL-Spektren von BaTiO <sub>3</sub> auf Pt(001) und Pt(111)	80
4.25	Strukturentwicklung beim Be- und Entnetzen von BaTiO <sub>3</sub> auf Pt(111)	81
4.26	LEED-Aufnahmen des OQC und 3 <sup>2</sup> .4.3.4-Approximanten . . . . .	82
4.27	HREEL-Spektren des OQC und 3 <sup>2</sup> .4.3.4-Approximanten . . . . .	83
4.28	HREEL-Spektren von Sr <sub>2</sub> Ru <sub>1</sub> O <sub>4</sub> bei 300 und 100 K . . . . .	85
4.29	Schematische Darstellung einer Fano-Resonanz . . . . .	86
4.30	HREEL-Spektrum von Sr <sub>2</sub> Ru <sub>1</sub> O <sub>4</sub> gefittet mit Fano-Resonanzen . . . .	87
4.31	Fano-Linienprofil in der Oberflächenverlustfunktion durch Kopplung von phononischer mit MIR-Anregung in der dielektrischen Funktion	88
4.32	HREEL-Spektren von Sr <sub>2</sub> Ru <sub>1</sub> O <sub>4</sub> und Sr <sub>2</sub> Ru <sub>0,8</sub> Ti <sub>0,2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	89
4.33	HREEL-Spektren von Sr <sub>2</sub> Ru <sub>1</sub> O <sub>4</sub> , Sr <sub>3</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub> und SrRuO <sub>3</sub> . . . . .	90
4.34	HREEL-Spektren nach CO-Dosierung auf Sr <sub>2</sub> Ru <sub>1</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	91
4.35	Intensität der CO-Moden auf Sr <sub>2</sub> Ru <sub>1</sub> O <sub>4</sub> in Abhängigkeit von der Do- sierung . . . . .	92
6.1	Prinzip des HREELS in spekulärer Geometrie . . . . .	99
6.2	Intensität der elastisch gestreuten Elektronen für verschiedene Streu- winkel . . . . .	100
6.3	Aus der HREELS-Messung extrahierte Reflektivität von SrTiO <sub>3</sub> im Vergleich mit Reflektivitätsmessungen . . . . .	101
6.4	Relative Intensität der FK-Moden von SrTiO <sub>3</sub> in Abhängigkeit von der Dotierung . . . . .	102
6.5	HREELS-Messungen an (001) und (111) orientierten BaTiO <sub>3</sub> . . . . .	102
6.6	HREELS-Messungen an 4,0 nm dicken BaTiO <sub>3</sub> auf Pt(001) bei ver- schiedenen Temperaturen . . . . .	104
6.7	Oberflächenverlustfunktion für Sr <sub>2</sub> Ru <sub>1</sub> O <sub>4</sub> mit und ohne Plasmon bzw. MIR-Peak . . . . .	105



---

6.8	Oberflächenverlustfunktion für $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$ mit verschiedenen Frequenzen des MIR-Peaks . . . . .	106
6.9	Oberflächenverlustfunktion für $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$ mit verschiedenen Dämpfungen und Oszillatorstärken des MIR-Peaks . . . . .	107
6.10	Oberflächenverlustfunktion für $\text{Sr}_2\text{Ru}_1\text{O}_4$ mit verschiedenen Frequenzen und Dämpfungen des Plasmons . . . . .	107



# Abkürzungsverzeichnis

<b>GMR</b>	Giant MagnetoResistance, (engl.)
<b>2DEG</b>	2 Dimensional Electron Gas, (engl.)
<b>MBE</b>	Molecular Beam Epitaxy, (engl.)
<b>LEED</b>	Low-Energy Electron Diffraction, (engl.)
<b>AES</b>	Auger Electron Spectroscopy, (engl.)
<b>STM</b>	Scanning Tunneling microscopy, (engl.)
<b>AFM</b>	Atomic-Force Microscopy, (engl.)
<b>XPS</b>	X-Ray Spectroscopy, (engl.)
<b>SXRD</b>	Surface X-Ray Diffraction, (engl.)
<b>HREELS</b>	High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy, (engl.)
<b>IRAS</b>	Infrared Reflection Absorption Spectroscopy, (engl.)
<b>THz-TDS</b>	Terahertz Time-Domain Spectroscopy, (engl.)
<b>OQC</b>	Oxide QuasiCrystal, (engl.)
<b>fcc</b>	face-centered cubic, (engl.)
<b>UHV</b>	Ultra High Vacuum, (engl.)
<b>LFL</b>	Landau Fermi Liquid, (engl.)
<b>QCP</b>	Quantum Critical Point, (engl.)
<b>FK</b>	Fuchs-Kliewer (-Phonon) synonym zu Oberflächenphonon-Polariton
<b>FTIR</b>	Fourier Transform Infrared Spectroscopy, (engl.)
<b>HAS</b>	Helium Atom Scattering, (engl.)
<b>INS</b>	Inelastic Neutron Scattering, (engl.)
<b>SPA-LEED</b>	Spot Profile Analysis Low-Energy Electron Diffraction, (engl.)
<b>PLD</b>	Pulsed Laser Deposition, (engl.)
<b>RHEED</b>	Reflection High-Energy Electron Diffraction, (engl.)
<b>PFM</b>	Piezoresponse Force Microscopy, (engl.)
<b>QMS</b>	Quadrupole Mass Spectrometer, (engl.)
<b>TPD</b>	Temperature Programmed Desorption, (engl.)
<b>EBE</b>	Electron Beam Evaporator, (engl.)

