

Experimentelle Untersuchung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung in oberflächennahen 2DEG-Systemen

Dissertation

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

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

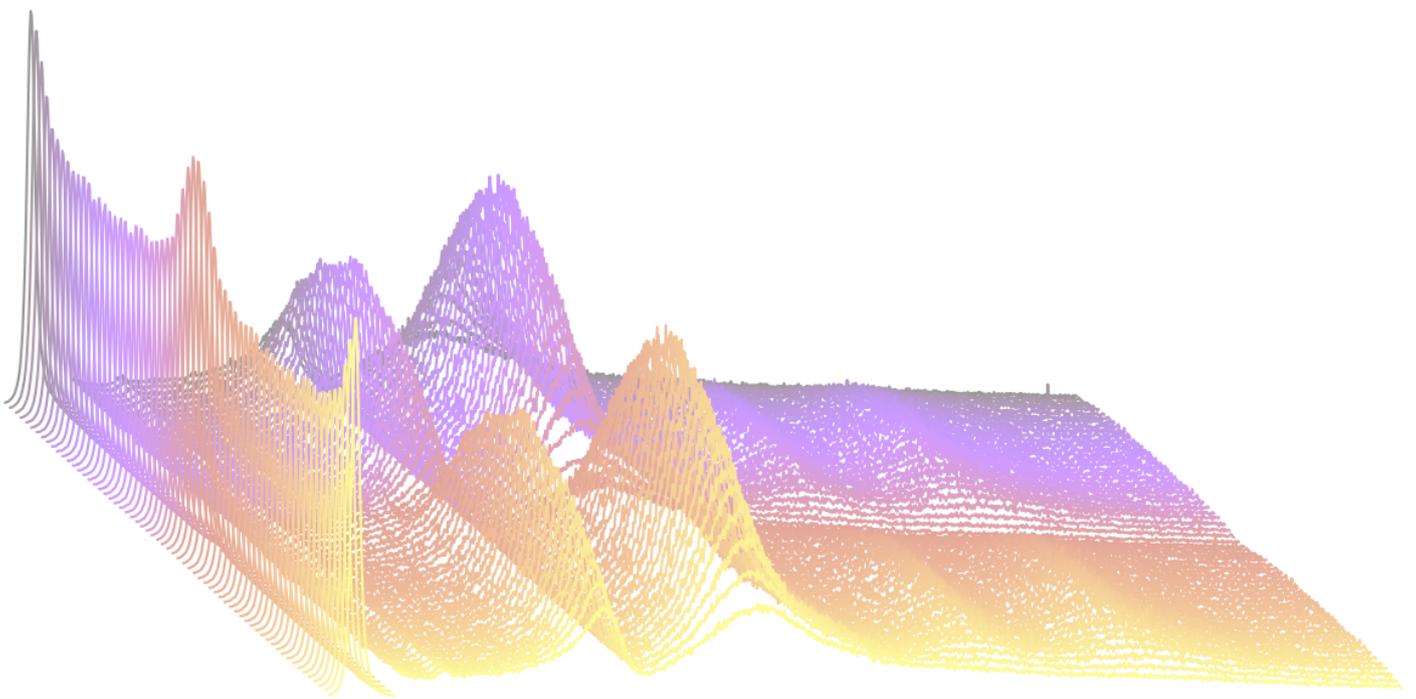
vorgelegt von

Herrn Hannes Herrmann

Gutachter:

1. Prof. Dr. Wolf Widdra (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
2. Prof. Dr. Kathrin Dörr (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
3. Prof. Dr. Felix Baumberger (Universität Genf)

Tag der öffentlichen Verteidigung: 29.01.2025



Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Theoretische Grundlagen | 5 |
| 2.1 | Zweidimensionale Elektronengase | 5 |
| 2.2 | Phononen im Festkörper | 7 |
| 2.3 | Phonon-Polaritonen | 8 |
| 2.4 | Infrarot-aktive Phononen am Beispiel eines dipolaktiven Lorentz-Oszillators | 11 |
| 2.5 | Beschreibung freier Elektronen im Drude-Modell | 12 |
| 2.6 | Aus der dielektrischen Funktion abgeleitete Größen | 14 |
| 2.7 | Komposition von Phononen- und Drude-Anteil | 15 |
| 3 | Experimentelle Details | 19 |
| 3.1 | UHV-Apparatur | 19 |
| 3.2 | HREELS | 20 |
| 3.3 | Materialparameter | 23 |
| 3.3.1 | Strontiumtitanat SrTiO_3 | 23 |
| 3.3.2 | Kaliumtantalat KTaO_3 | 24 |
| 3.4 | Probenpräparation einheitlich terminierter Perowskit-Oberflächen | 24 |
| 3.5 | 2DEG-Präparation | 26 |
| 3.6 | Datenaufbereitung, Darstellung und Normierung | 28 |
| 3.7 | Modellierung der HREELS-Spektren | 30 |
| 3.7.1 | Theoretische Modellierung der HREELS-Spektren | 30 |
| 3.7.2 | Anpassung der HREELS-Spektren | 31 |
| 3.8 | Limitierungen der HREELS-Modellierung | 33 |
| 3.8.1 | Informationstiefe | 33 |
| 3.8.2 | Tiefenabhängigkeit der Drude-Terme | 33 |
| 4 | Oberflächen-Phonon-Polaritonen der reinen STO(001) | 35 |
| 4.1 | Schwingungsspektroskopie an STO(001) | 35 |
| 4.2 | Theoretische Beschreibung der Phononen | 38 |
| 4.3 | O-Diffusionsprozesse auf STO(001) | 41 |
| 5 | 2DEG-Systeme auf STO(001) | 45 |
| 5.1 | SPP-Linienform in Anwesenheit eines 2DEGs | 45 |
| 5.2 | Thermisch-induziertes 2DEG | 45 |
| 5.2.1 | Thermisches Erzeugen | 46 |
| 5.2.2 | Schaltvorgang | 51 |
| 5.2.3 | Adsorptions- und Desorptionseffekte | 58 |

| | | |
|-----------------|---|-----------|
| 5.2.4 | Schaltbares 2DEG unter ^{18}O -Einfluss | 61 |
| 5.2.5 | Temperaturabhängigkeit | 63 |
| 5.3 | Elektronenstrahl-induziertes 2DEG | 66 |
| 5.4 | Depositions-induziertes 2DEG an der Grenzfläche $\text{EuO}_x/\text{STO}(001)$ | 67 |
| 5.4.1 | Ultradünne EuO_x -Filme | 67 |
| 5.4.2 | Dicke EuO_x -Filme | 67 |
| 5.5 | Ausbildung von O-Fehlstellen | 72 |
| 5.6 | Elektron-Phonon-Wechselwirkung | 74 |
| 5.6.1 | Elektron-Phonon-Wechselwirkung im 2DEG | 76 |
| 5.6.2 | Anwendung auf $\text{STO}(001)$ | 80 |
| 6 | 2DEG-Systeme auf $\text{KTO}(001)$ und $\text{KTO}(111)$ | 83 |
| 6.1 | Oberflächen-Phonon-Polaritons der $\text{KTO}(001)$ und $\text{KTO}(111)$. . | 83 |
| 6.2 | Depositions-induziertes 2DEG an der Grenzfläche $\text{EuO}_x/\text{KTO}(001)$ | 84 |
| 6.3 | Elektron-Phonon-Wechselwirkung auf $\text{KTO}(001)$ | 90 |
| 7 | Phononen dünner TiO_x-Filme | 93 |
| 7.1 | TiO_x -Strukturen auf $\text{Pt}(111)$ | 93 |
| 7.2 | Umwandlung einer TiO_x -Struktur in einen OQC | 97 |
| 8 | Zusammenfassung | 99 |
| Appendix | | I |
| A | Weitere Datensätze | II |
| B | Komposition Phononen und Drudeanteil | IV |
| C | Drude-Term-Phasenraum, weitere Ausschnitte | VI |
| D | Oberflächenverlustfunktion der Elektron-Phonon-Kopplung | XIII |
| E | Modellierung der HREELS-Daten | XVI |
| F | Elektronische Anregungen bei $E_i = 36\text{ eV}$ | XX |
| | Literaturverzeichnis | XXIV |
| | Danksagung | XXXVII |
| | Eigenständigkeitserklärung | XXXIX |
| | Lebenslauf | XLI |
| | Publikationsliste und Konferenzbeiträge | XLIII |

Einleitung 1

Die zunehmende Erwärmung der Erde stellt uns vor die Herausforderung, den folgenden Generationen das Leben auf unserem Planeten zu ermöglichen [1]. Hierfür wurden in der letzten Dekade immense Anstrengungen unternommen, sodass nun unter anderem Fahrzeuge mit Elektromotor [2], erneuerbare Energien [3, 4] und deren effektive Nutzung [5, 6] im Alltag eine zunehmend wichtigere Rolle spielen. Denn in unserer heutigen hochtechnisierten Welt sind elektrisch betriebene Geräte auf Basis von Halbleiterbauelementen kaum noch weg zu denken: In jedem Gerät, vom Staubsauger bis hin zum Hochleistungscomputer, findet sich eine Vielzahl von schaltbaren Halbleiterbauelementen, den Transistoren. Diese Geräte und damit auch deren Bauelemente werden von Jahr zu Jahr kleiner, zuverlässiger und leistungsfähiger. Durch die mannigfaltigen Anwendungsgebiete ist das Interesse an Neuerungen in der Halbleiterentwicklung immens und führte zu einem bis dahin unvorstellbaren technologischen Fortschritt. In den letzten Dekaden konnte jährlich eine Verdopplung der schaltbaren Elemente in einem Prozessor erreicht werden. Dieser Fortschritt ist als Moores-Law [7] bekannt. Neben der Entwicklung ist die effektive Nutzung der zur Verfügung stehenden Energie ein Kernpunkt der aktuellen Forschung. Ein wichtiger Faktor hierbei ist die Verringerung der Energieverluste und die anpassbare Anzahl der Ladungsträgerdichte bei der Stromleitung.

Allerdings unterliegt dieser Fortschritt auch den Grenzen der Physik. Auf immer kleineren Längenskalen im nm-Bereich spielen Effekte wie Quantenfluktuationen, Tunnelprozesse und Oberflächeneffekte zunehmend eine wesentliche Rolle [8, 9]. Ebenso gelangen photolithografische Prozesse zur Transistorherstellung an die physikalischen Auflösungsgrenzen des Lichts [10]. Die Weiterentwicklung der Stromleitungsmechanismen in Transistoren bringt ein enormes Potential, gerade in unserer Zeit, da effiziente Ressourcennutzung zu einer unabdingbaren Voraussetzung für das Vorankommen der Menschheit wird.

Eine bewährte Materialklasse, die sich den Oxiden zuordnen lässt, stellen die A-B-O₃-Perowskite dar. Diese machen einen Großteil der Verbindungen unserer Erdkruste aus und zeichnen sich durch Beständigkeit unter atmosphärischem Einfluss aus. Da in diesen Verbindungen durch die Wahl der Materialien A und B Festkörpereigenschaften wie Bandlücken fast beliebig eingestellt werden können [11–13], eignen sich Perowskite sehr gut für Solarzellen [14], Photodioden [15, 16] oder modulationsdotierten Feldeffekttransistoren (engl. Modulation-doped field-effect transistor, MODFET) [17–21]. Im Vergleich zu den am weitesten verbreiteten Feldeffekttransistoren auf Siliziumbasis (engl. Metal oxide semiconductor field-effect transistor, MOSFET) [22–24] kann beim Ladungstransport in MODFETs eine deutlich höhere Elektronen-Mobilität erreicht werden [25]. Zugrunde liegt dabei die Physik des zweidimensionalen Elektronengases (engl. Two-dimensional electron gas, 2DEG) [26], einer nahezu verlustfreien Leiterschicht, die in einer Halbleiterheterostruktur erstmals an der Grenzfläche der Perowskite Lanthanaluminat (LaAlO₃,

LAO) und Strontiumtitanat (SrTiO_3 , STO) [27] nachgewiesen wurde.

Die bisher beschriebenen Prozesse erfolgen ausschließlich über den klassischen Elektronentransport, bei dem die Ladung des Elektrons übertragen werden muss. Dies führt zu den bereits ausgeführten Verlusten durch die Leitung der Elektronen. Einen Gegenentwurf hierzu liefert die Spintronik, bei der die Übertragung von Informationen über den Drehimpuls (oder Spin) des Elektrons erfolgt [28]. Bei Materialien mit hoher Spin-Bahn Aufspaltung, wie Kaliumtantalat (KTaO_3 , KTO) mit 400 meV, kann sogar eine selektive Leitung von Spins durch geschicktes Einstellen der Bandlücke erzeugt werden [29–34]. Ein großes Problem stellt allerdings die Verknüpfung beider Ansätze dar, da die aktuelle Informationsleitung fast ausschließlich auf Leitungstransport beruht. Somit ist es essentiell die notwendigen Prozesse für einen Spin-to-Charge-/Charge-to-Spin-Bauteil besser zu verstehen [35–37]. Der Wirkungsgrad einer solchen Umwandlung vom Leitungs- in den Spin-Transport ist maßgeblich von Elektron-Streuprozessen im Festkörper bestimmt.

Ein wichtiger Baustein hierfür ist die Kopplung von Gitterschwingungen und elektronischen Zuständen: die Elektron-Phonon-Kopplung [38, 39]. Diese ermöglicht es, die thermische und elektrische Leitfähigkeiten auf makroskopischer Ebene zu verstehen. Auf mikroskopischer Ebene hingegen ist die Beschreibung durch die enorme Anzahl an Phononen und Elektronen in einem Festkörper sehr rechenintensiv, da jedes Elektron mit fast beliebig vielen Phononen interagieren kann und umgekehrt [40]. Eine große Herausforderung stellt zudem die Impulsabhängigkeit der Kopplung dar. Daher werden für diese Arbeit die Perowskite als Materialsystem gewählt, da diese eine maximale Elektron-Phonon-Wechselwirkung am Γ -Punkt aufzeigen [41–43].

Für die Untersuchung dieser Kopplung an Oberflächen, bedarf es aufwändiger experimenteller Methoden, wie winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie (engl. Angle resolved photoemission spectroscopy, ARPES)[44], Helium-Atom-Streuung (engl. Helium atom scattering, HAS) oder hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl. High-resolution electron energy loss spectroscopy, HREELS). Im Fall der ARPES werden viele Elektronen mit Anregungsenergien im eV-Bereich angeregt und deren Interaktion anhand der Änderung der Linienbreite im meV-Bereich analysiert. Bei der HREELS und HAS werden Phononen im meV- angeregt und deren Dämpfung durch die Elektronen im eV-Bereich betrachtet. Folglich sind diese beiden Methoden exzellent, um die Elektron-Phonon-Wechselwirkung von der Phonon-Seite aus zu betrachten.

Die nachfolgende Arbeit untersucht diese Kopplung mittels HREELS anhand eines reproduzierbar steuerbaren elektronischen Systems (2DEG) mit den Phononen eines Perowskit. Hierfür werden verschieden erzeugte 2DEGs an den Perowskit-Ober- und Grenzflächen von STO(001), KTO(001) und KTO(111) vorgestellt. Mittels der präzisen Einstellung der Ladungsträgerdichte des 2DEGs ist es erstmals möglich, die Elektron-Phonon-Wechselwirkung als Funktion der Ladungsträgerdichte zu untersuchen. Insbesondere wird die Wechselwirkung der elektronischen Zustände mit den starken dipolaktiven Phononen der oxidischen Oberflächen schwingungsspektroskopisch am Γ -Punkt untersucht.

Eine weitere Stärke der HREELS-Methode liegt in der vollständigen Beschreibbarkeit des Spektrums. In dieser Arbeit werden HREELS-Spektren mit der dielektrischen Funktion modelliert, die neben den Phononenparametern der Oberfläche

ebenso Ladungsträgerdichten der 2DEG-Systeme liefert. Über die dielektrische Funktion lassen sich elektronische Zustände des 2DEGs aus ARPES-Messungen mit Transport-Messungen als auch Phononenparametern aus der Infrarotspektroskopie vereinen.

Theoretische Grundlagen 2

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der dielektrischen Funktion mit Fokus auf die Themen der Arbeit erläutert. Beginnend mit der Beschreibung des zweidimensionalen Elektronengases (2DEG) und der Schwingungen im Festkörper anhand eindimensionaler Atomketten wird die Kopplung dieser Phononen mit Licht und die Ausbildung der Phonon-Polaritons diskutiert. Anhand der klassischen Mechanik werden die Phononen als Lorentz-Oszillator und Plasmaschwingungen mithilfe des Drude-Modells erläutert. Darauf folgt ein Exkurs der abgeleiteten Größen aus der dielektrischen Funktion, um das abschließende Kapitel der Verknüpfung von Phononen und Drude-Modell anschaulicher diskutieren zu können.

2.1. Zweidimensionale Elektronengase

Dreidimensionale Elektronengase (3DEG), sind in der Festkörperphysik hinreichend beschrieben [45, 46] und erklären die Leitungsmechanismen in einem Metall. In hetero Halbleiterstrukturen, ist die Ausbildung eines 3DEG deutlich erschwert. Wird aber lokal eine Bandverbiegung erzeugt, so können in einer Heterostruktur lokal begrenzt Zustände unter der Fermienergie E_F populiert werden. Ein Beispiel für diesen Effekt anhand eines modulationsdotierter Feldeffekttransistors (engl. Modulation-doped field-effect transistor, MODFET) ist in Abbildung 2.1 aufgetragen.

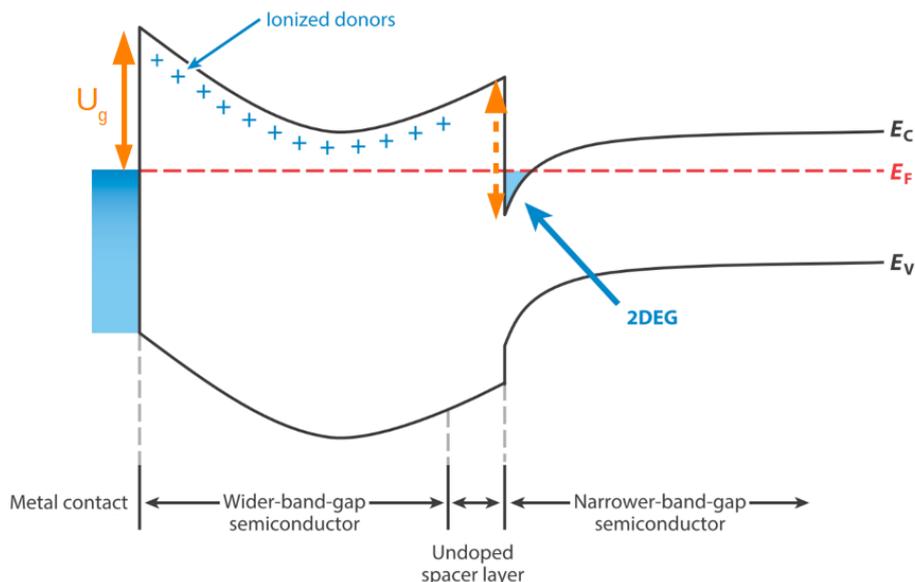


Abbildung 2.1.: Banddiagramm der Lösung für die Leitungsbandunterkante E_c für ein MODFET-Schichtsystem. An der Grenzfläche der intrinsischen Halbleiterschicht und Halbleiter mit geringerer Bandlücke wird das Leitungsband unter E_F gezogen und erzeugt populierte Zustände für ein 2DEG. Entnommen aus [47].

Dieser besteht aus einem Schichtsystem mit einer Deckschicht (metal contact), einem n-dotierten Halbleiter mit großer Bandlücke (wider gap semiconductor), einer intrinsischen Halbleiterschicht (undoped spacer layer) auf einem Substrat mit geringerer Bandlücke (narrow bandgap semiconductor). Durch das Anlegen einer Gate-Spannung U_g wird das Leitungsbandminimum angehoben, erzeugt einen Ladungsüberschuss in der n-dotierten Halbleiterschicht und daraus resultiert die Bandverbiegung an der Grenzfläche zum Substrat. Durch die Höhe der Gate-Spannung kann somit auch die Bandverbiegung am Interface zwischen der intrinsischen Halbleiterschicht und dem Substrat gesteuert werden. Dies ermöglicht es die Leitfähigkeit stufenlos anzupassen.

Durch die Bandverbiegung in positiver z -Richtung erfolgt die Beschreibung der Elektronen im 2DEG über das Modells eines Teilchens in einem dreieckigen Potentialtopf. In der xy -Ebene parallel zur Oberfläche werden die Elektronen als frei beweglich angenommen. Die Lösung des Problems [48] resultiert in der freien Elektronendispersionen in der xy -Ebene und entarteten Zuständen mit z -Komponente. Wie in Abbildung 2.2 aufgetragen, verschieben sich im Strontiumtitanat-Fall (SrTiO_3 , STO), die Bänder im Potentialtopf, sodass vor allem das d_{xy} -Band in der xy -Ebene deutlich unter die d_{yz} -, d_{xz} -Bänder mit z -Komponente gezogen wird [49].

Die so erzeugten besetzten Zustände knapp unterhalb der Fermienergie können, wie in Abbildung 2.2 (d) dargestellt, mit winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie (engl. Angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES) über die gesamten Brillouin-Zone aufgenommen werden. Aus der Krümmung der Bandstrukturen in den ARPES-Untersuchungen können sehr genau die relativen Massen der Elektronen bestimmt werden, die für die Bestimmung der Elektronenmobilität benötigt wird.