<b>RMEED</b>	Reflection Medium Energy Electron Diffraction, (engl.)
<b>FWHM</b>	Full Width at Half Maximum, (engl.)
<b>MIR</b>	Mid-InfraRed, (engl.)
<b>DFT</b>	Density Functional Theory, (engl.)
<b>TO</b>	Transversal Optisch
<b>LO</b>	Longitudinal Optisch

# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich, gemäß dem § 5 10 der Promotionsordnung der Naturwissenschaftlichen Fakultäten I, II und III der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg vom 13.07.2016, die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe, noch keine vergeblichen Promotionsversuche unternommen habe und die Dissertation weder in der gegenwärtigen noch in einer anderen Fassung bereits einer anderen Fakultät vorgelegen habe.

Halle (Saale), den 21. Januar 2018



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: M.Sc. Florian Otto Schumann  
Geburtsdatum: 02.09.1988  
Geburtsort: Lutherstadt Eisleben  
Geschlecht: männlich  
Wohnort: Am Heiderand 27, 06120 Halle  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig

## Bildungsweg

Seit 01.01.2013 Promotion an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Physik, Oberflächen- und Grenzflächenphysik

18.12.2012 Abschluss: Master of Science (M.Sc.)

01.10.2010 – 18.12.2012 Master-Studiengang Physik (120 Leistungspunkte) an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg mit dem Schwerpunkt Oberflächen- und Grenzflächenphysik, Anfertigung einer Masterarbeit zum Thema „Hochaufgelöste Elektronenenergieverlustspektroskopie an epitaktischen Bariumtitanatschichten“

30.09.2010 Abschluss: Bachelor of Science (B.Sc.)

01.10.2007 – 30.09.2010 Bachelor-Studiengang Physik (180 Leistungspunkte) an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg mit dem Schwerpunkt Nanostrukturierte Materialien, Anfertigung einer Bachelorarbeit zum Thema „Transportmessungen an organischen Spinventilen“

31.07.2007 Schulabschluss: Allgemeine Hochschulreife (Abitur)

08.08.2001 – 31.07.2007 Johann-Gottfried-Herder-Gymnasium, Halle (Saale)

01.09.1999 – 28.06.2001 Sekundarschule Freiimfelde, Halle (Saale)

05.08.1995 – 22.07.1999 Grundschule Freiimfelde, Halle (Saale)

Halle (Saale), den 21. Januar 2018





# Publikationsliste

## Veröffentlichungen in Fachzeitschriften

1. **S. Förster, M. Trautmann, S. Roy, W. A. Adeagbo, E. M. Zollner, R. Hammer, F. O. Schumann, K. Meinel, S. K. Nayak, K. Mohseni, W. Hergert, H. L. Meyerheim und W. Widdra.** “Observation and Structure Determination of an Oxide Quasicrystal Approximant”. In: *Physical Review Letters* **117.9** (2016), S. 095501. DOI: 10.1103/PhysRevLett.117.095501.
2. **S. Roy, K. Mohseni, S. Förster, M. Trautmann, F. O. Schumann, E. M. Zollner, H. L. Meyerheim und W. Widdra.** “The Kepler tiling as the oldest complex surface structure in history: X-ray structure analysis of a two-dimensional oxide quasicrystal approximant”. In: *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **231.12** (2016), S. 749–755. DOI: 10.1515/zkri-2016-2004.
3. **K. L. Kostov, F. O. Schumann, S. Polzin, D. Sander und W. Widdra.** “NiO growth on Ag(001): A layer-by-layer vibrational study”. In: *Physical Review B* **94.7** (2016), S. 075438. DOI: 10.1103/PhysRevB.94.075438.
4. **K. L. Kostov, S. Polzin, F. O. Schumann und W. Widdra.** “Surface phonons of NiO(001) ultrathin films grown pseudomorphically on Ag(001)”. In: *Surface Science* **643.SI** (2016), S. 23–29. DOI: 10.1016/j.susc.2015.08.022.
5. **S. Schenk, S. Förster, K. Meinel, R. Hammer, B. Leibundgut, M. Paleschke, J. Pantzer, C. Dresler, F. O. Schumann und W. Widdra.** “Observation of a dodecagonal oxide quasicrystal and its complex approximant in the SrTiO<sub>3</sub>-Pt(111) system”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* **29.13** (2017), S. 134002. DOI: 10.1088/1361-648X/aa5bdb.
6. **M. Gruenewald, M. Wahler, F. Schumann, M. Michelfeit, C. Gould, R. Schmidt, F. Wuerthner, G. Schmidt und L. W. Molenkamp.** “Tunneling anisotropic magnetoresistance in organic spin valves”. In: *Physical Review B* **84.12** (2011), S. 125208. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.125208.
7. **S. Förster, J. I. Flege, E. M. Zollner, F. O. Schumann, R. Hammer, A. Bayat, K.-M. Schindler, J. Falta und W. Widdra.** “Growth and decay of a two-dimensional oxide quasicrystal: High-temperature in situ microscopy”. In: *Annalen der Physik* **529.1-2** (2017), S. 1600250. DOI: 10.1002/andp.201600250.