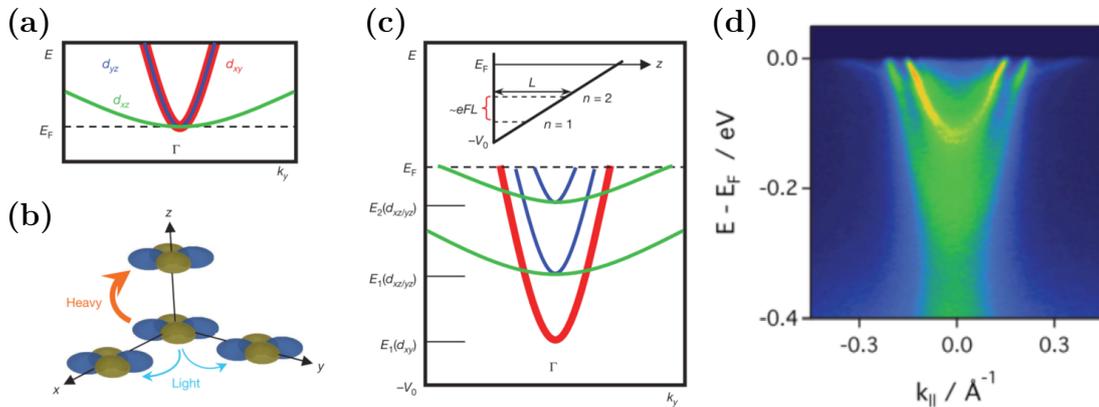


Abbildung 2.2.: 2DEG-Zustände auf STO. (a) Bänder des STO-Festkörpers, (b) Orbitalstrukturen im Realraum, (c) Verzerrung der Bänder durch den dreieckigen Potentialtopf und (d) Bandstruktur der 2DEG-Zustände auf STO(001) aus ARPES-Messungen. Darstellungen (a)-(c) entnommen aus [49] und (d) entnommen aus [41].

2.2. Phononen im Festkörper

Im Unterschied zu den Fluiden stehen in einem Festkörper die Atome mit ihren Nachbarn über starke attraktive und repulsive Kräfte im Kontakt. Dieses Problem lässt sich in erster Näherung als eine eindimensionale (1D) Atomkette beschreiben. Selbige ist in der Literatur [46, 50] bereits ausführlich diskutiert, sodass der Fokus in diesem Kapitel auf die Kernelemente beschränkt wird, um die Ausführungen zur dielektrischen Funktion verständlicher zu gestalten.

Im Fall der 1D-Kette wird angenommen, dass gleiche Atome durch ein Masse-Feder-System verbunden schwingen (Abb. 2.3 (a)). Gleichung 2.1 bildet das Fundament für die Dispersionsrelation ω_{1D1a} eines akustischen Phonons, die in Abbildung 2.3 (b) aufgetragen ist.

$$\omega_{1D1a} = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| \quad (2.1)$$

Hierbei beschreibt M die Masse der einzelnen Schwinger, C die Kraftkonstante, q den reziproken Gittervektor und a den Nächstnachbarabstand zwischen zwei Atomen.

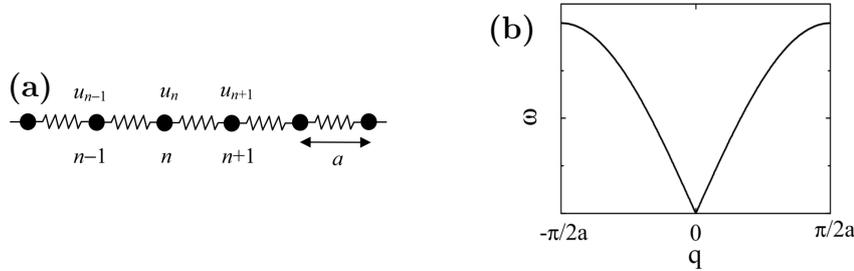


Abbildung 2.3.: (a) Modell der einatomigen Kette und (b) Dispersionsrelation reduziert auf die erste Brillouin-Zone. Entnommen aus [51].

Tauscht man jedes zweite Atom durch eines mit anderer Masse aus, so eröffnen sich durch die zusätzlichen Freiheitsgrade und Kombinationsmöglichkeiten der Schwingungen neue Dispersionspfade (siehe Abb. 2.4).

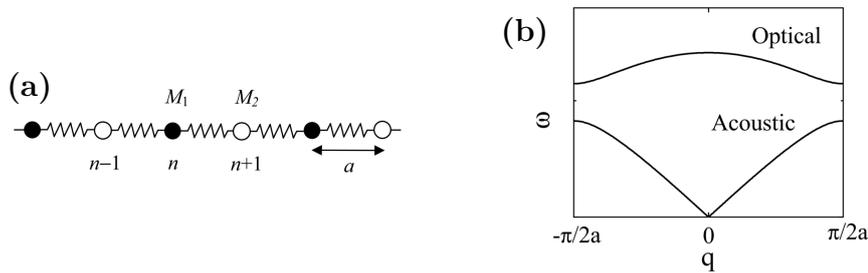


Abbildung 2.4.: (a) Modell und (b) Dispersionsrelation einer zweiatomigen Kette. Entnommen aus [51].

Die resultierende Dispersionsrelation ω_{1D2a} wird mit Gleichung 2.2 beschrieben [51]:

$$\omega_{1D2a} = \sqrt{C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm C \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4 \sin^2(qa)}{M_1 M_2}}}. \quad (2.2)$$

Prinzipiell hat die zweiatomige Kette zwei longitudinale Schwingungsmuster. So können alle Atome in Phase schwingen oder die Atome mit verschiedenen Massen gegenphasig. Diese Schwingungen werden als akustische ($\omega(q=0) = 0$) und optische ($\omega(q=0) > 0$) Phononen beschrieben [50]. Letztere weisen am Γ -Punkt ($q=0$) eine endliche Frequenz auf und sind daher für die spekulare Elektronenstreuung im HREELS von großer Bedeutung. Die Grenzfrequenz der optischen Phononen am Γ -Punkt wird durch Gleichung 2.3 beschrieben:

$$\omega(q=0) = \sqrt{2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}. \quad (2.3)$$

In 3D Systemen mit mehratomiger Basis ist die Betrachtung der Phonendispersionen deutlich komplexer. Eine mehratomige Basis erhöht die Anzahl der Freiheitsgrade und somit die Anzahl Dispersionszweige deutlich. Zudem existieren auch transversale Schwingungsmoden.

2.3. Phonon-Polaritonen

Ausbildung im Festkörper

Die Kombination zweier sehr unterschiedlicher Quasiteilchen, in diesem Fall Phonon und elektrisches Feld/Photon, beschreibt man durch ein neues Quasiteilchen: das (Volumen) Phonon-Polariton (engl. Bulk phonon-polariton, BPP). Die Interaktion wird über die Maxwell-Gleichungen beschrieben. Im Fall einer ebenen Welle mit Wellenvektor \vec{k} ohne Ionisierung gilt:

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0, \quad (2.4)$$

$$(\vec{k} \cdot \vec{E}) \epsilon(\omega) = 0. \quad (2.5)$$

Hierbei beschreibt \vec{D} die elektrische Flussdichte, \vec{E} die elektrische Feldstärke und $\epsilon(\omega)$ die komplexe dielektrische Funktion.

Für die dielektrische Funktion eines Mediums ohne Dämpfung (vgl. mit der später diskutierten Kurosawa-Form 2.34) gilt

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2}. \quad (2.6)$$

Mit der longitudinalen ω_L und transversalen Frequenz ω_T der Phononenmode, sowie der dielektrischen Funktion ϵ_∞ für sehr hohe Frequenzen.

Für Frequenzen nahe 0 ergibt sich die statische dielektrische Funktion $\epsilon(\omega=0) = \epsilon_{st}$ und in Kombination mit Gleichung 2.6 die Lyddane-Sachs-Teller-Relation [52]:

$$\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\epsilon_{st}}{\epsilon_\infty}. \quad (2.7)$$

Die Bedingungen aus Gleichung 2.5 sind erfüllt, wenn $\epsilon(\omega) = 0$ bei $\omega = \omega_L$ oder $\vec{k} \cdot \vec{E} = 0$ bei $\omega = \omega_T$. In Kombination mit den Maxwell-Gleichungen erhält man

aus der dielektrischen Funktion die BPP-Dispersion [53] als:

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega) \quad (2.8)$$

$$= \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_\infty \frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2}. \quad (2.9)$$

Die Lösungen von Gleichung 2.9 für ω^2 beschreiben die Dispersion eines BPPs:

$$\omega^2 = \frac{1}{2\epsilon_\infty} \left(c^2 k^2 + \epsilon_\infty \omega_L^2 \pm \sqrt{(c^2 k^2 + \epsilon_\infty \omega_L^2)^2 - 4\epsilon_\infty c^2 k^2 \omega_T^2} \right). \quad (2.10)$$

Diese ist graphisch in Abbildung 2.5 aufgetragen. Die Dispersionszweige des BPPs folgen asymptotisch dem Verhalten der beiden involvierten Quasiteilchen. Der obere Zweig nähert sich asymptotisch an die Lichtgerade

$$\omega = \frac{ck}{\sqrt{\epsilon_\infty}} \quad (2.11)$$

an, während der untere Zweig sich für kleine Frequenzen dem Verhalten eines Phonons

$$\omega = \frac{ck}{\sqrt{\epsilon_0}} \quad (2.12)$$

asymptotisch annähert.

Die Grenzfrequenzen ω_T , ω_L spielen eine maßgebliche Rolle, da sich die elektromagnetische Welle im Festkörper in den zwei Bereichen $\omega < \omega_T$ und $\omega > \omega_L$ ausbreiten kann. Im Fall $\omega_T < \omega < \omega_L$ wird die dielektrische Funktion 2.6 negativ und somit erfährt die elektromagnetische Welle im Festkörper eine exponentielle Dämpfung. Dieser Bereich wird daher in der Literatur als „polariton band“ oder Reststrahlen-Band [54] bezeichnet.

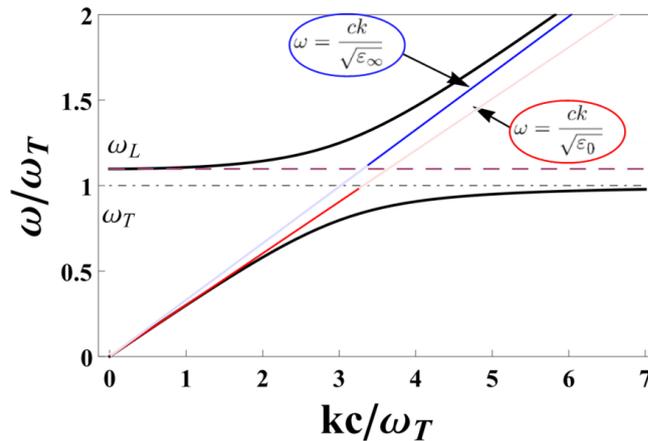


Abbildung 2.5.: Dispersionrelation eines BPP in GaP (schwarz). Die farbigen Linien markieren die Geraden, an die sich die Dispersionszweige für die Extremwerte $\omega \rightarrow \infty$ (blau) und $\omega \rightarrow 0$ (rot) annähern. Entnommen aus [53].

Ausbildung an der Oberfläche

An der Oberfläche eines Festkörpers existiert zudem die nicht triviale Randbedingung, dass die dielektrische Verschiebung \vec{D} der Oberflächenwelle $\varphi(\omega)$ in der Nähe von $z = 0$ sowohl von der Vakuumseite als auch von der Festkörperseite kommend gleich sein muss:

$$D_z = -\epsilon_0 \epsilon^{(-)}(\omega) \frac{\partial \varphi}{\partial z} \Big|_{z=0^-} = -\epsilon_0 \epsilon^{(+)}(\omega) \frac{\partial \varphi}{\partial z} \Big|_{z=0^+}. \quad (2.13)$$

Daraus erhält man die Lösung

$$\epsilon^{(-)}(\omega) = -\epsilon^{(+)}(\omega) \quad (2.14)$$

und an der Grenzfläche zum Vakuum mit $\epsilon_{\text{vak}} = 1$ schließlich

$$\epsilon(\omega) = -1. \quad (2.15)$$

Diese Bedingung ermöglicht einen Dispersionspfad in dem vorher angeführten Reststrahlen-Band und öffnet das „polariton band“ für weitere Moden zwischen longitudinal und transversal optischer Schwingungsfrequenz ω_{TO} und ω_{LO} . Aufgrund der endlichen Breite des HREELS-Detektors für die detektierten Oberflächenwellen kann stets ein $\frac{kc}{\omega_{\text{T}}} \ll k \ll 0.01 \frac{2\pi}{a}$ angenommen werden, sodass der in Abbildung 2.6 blau gestrichelt dargestellte Grenzfall $k \rightarrow 0$ nicht betrachtet werden muss.

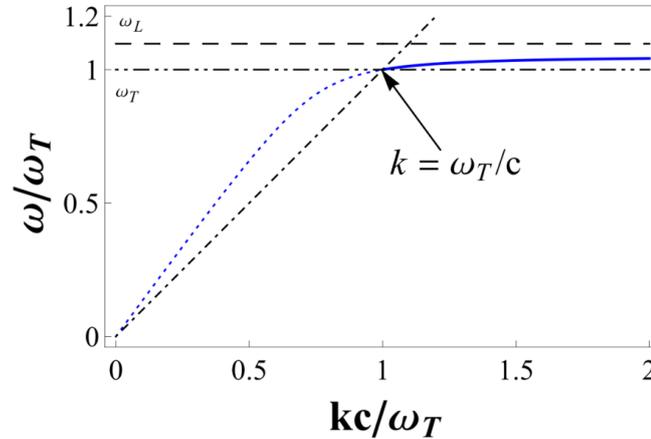


Abbildung 2.6.: Dispersionrelation eines SPP in GaP (schwarz). Die blauen Linien markieren die Anstiege, an die sich die Dispersionszweige für die Extremwerte $\omega \rightarrow \infty$ und $\omega \rightarrow 0$ annähern. Entnommen au [53].

Für die Frequenz ω_{SPP} , an der sich ein Oberflächenphonon-Polariton (engl. Surface phonon-polariton, SPP) ausbilden kann, gilt:

$$\omega_{\text{SPP}} = \omega_{\text{T}} \sqrt{\frac{\epsilon_{\text{st}} + 1}{\epsilon_{\infty} + 1}}. \quad (2.16)$$

Mit der transversalen Frequenz des Phonons ω_{T} und der statischen dielektrischen Funktion $\epsilon(\omega = 0) = \epsilon_{\text{st}}$.

2.4. Infrarot-aktive Phononen am Beispiel eines dipolaktiven Lorentz-Oszillators

In einem ionischen Kristall mit lokalisierten Ladungen geht die Schwingung eines Gitterpunktes stets mit einer Änderung der Positionen x der Ladungsträger und somit des Dipolmoments p einher. Diese Gitterschwingungen sind infrarot-aktiv und lassen sich in erster Näherung durch einen harmonischen Oszillator in einem Potential U beschreiben:

$$M\ddot{x} + D\dot{x} + Kx = U. \quad (2.17)$$

Hierbei beschreibt M die Masse, D die Dämpfung und K die Federkonstante. Als Federkonstante in einem ionischen Kristall wird das Dipolmoment $p = e^*x$ mit e^* als effektive Ladung und als Dämpfung die inverse Relaxationszeit $1/\tau = \gamma$ betrachtet. Mit der reduzierten schwingenden Masse μ und dem externen elektrischen Feld ζ kann Gleichung 2.17 zu 2.18 umformuliert werden:

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2x = \frac{e^*}{\mu}\zeta \quad (2.18)$$

Die Herleitung im Folgenden basiert auf Ibach Lüth [46] und soll zur Verdeutlichung dienen, wie Ladungsträgerdichten und Phononen in einem ionischen Kristall zur dielektrischen Funktion beitragen. Mit der Lösung:

$$x(\omega)(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega) = \frac{e^*}{\mu}\zeta(\omega). \quad (2.19)$$

Mit der Ladungsträgerdichte $\frac{N}{V}$, Polarisierbarkeit α und elektrischer Feldkonstante ϵ_0 folgt für die Polarisation P :

$$P(\omega) = \frac{N}{V}e^*x(\omega) + \epsilon_0\frac{N}{V}\alpha\zeta(\omega). \quad (2.20)$$

Wird eine frequenzabhängige Polarisierbarkeit $\alpha(\omega)$ und statische dielektrische Funktion $\epsilon_{\text{st}} = \epsilon(\omega = 0)$ eingeführt, kann diese mit der Lösung der Differentialgleichung zu einer dielektrischen Funktion

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{N}{V}\alpha(\omega) + \frac{Ne^{*2}}{V\epsilon_0\mu} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} = \epsilon_\infty + \frac{\omega_0^2(\epsilon_{\text{st}} - \epsilon_\infty)}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (2.21)$$

zusammengefasst werden. Die Zwischenschritte werden in [55] näher aufgeführt. Betrachtet man den Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion 2.21 in Abhängigkeit der Frequenz

$$\Re(\epsilon(\omega)) = \epsilon_\infty + \frac{\omega_0^2(\epsilon_{\text{st}} - \epsilon_\infty)(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 - (\gamma\omega)^2}, \quad (2.22)$$

$$\Im(\epsilon(\omega)) = \frac{\omega_0^2(\epsilon_{\text{st}} - \epsilon_\infty)\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 - (\gamma\omega)^2}, \quad (2.23)$$

so lassen sich zwei charakteristische Frequenzen (ω_{TO} , ω_{LO}) ableiten, die die Ausbreitungsfrequenzen des infrarot-aktiven Phonons beschreiben.

In Abbildung 2.7 ist ein typischer Frequenzverlauf des Real- und Imaginärteils der dielektrischen Funktion am Beispiel von Nickeloxid (NiO^1) aufgetragen. An der transversal optischen Frequenz ω_{TO} erreicht der Imaginärteil sein Maximum, während an der longitudinal optischen Frequenz ω_{LO} der Realteil gerade $\Re(\epsilon) = -1$ erreicht.

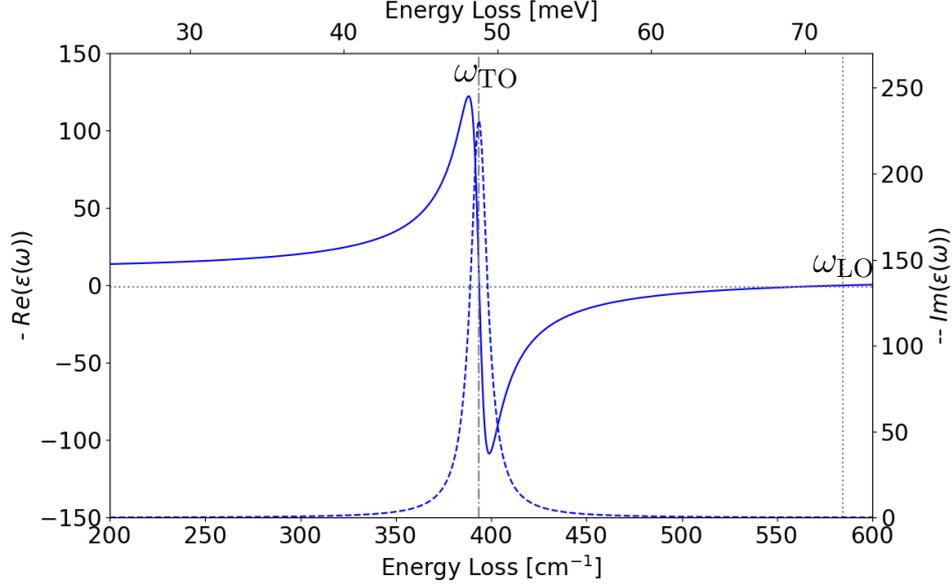


Abbildung 2.7.: Real- (durchgezogen) und Imaginärteil (gestrichelt) der dielektrischen Funktion von NiO mit longitudinal ω_{LO} und transversal optischer Schwingungsfrequenz ω_{TO} .

2.5. Beschreibung freier Elektronen im Drude-Modell

Für freie Ladungsträger innerhalb eines Festkörpers hat sich die Beschreibung mittels des Drude-Formalismus [50, 51] für die Quantisierung von Leitfähigkeiten bewährt. Weitere Modelle wie nach Cole-Cole [56] oder Cole-Davidson [57] wurden im Zuge dieser Arbeit betrachtet, liefern allerdings keinen Mehrwert für die Beschreibung eines 2DEGs an der Oberfläche. Das Drude-Modell beschreibt die Ladungsträger in einem Ionenkristall als Elektronengas zwischen den Gitterpunkten des Kristalls. Hierbei wird die kollektive Anregung der Elektronen als eine Plasmaschwingung modelliert, die an ein elektrisches Feld ankoppelt. Diese kann als komplexe Leitfähigkeit σ mit Gleich- σ_{DC} und Wechselspannungs-Anteil σ_{AC}

$$\sigma_{\text{DC}}(\omega = 0) = \frac{n_e e^2 \tau}{m^*} \quad (2.24)$$

$$\sigma_{\text{AC}}(\omega \neq 0) = \sigma_{\text{DC}} \frac{1}{1 - i\omega\tau} \quad (2.25)$$

¹Parameterset NiO: $\epsilon_\infty = 5.25$, $\omega_{\text{TO}} = 393.7 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma_{\text{TO}} = \gamma_{\text{LO}} = 10.8 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{\text{LO}} = 584.7 \text{ cm}^{-1}$

betrachtet werden. Die dielektrische Funktion leitet sich analog zu der des Lorentz-Oszillators her [58] und wird mit

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \left(\frac{\omega_P}{\omega}\right)^2 \frac{1}{1 - \frac{1}{i\omega\gamma}} \quad (2.26)$$

beschrieben.