## Vorträge auf Konferenzen

1. **F. Schumann, K. Meinel, A. Trützscher, K. Gillmeister und W. Widdra**  
„Identification of the surface phonons of BaTiO<sub>3</sub>(001) and ultrathin films of BaTiO<sub>3</sub> on metal substrates“  
Frühjahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg (2013)
2. **F. Schumann, K. Meinel, J. Lotze und W. Widdra**  
„Surface phonons of titanium oxide ultrathin films on Pt(001)“  
Frühjahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden (2014)
3. **F. Schumann, K. Meinel, A. Trützscher und W. Widdra**  
„Surface phonons of BaTiO<sub>3</sub>(001) and BaTiO<sub>3</sub> ultrathin films on Pt(001) and Au(001)“  
Frühjahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin (2015)
4. **F. Schumann, K. Meinel, A. Trützscher und W. Widdra**  
„Surface phonons of BaTiO<sub>3</sub> (001) as single crystal and ultrathin films“  
International Conference on Vibrations at Surfaces, Donostia-San Sebastián (2015)
5. **F. Schumann, K. Meinel und W. Widdra**  
„Vibrational Properties of ultrathin Perovskite Films“  
European Conference on Surface Science, Szeged (2017)

# Danksagung

Ich bedanke mich bei der gesamten Fachgruppe Oberflächen- und Grenzflächenphysik für fachliche Diskussionen, unentwegte Bereitschaft zur Hilfe und die freundliche und kreative Arbeitsatmosphäre. Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Wolf Widdra, für die Möglichkeit einer Dissertation in seiner Fachgruppe zu dem hier vorliegenden Thema. Ich danke ihm auch für die intensiven und konstruktiven Diskussionen, sein mir entgegengebrachtes Vertrauen und seine offene Art.

Dr. Klaus Meinel danke ich für die intensive Zusammenarbeit an den dünnen Schichten, den damit verbundenen Diskussionen der Ergebnisse und für das Lektorat der Arbeit. Bei Prof. Dr. Krassimir Kostov bedanke ich mich für die all-jährige zweimonatige Hilfe im Labor sowie für die Diskussionen über das HREELS und die Daten. Dr. Klaus Meinel, Prof. Dr. Krassimir Kostov und Dr. Stefan Förster danke ich für das Teilen ihres Wissens und ihrer Erfahrungen über die Oberflächenphysik und UHV-Anlagen.

Ein spezieller Dank gilt Dipl. Ing. Ralf Kulla für das Lösen technischer Probleme an der UHV-Apparatur, das Verwirklichen jeglicher Sonderwünsche und seiner fachlichen Kompetenzen in allen technischen Fragen. Durch die Zusammenarbeit mit ihm habe ich einen tieferen Einblick in die Ultrahochvakuumtechnik, Materialkunde und Konstruktion von Bauteilen erhalten.

Für die professionelle und schnelle Realisierung aller Maßanfertigungen danke ich der mechanische und elektronische Werkstatt, stellvertretend Meister Büttner und Meister Schmetzdorf. Für die mehrmaligen schnellen Reparaturen der HREELS-Elektroniken, der Überarbeitung veralteter Elektroniken und die Einblicke in die Elektrotechnik bedanke ich mich bei Andreas Müller.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie und insbesondere meiner Freundin Janine Böhm bedanken, für die Abwechslung und Zerstreuung während der arbeitsfreien Zeit sowie die Unterstützungen und Ermunterungen über die gesamte Zeit hinweg, in der diese Arbeit entstanden ist.