In der Literatur existieren diverse Formalismen mit abweichenden Vorzeichenkonventionen zwischen ϵ_∞ und dem Quotienten, sowie im Nenner [59, 60]. Für alle weiteren Betrachtungen in dieser Arbeit wird die Vorzeichenkonvention eines abfallenden Imaginärteils und ansteigenden Realteils der dielektrischen Funktion verwendet. Die Plasmafrequenz ω_P aus dieser Drude-Formulierung lässt sich anhand Gleichung 2.30 in die Ladungsträgerdichte n_e überführen.

Abbildung 2.8 zeigt die dielektrische Funktion am Beispiel eines stark gedämpften Drude-Terms mit niedriger Plasmafrequenz². Dieser äußert sich in einem deutlichen Abfall des Imaginärteils der dielektrischen Funktion auf einen Wert größer 0. Verglichen mit der Achseneinteilung von Abbildung 2.7 ist erkennbar, dass

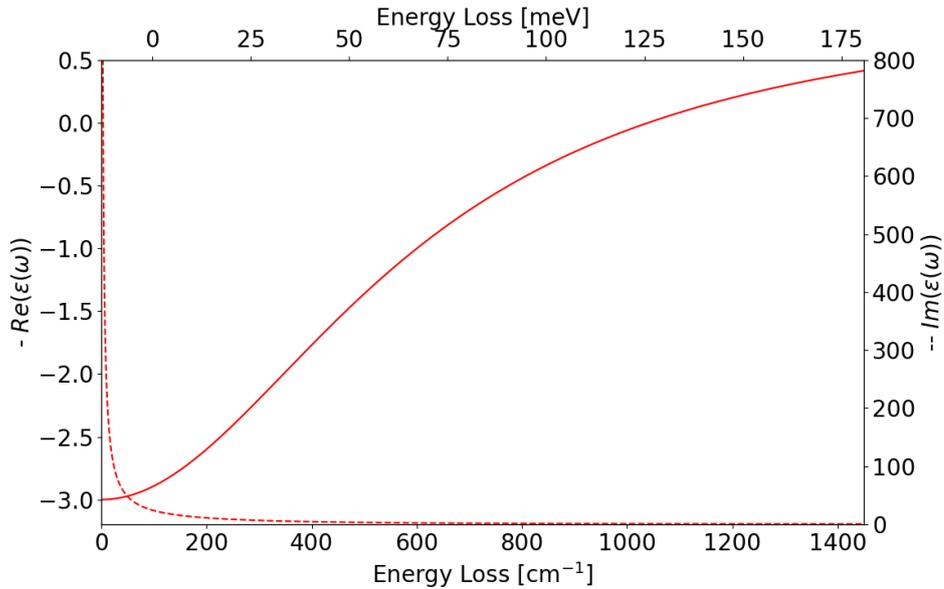


Abbildung 2.8.: Real- (durchgezogen) und Imaginärteil (gestrichelt) der dielektrischen Funktion eines Drude-Modells auf Basis der Daten eines stark gedämpften Drude-Terms mit niedriger Plasmafrequenz².

das Drude-Modell deutlich höhere Werte für den Imaginärteil der dielektrischen Funktion aufweist, während der Realteil verglichen mit dem des Lorentz-Oszillators gering ausfällt. Daher ist der Einfluss des Drude-Terms auf den Imaginär-Teil der kombinierten dielektrischen Funktion (Phononen + Drude-Term) wesentlich größer als auf den Realteil.

²Parameterset stark gedämpfter Drude-Term: $\gamma_{LO} = 600.0 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{LO} = 1\,200.0 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma_{LO} = 600.0 \text{ cm}^{-1}$

2.6. Aus der dielektrischen Funktion abgeleitete Größen

Während bei Transportmessungen vorrangig Mobilitäten und Ladungsträgerdichten beschrieben werden, detektiert die Photoemission besetzte elektronische Zustände, während in der optischen Spektroskopie Reflektivitäten bestimmt werden. Durch HREELS kommt zusätzlich die Oberflächenverlustfunktion hinzu.

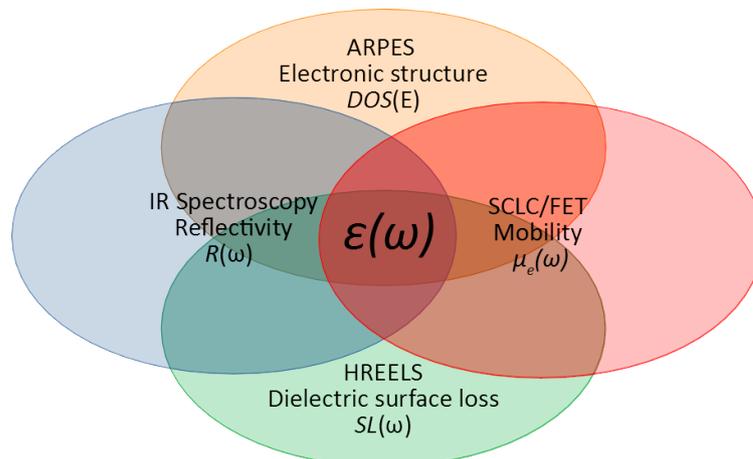


Abbildung 2.9.: Aus der dielektrischen Funktion abgeleitete Größen.

Aus der dielektrischen Funktion lassen sich, wie in Abbildung 2.9 illustriert, die Größen der Oberflächenverlustfunktion (engl. Surface loss, SL) $\xi(\omega)$, die Reflektivität $R(\omega)$ und die Oberflächenleitfähigkeit $\sigma(\omega)$ ableiten. Diese ergeben sich aus [45, 61]:

$$\xi(\omega) = \Im \left[\frac{-1}{\epsilon(\omega) + 1} \right], \quad (2.27)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1} \right|^2, \quad (2.28)$$

$$\sigma(\omega) = -i\omega \left(\epsilon(\omega) - 1 \right). \quad (2.29)$$

Für den bereits diskutierten Lorentz-Oszillator aus Kapitel 2.4 ist der SL in Abbildung 2.10 neben der dielektrischen Funktion aufgetragen. Die deutliche Frequenzverschiebung zwischen ω_{LO} und ω_{SPP} entspricht der Ausbildung des SPP analog Kapitel 2.3 und verdeutlicht den Unterschied zwischen den an Oberflächen gemessenen Frequenzen und den Phononenfrequenzen des Festkörpers.

In die Ladungsträgerdichte (n_e) gehen neben der dielektrischen Funktion zusätzlich noch die Permittivität $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$, Plasmafrequenz ω_P , effektive Masse der Elektronen m^* und Elementarladung e ein. Es ist zu beachten, dass in dieser Form die Kreisfrequenz ν_P eingeht und daher die Plasma-Frequenz ω_P mit dem Faktor 2π korrigiert werden muss:

$$n_e = \nu_P^2 \frac{\epsilon_r \epsilon_0 m^*}{e^2} = (2\pi\omega_P)^2 \frac{\epsilon_r \epsilon_0 m^*}{e^2}. \quad (2.30)$$

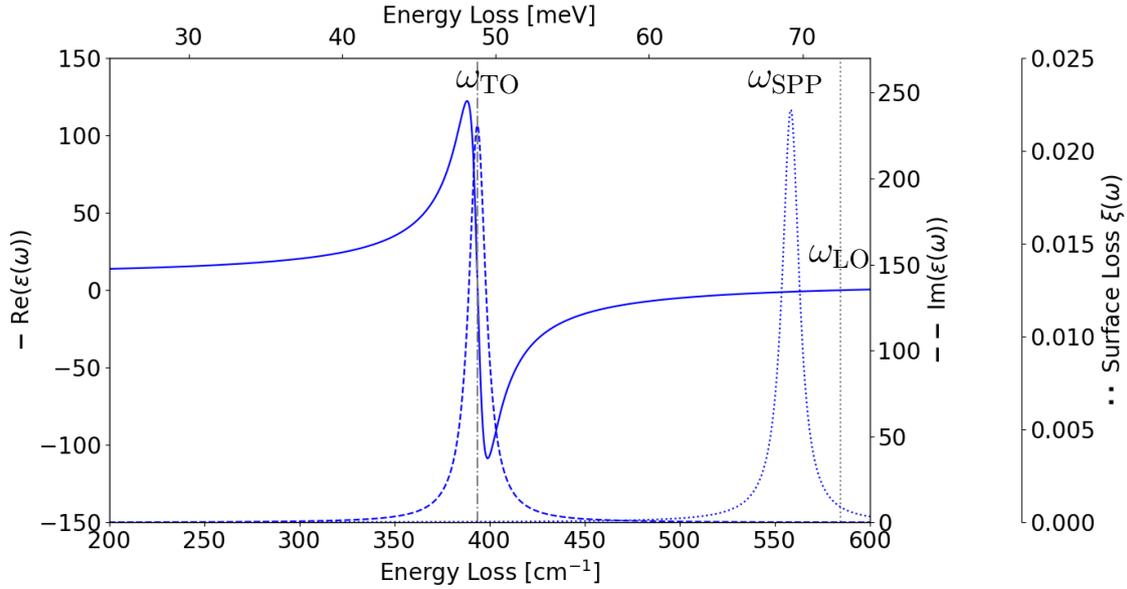


Abbildung 2.10.: Real- (durchgezogen) und Imaginärteil (gestrichelt) der dielektrischen Funktion $\epsilon(\omega)$ in Kombination mit der errechneten Oberflächenverlustfunktion $\xi(\omega)$ (gepunktet) des Ein-Phononen-Systems NiO mit markierten Phononen der longitudinal ω_{LO} und transversal optischen Schwingungsfrequenz ω_{TO} .

Die Ladungsträgerdichte stellt hierbei eine Besonderheit dar, da sowohl mit IR-Spektroskopie als auch Transportmessungen für sich genommen nur zwei der drei erforderlichen Größen (effektive Masse m^* , dielektrische Funktion ϵ , Plasmafrequenz ω_p) ermittelt werden können. Daher müssen für die Berechnung von n_e zusätzliche Annahmen oder Messungen durchgeführt werden und es kommt in der Literatur oft zu Abweichungen um eine Größenordnung, je nach Wahl der Messmethode und der Annahmen. Eine direkte Messung der Ladungsträgerdichte ist mit ARPES und Hall-Messungen hingegen direkt möglich.

2.7. Komposition von Phononen- und Drude-Anteil

Für die dielektrische Kombination dipolaktiver Moden existieren mehrere Ansätze in der Literatur. Es haben sich zwei Formalismen etabliert: Der erste leitet sich aus der dielektrischen Dispersionstheorie ab (im folgenden DDT) [59] und der zweite nach Kurosawa [62]. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden für die DDT jeweils große Ω und für die Kurosawa-Form kleine ω für die Phononen verwendet, um eine Verwechslung der Formen in der Nomenklatur zu vermeiden. In der DDT-Darstellung werden die einzelnen dipolaktiven Schwingungen Ω_{LO} und Ω_{TO} über ihre Dipolstärke $\Delta\epsilon_j$ beschrieben und anschließend aufsummiert:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{\Delta\epsilon_j \Omega_{TO,j}^2}{\Omega_{TO,j}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{TO,j}}. \quad (2.31)$$

Mit der Kopplung in der Dipolstärke:

$$\Delta\epsilon_j = \epsilon_\infty \frac{\Omega_{\text{LO},j}^2 - \Omega_{\text{TO},j}^2}{\Omega_{\text{TO},j}^2} \prod_{j \neq k} \frac{\Omega_{\text{LO},k}^2 - \Omega_{\text{TO},j}^2}{\Omega_{\text{TO},k}^2 - \Omega_{\text{TO},j}^2}. \quad (2.32)$$

Dieser Formalismus ermöglicht es, einfache Volumen-Systeme mit einer Dämpfungs-konstante für jede Phononenmode $\gamma_{\text{TO},j}$ gut zu beschreiben. Freie Ladungsträger können durch einen zusätzlichen Drude-Term

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{\Delta\epsilon_j \Omega_{\text{TO},j}^2}{\Omega_{\text{TO},j}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{\text{TO},j}} - \frac{\omega_{\text{P}}^2}{\omega^2 + i\gamma_{\text{P}}\omega} \quad (2.33)$$

ergänzt werden.

Gervais et al. zeigten 1993 [60], dass diese Beschreibung für das „softening“ der ferroelektrischen Moden in der IR-Spektroskopie genügt. Der Grund hierfür ist der Vereinfachung geschuldet, dass im DDT davon ausgegangen wird, dass die Dipolstärke und Dämpfung der TO-Mode eine vollständige Beschreibung des dielektrischen Schwingers ermöglichen. Besitzt eine dipolaktive Mode aber unterschiedliche Dämpfungen in LO und TO, so gerät die Beschreibung an ihre Grenzen. Hierfür wurde eine Formulierung gesucht, die auch für asymmetrische Moden gilt. In der Optik war zu diesem Zeitpunkt bereits die Kurowsawa-Form weit verbreitet. Die auf die Messgrößen ω und γ angepasste Form wird in dieser Arbeit verwendet, um eine wesentlich intuitivere Beschreibung und Verkettung über eine Pol- und Nullstellenform von Phononen zu ermöglichen.

Die Kurosawa-Form

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \prod_j \frac{\omega_{\text{LO},j}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{\text{LO},j}}{\omega_{\text{TO},j}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{\text{TO},j}} \quad (2.34)$$

kann geschlossen in die DDT überführt werden, wenn man die TO- und LO-Dämpfungen gleich setzt ($\gamma_{\text{TO}} = \gamma_{\text{LO}}$). Dies soll im Folgenden an einem Phonon gezeigt werden:

$$\epsilon_{\text{DDT}}(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_\infty \frac{\Omega_{\text{LO},j}^2 - \Omega_{\text{TO},j}^2}{\Omega_{\text{TO},j}^2} \Omega_{\text{TO},j}^2}{\Omega_{\text{TO},j}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{\text{TO},j}} \quad (2.35)$$

$$= \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_\infty (\Omega_{\text{LO},j}^2 - \Omega_{\text{TO},j}^2)}{\Omega_{\text{TO},j}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{\text{TO},j}}$$

$$= \frac{\epsilon_\infty (\Omega_{\text{LO},j}^2 - \Omega_{\text{TO},j}^2 + \Omega_{\text{TO},j}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{\text{TO},j})}{\Omega_{\text{TO},j}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{\text{TO},j}}$$

$$= \epsilon_\infty \frac{\Omega_{\text{LO},j}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{\text{TO},j}}{\Omega_{\text{TO},j}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{\text{TO},j}} \quad (2.36)$$

$$= \epsilon_{\text{Kurosawa}}(\omega), \text{ für } \gamma_{\text{TO}} = \gamma_{\text{LO}}.$$

Dementsprechend muss auch die Addition des Drude-Terms analog zu Gleichung 2.33 lauten:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \left(\prod_j \frac{\omega_{\text{LO},j}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{\text{LO},j}}{\omega_{\text{TO},j}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{\text{TO},j}} - \frac{\omega_{\text{P}}^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_{\text{P}}} \right). \quad (2.37)$$

Dieser Drude-Term beinhaltet, ebenso wie die DDT, lediglich eine Dämpfung und daher wurde von Gervais et al. [60] neben der Kurosawa-Form ein generalisierter Drude-Term eingeführt, um komplexere Dämpfungen richtig beschreiben zu können. Somit lässt sich die Komposition aus Phononen und Drude-Anteil mit

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} \left(\prod_j \frac{\omega_{\text{LO},j}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{\text{LO},j}}{\omega_{\text{TO},j}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{\text{TO},j}} - \frac{\omega_{\text{P}}^2 + i\omega(\gamma_0 - \gamma_{\text{P}})}{\omega^2 + i\omega\gamma_0} \right) \quad (2.38)$$

beschreiben. Hierbei ist berücksichtigt, dass die Phononen-Moden sowohl LO- und TO-Frequenzen ($\omega_{\text{LO}}, \omega_{\text{TO}}$) als auch Dämpfung ($\gamma_{\text{LO}}, \gamma_{\text{TO}}$) besitzen. Zusätzlich dazu kann das Drude-Modell ebenso über zwei Frequenzen ($\omega_0 = 0, \omega_{\text{P}}$) und verschiedene Dämpfungen ($\gamma_0, \gamma_{\text{P}}$) verfügen.

Mithilfe dieser Formulierung, ist es möglich, die Kombination des zuvor gezeigten NiO-Oszillators (Abbildung 2.7) mit dem stark gedämpften Drude-Term (Abbildung 2.8) zu modellieren. Zum besseren Verständnis der q -Abhängigkeit des Systems, wird ein Schichtsystem gewählt, bei dem eine 1 nm dicke NiO-Schicht mit zusätzlichen Ladungsträgern (NiO+Drude) auf einen NiO-Einkristall aufgebracht wird. Diese Kombination und ihre Komponenten sind in Abbildung 2.11 aufgetragen. Das HREELS-Spektrum, der SL, die Reflektivität und die dielektrische Funktion für diesen Fall sind im Anhang in Abbildung B.1 und B.2 gezeigt.

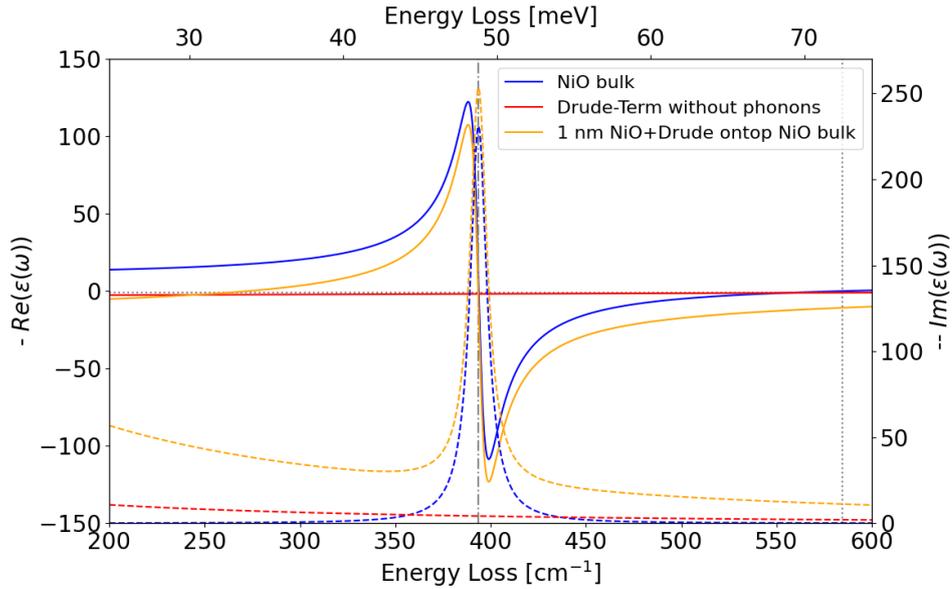


Abbildung 2.11.: Real- (durchgezogen) und Imaginärteil (gestrichelt) der dielektrischen Funktion $\epsilon(\omega)$ in Kombination mit einem Lorentz-Oszillator einer 1 nm dicken NiO-Schicht mit zusätzlichen Ladungsträgern (NiO+Drude) auf einem NiO-Einkristall. Die gepunktete und punkt-strichlierte Linien geben die Lage der longitudinal ω_{LO} und transversal optischer Schwingungsfrequenz ω_{TO} für den Fall des NiO-Einkristalls an.

Komposition von Drude-Anteilen

Vor allem asymmetrischen Drude-Terme mit $\gamma_0 \neq \gamma_P$ lassen sich als unterschiedliche Kombinationen aus separaten Drude-Termen mit geringerer Plasmafrequenz ausdrücken. Es existieren eine Vielzahl von Superpositionen

$$\epsilon_{\text{Drude}}(\omega) = \frac{\omega_{P,1}^2 + i\omega(\gamma_{P,1} - \gamma_{0,1})}{\omega^2 + i\omega\gamma_{P,1}} \quad (2.39)$$

$$= \frac{\omega_{P,2}^2 + i\omega(\gamma_{P,2} - \gamma_{0,2})}{\omega^2 + i\omega\gamma_{P,2}} + \frac{\omega_{P,3}^2 + i\omega(\gamma_{P,3} - \gamma_{0,3})}{\omega^2 + i\omega\gamma_{P,3}} \quad (2.40)$$

die für jedes ω gelten, wenn analytisch folgenden Bedingungen erfüllt sind:

$$\omega_{P,1}^2 = \omega_{P,2}^2 + \omega_{P,3}^2, \quad (2.41)$$

$$\gamma_{0,1} = \gamma_{0,2} = \gamma_{0,3}, \quad (2.42)$$

$$\gamma_{0,1} + \gamma_{P,1} = \gamma_{P,2} + \gamma_{P,3}. \quad (2.43)$$

Durch die quadratische Summe der Plasmafrequenzen aus Gleichung 2.41 können Wertepaare abgebildet werden, bei denen $\omega_{P,2}$ nahe $\omega_{P,1}$ liegt, während $\omega_{P,3}$ deutlich kleiner ausfallen kann. Dies erschwert die Zuordnung der einzelnen Plasmaschwingungen zu elektronischen Zuständen oder Bändern ohne zusätzliche Informationen aus z.B. ARPES-Messungen. Gleichung 2.43 zeigt einen Zusammenhang auf, der weitere Rückschlüsse auf unterschiedliche Effekte zulässt. So ist es denkbar, dass ein asymmetrischer Drude-Anteil in einen symmetrischen (z.B. durch Volumen-Dotierung) und asymmetrischen (z.B. durch Ladungsträger an der Oberfläche) zerlegbar ist. Die folgenden Kombinationen von Drude-Termen (DT) sind geschlossen analytisch für alle Werte von ω lösbar. Die Kombination aus zwei symmetrischen DT mit unterschiedlichen γ s in einen asymmetrischen DT ist nicht für alle ω analytisch lösbar.

1) Symmetrischer DT = Symmetrischer DT + Symmetrischer DT:

$$\epsilon_{\text{Drude, 1}} \begin{bmatrix} \gamma \\ \sqrt{\omega_{P,2}^2 + \omega_{P,3}^2} \\ \gamma \end{bmatrix} (\omega) = \epsilon_{\text{Drude, 2}} \begin{bmatrix} \gamma \\ \omega_{P,2} \\ \gamma \end{bmatrix} (\omega) + \epsilon_{\text{Drude, 3}} \begin{bmatrix} \gamma \\ \omega_{P,3} \\ \gamma \end{bmatrix} (\omega) \quad (2.44)$$

2) Asymmetrischer DT = Symmetrischer DT + Asymmetrischer DT:

$$\epsilon_{\text{Drude, 1}} \begin{bmatrix} \gamma_{0,1} \\ \sqrt{\omega_{P,2}^2 + \omega_{P,3}^2} \\ \gamma_{P,2} + \gamma_{P,3} - \gamma_{0,1} \end{bmatrix} (\omega) = \epsilon_{\text{Drude, 2}} \begin{bmatrix} \gamma_{0,1} \\ \omega_{P,2} \\ \gamma_{0,1} \end{bmatrix} (\omega) + \epsilon_{\text{Drude, 3}} \begin{bmatrix} \gamma_{0,1} \\ \omega_{P,3} \\ \gamma_{P,3} \end{bmatrix} (\omega) \quad (2.45)$$

3) Asymmetrischer DT = Asymmetrischer DT + Asymmetrischer DT:

$$\epsilon_{\text{Drude, 1}} \begin{bmatrix} \gamma_{0,1} \\ \sqrt{\omega_{P,2}^2 + \omega_{P,3}^2} \\ \gamma_{P,2} + \gamma_{P,3} - \gamma_{0,1} \end{bmatrix} (\omega) = \epsilon_{\text{Drude, 2}} \begin{bmatrix} \gamma_{0,1} \\ \omega_{P,2} \\ \gamma_{P,2} \end{bmatrix} (\omega) + \epsilon_{\text{Drude, 3}} \begin{bmatrix} \gamma_{0,1} \\ \omega_{P,3} \\ \gamma_{P,3} \end{bmatrix} (\omega) \quad (2.46)$$

Experimentelle Details

3

3.1. UHV-Apparatur

Bei der in Abbildung 3.1 gezeigten Ultrahochvakuum (UHV)-Apparatur, die für diese Arbeit genutzt wurde, handelt sich um einen zweigeteilten Aufbau mit einer Präparations- und Spektrometer-Kammer, die durch einen UHV-Schieberventil abgetrennt werden können. Die Kammer erreicht mithilfe einer Turbomolekularpumpe und Ionen-Getter-Pumpe einen Basisdruck von 2×10^{-10} mbar. Mit einem Manipulator kann die Probe von der Präparations- in die Spektrometerkammer bewegt. Dieser kann die Probe in drei Achsen verschieben und sich um die eigene Längsachse drehen. Dieser Manipulator ist exzentrisch auf einem differentiell gepumpten Drehflansch montiert. Durch die Rotation dieses Flansches kann der Manipulator und somit auch die Probe von einer Analysemethode zur nächsten bewegt werden. Über einen Kühlfinger kann die Probe auf 70 K mittels LN_2 und durch die Verwendung von LHe auf bis zu 20 K gekühlt werden. Eine Probenaufnahme mit Thermoelement und Elektronenstoßheizung ist am unteren Ende des Manipulators montiert und ermöglicht es, die Probe zu heizen.

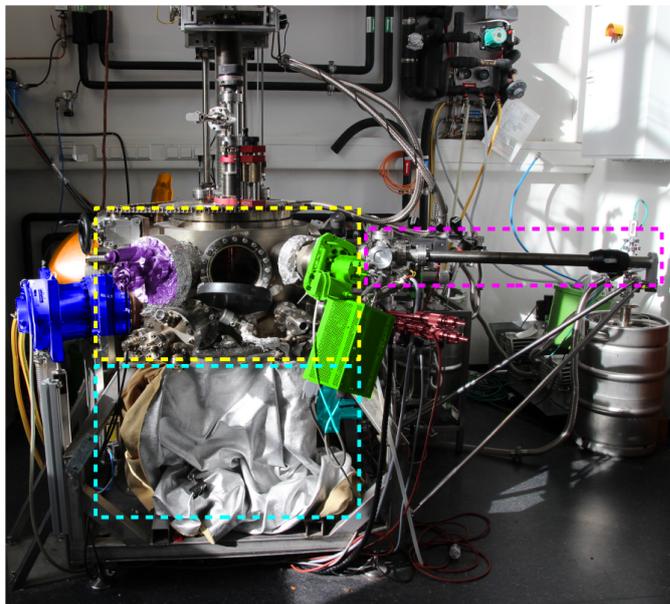


Abbildung 3.1.: Frontansicht der UHV-Kammer mit Präparationsebene (gelb), Spektrometerebene (cyan), Schnelleinschleusesystem (magenta) und farblich markierten Anbauten: Verdampfer (rot), Massenspektrometer (grün), Titansublimationspumpe (lila), Turbomolekularpumpe (blau), XPS-System (orange) und Anschlüsse des HREELS-Spektrometers (cyan).

In der Präparationskammer befinden sich Verdampfer für Molekularstrahl-Epitaxie (engl. Molecular-beam epitaxy, MBE), Getterquellen und eine Sputtereinrichtung mit der ionisierte Atome wie Ar^+ auf die Oberfläche geschossen werden. In dieser Arbeit wird vorrangig Europium (Eu) mittels MBE aufgebracht. Für die Charakterisierung der Proben ist ein Elektronenbeugungssystem (engl. Low-energy electron diffraction, LEED), ein Auger-Spektrometer (engl. Auger electron spectrometer, AES) und ein Röntgen-Photoelektronen-Spektrometer (engl. X-ray photoelectron spectrometer, XPS) verbaut.

Eine zusätzliche Ionen-Getter-Pumpe verbessert das Vakuum. Bei dem LEED-System handelt es sich um eine 4-Gitter-Optik (ErLEED, SPECS). Die LEED-Beugungsmuster werden mit einer Kamera (Pixelfly, PCO) aufgenommen. Das XPS-System setzt sich aus einer Röntgenquelle der Firma V.G. Microtech und einem Hemisphärenanalysator (CLAM4, V.G. Microtech) zusammen. Im Zuge einer Aufrüstung der Ansteuerung des hemisphärischen Analysators wurde die Elektronik auf den Stand eines Phoibos-Analysator (SPECS) angepasst. In der Spektrometerebene befindet sich das HREELS-Spektrometer (Delta 0.5, SPECS), das im nächsten Kapitel beschrieben wird.

3.2. HREELS

Die HREELS-Untersuchungen dieser Arbeit werden mit einem Spektrometer (Delta 0.5, SPECS) nach Ibach [63] durchgeführt. Dieser Aufbau zeichnet sich durch einen Vor- und Hauptmonochromator für die von einer Kathode emittierten Elektronen aus. Dies ermöglicht kinetische Energien der Elektronen im Bereich von 1 bis 255 eV. Die Spektren in dieser Arbeit wurden, wenn nicht anders angegeben, bei 300 K mit einem Streuwinkel von 60° einer Initialenergie von 4 eV für Phononenuntersuchungen und 36 eV für die Untersuchung elektronischer Übergänge aufgenommen. Die Energiebreite des elastischen Peaks bzw. der Instrumentenfunktion beträgt nur wenige meV. Auf Metalloberflächen sind laut Hersteller bis zu 0.5 meV erreichbar. Mithilfe elektrostatischer Linsen wird der Elektronenstrahl auf die Probe gelenkt. Dort interagieren die Elektronen an der zu untersuchenden Oberfläche und werden über ein weiteres Linsenset in den Analysator geleitet. Im Analysator erfolgt die Detektion der Elektronen über einen Elektronenvervielfacher (engl. Channeltron electron multiplier, CEM) mit nachgeschaltetem Impulszähler außerhalb der UHV-Kammer. Zur Messung von Elektronen mit großen Energieverlusten und Phononen-Dispersionen, ist die komplette Analysatoreinheit mit Linsen, Monochromator und Detektor drehbar gelagert. Die Bahn des Elektronenstrahls ist schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt. Im Zuge der Energieerhaltung muss für die Energie und den Impuls der Elektronen stets gelten, dass

$$E_f = E_i \pm \hbar\omega, \quad (3.1)$$

$$k_{f\parallel} = k_{i\parallel} - q_{\parallel} - nG \quad (3.2)$$

mit der initialen Energie E_i , der Energie nach dem Streuprozess E_f , der Frequenz des Energieverlustes an der Oberfläche ω , dem initialen Impuls parallel zur Oberfläche $k_{i\parallel}$, dem finalen Impuls $k_{f\parallel}$, der Impulsänderung q_{\parallel} und dem reziproken Gittervektor G . Die abgegebene Energie der Elektronen kann Phononenmoden (typisch $\hbar\omega <$

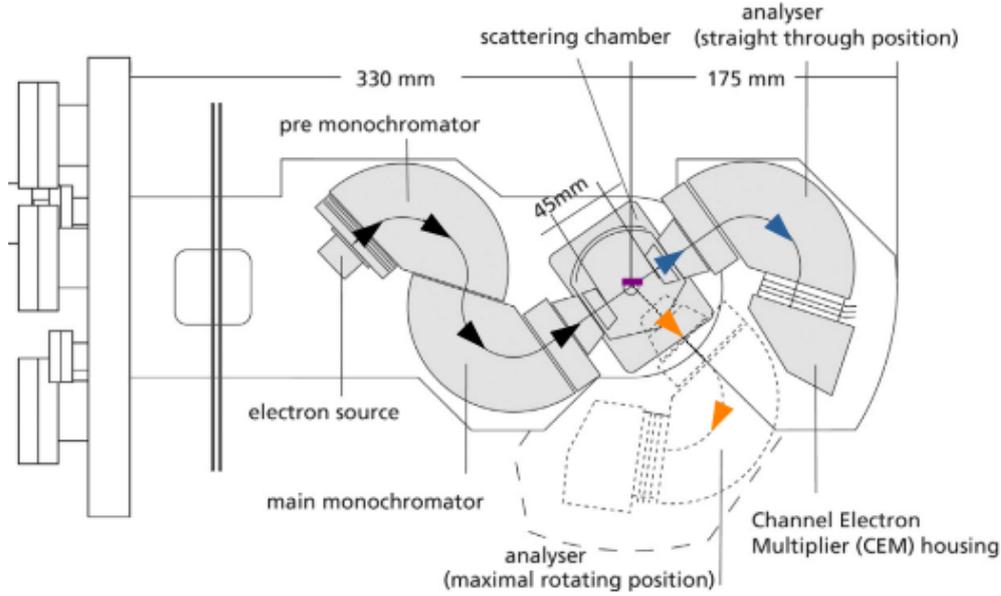


Abbildung 3.2.: HREELS-Spektrometers nach Ibach. Mit Kathode, zwei 127° Monochromatoren, Linsensets, Probe und drehbarer Analysatoreinheit mit CEM. Die Bahn der emittierten (schwarz), an der Probe (lila Rechteck) gestreuten (orange) Elektronen, sowie die Bahn der Elektronen ohne Probe (blau) wurde mit farbigen Pfeilen verdeutlicht. Entnommen aus der Bedienungsanleitung und modifiziert.

3000 cm^{-1}) oder elektronische Interbandübergänge (typisch $\hbar\omega > 5000 \text{ cm}^{-1}$) anregen. Durch die thermische Anregung bei endlichen Temperaturen, kann bei der Streuung ebenso Energie von Phononen auf das Elektron übertragen werden. Im Spektrum zeigen sich entsprechende Linien auf der „Gain“-Seite des elastischen Peaks.

In der folgenden Arbeit wird, wenn nicht anders angegeben, von Messungen in spekulärer Geometrie ($q_{\parallel} = 0$) ausgegangen. Hierfür wird das Spektrometer auf das Maximums der elastisch gestreuten Elektronen ($E_f = E_i$) justiert. Im Fall eines unendlich schmalen Detektors, könnte in dieser Geometrie nur genau der Verlust $\hbar\omega = 0$ gemessen werden. Ein endlich großer Detektor ermöglicht erst die Messung von Verlusten $\hbar\omega \neq 0$, bildet aber die Integration über einen gewissen Winkelbereich ab. Die Energieverlustwahrscheinlichkeit aus diesem Prozess wird mit $P_d(\omega)$ angegeben [64–66]:

$$P_d(\omega) = \frac{4e^2}{\pi^2 \hbar v_{\perp}} \int_D \frac{q_{\parallel} \cdot v_{\perp}^3}{((\omega - \vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{v}_{\parallel})^2 + (q_{\parallel} v_{\perp})^2)^2} \cdot \text{Im} \left(\frac{-1}{\xi(\vec{q}_{\parallel}, \omega) + 1} \right) d^2 q_{\parallel} \quad (3.3)$$

mit Elementarladung e , Impulsübertrag parallel zur Oberfläche q_{\parallel} , Geschwindigkeitskomponenten der Elektronenflugbahn v_{\parallel} bzw. v_{\perp} , Integrationsraum D gegeben durch die Detektorgeometrie und Akzeptanzwinkel. Der zweite Produktterm, lässt sich analog dem SL aus Kapitel 2.6 betrachten, wobei $\xi(\vec{q}_{\parallel}, \omega)$ die effektive dielektrische Funktion der Oberfläche beschreibt. In den folgenden Kapiteln, wird stets die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ ohne k -Abhängigkeit diskutiert, da selbige in die Energieverlustwahrscheinlichkeit des Experiments bereits eingeht. Für eine vollständige Beschreibung der HREELS-Spektren ist die korrekte Beschreibung des Integrati-

onssraums essentiell. Die in dieser Arbeit genutzte theoretische Beschreibung nach Lambin [59] wird in Kapitel 3.7 ausführlich erläutert.

Durch den drehbar gelagerten Analysator der HREELS-Apparatur können in einer einzelnen Messapparatur verschiedene Impuls- und Energieverluste aufgenommen werden. Die drei wahrscheinlichsten Interaktionen der gestreuten Elektronen mit der Probe sollen im Folgenden dargestellt werden. Diese sind die Dipolstreuung (infrarot-aktive Schwingungen), Stoßstreuung und negative Ionenresonanz. Die Dipolstreuung dargestellt in Abbildung 3.3 (a) beschreibt den Fall, in dem das Elektron bei geringem Energieübertrag an dipolaktiven Schwingungsmoden der Oberfläche gestreut wird. Neben der Streuung an Oberflächendipolen mit sehr geringem Impulsübertrag, existieren ebenso Streuungen mit großen Impulsübertrag, die als Stoßstreuungen bezeichnet werden. Diese ist in Abbildung 3.3 (b) dargestellt und wird in der Praxis vorrangig verwendet, um Phononendispersionen abzubilden. Die in Abbildung 3.3 (c) dargestellte negative Ionenresonanz beschreibt den seltensten Fall der Interaktion von Elektronen mit der Oberfläche, bei dem ein Elektron kurzfristig in ein unbesetztes Molekül- oder Oberflächenzustand eingefangen wird.

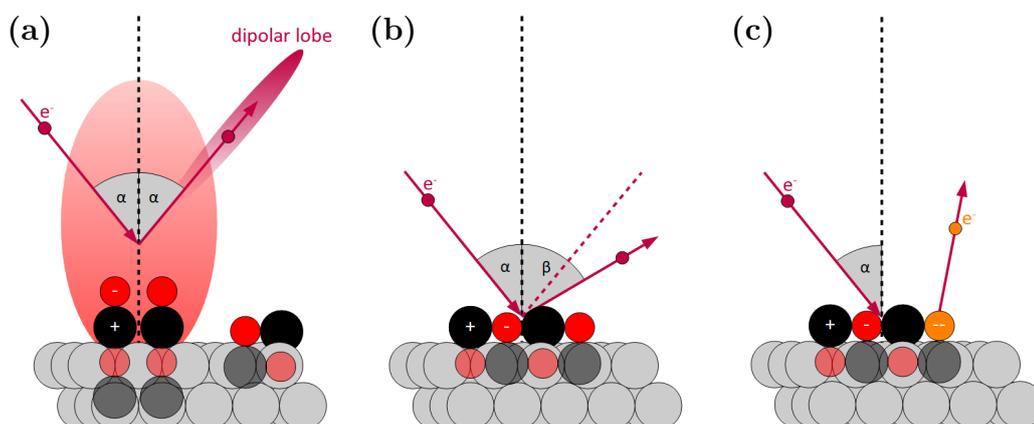


Abbildung 3.3.: Mögliche Interaktionen von Elektronen (magenta) und ionisch gebundenen Verbindungen (schwarz, rot) auf einer metallischen Probenoberfläche (grau) mit Bildladungen (transparent). Für (a) die Dipolstreuung, (b) Stoßstreuung und (c) negative Ionenresonanz. Im Fall der Ionenresonanz kann ein Elektron (magenta) eingefangen und ein anderes (orange) daraufhin emittiert werden.

3.3. Materialparameter

3.3.1. Strontiumtitanat SrTiO_3

Strontiumtitanat (SrTiO_3 , STO) besitzt eine Perowskit-Einheitszelle, in der die Strontium (Sr)-Atome die Ecken eines Würfels bilden und das Titan (Ti)-Atom umgeben von einem Sauerstoff (O)-Oktaeder raumzentriert zwischen der Strontium-Atomen sitzen. Diese Einheitszelle ist in Abbildung 3.4 (a) dargestellt.

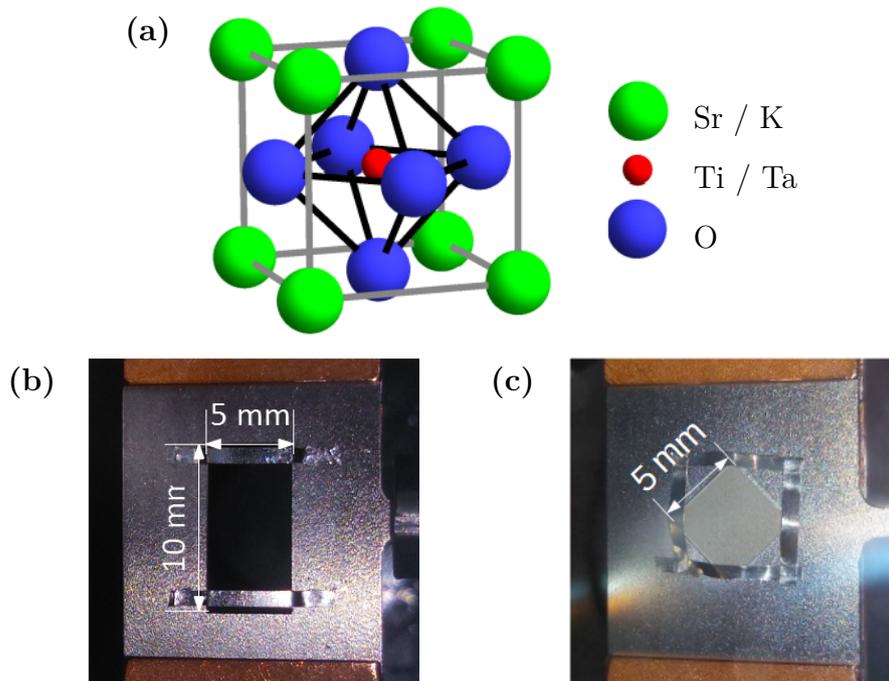


Abbildung 3.4.: STO/KTO (a) Perowskit-Einheitszelle mit Sr-/K-, Ti-/Ta- und O-Atomen [67], (b) STO-Kristall und (c) KTO-Kristall gehalten mit Ta-Bändchen auf einem Kanthal-Probenblech.

Alternativ kann die STO(001) Oberfläche als Lagenstapel von alternierenden TiO_2 - und SrO-Lagen betrachtet werden. Die Lage an der Oberfläche wird hierbei als Terminierung bezeichnet. Mittels floating-zone Methodik können Einkristalle industriell hergestellt werden [68]. STO nimmt oberhalb von 11 K eine kubische Perowskit-Struktur mit einer Gitterkonstante von 390.5 pm (bei 300 K) an. Die Struktur wird bei tieferen Temperaturen durch die Rotation der O-Oktaeder tetragonal antiferroisch verzerrt [69]. Als undotierter Halbleiter besitzt STO eine indirekte Bandlücke von 3.25 eV und eine direkte Bandlücke von 3.75 eV [70, 71]. Somit sind undotierte Kristalle transparent. Für diese Arbeit und viele elektronenspektroskopische Untersuchungsmethoden sind Isolatoren aufgrund von Aufladungseffekten ungeeignet. Daher werden in dieser Arbeit mit Niob (Nb) um 0.05–0.5 gew% n-dotierte Kristalle von Crystec Berlin [72] verwendet. Dotierte Kristalle weisen, wie in Abbildung 3.4 (b) eine schwarze Färbung auf. Die Ladungsträgerdichten n_e für den Fall, dass jedes Nb-Atom ionisiert vorliegt, betragen hierbei $0.166\text{--}1.66 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

3.3.2. Kaliumtantalat KTaO_3

Kaliumtantalat (KTaO_3 , KTO) weist wie STO, eine Perowskit-Kristallstruktur (siehe Abbildung 3.4 (a)) mit ähnlichen Gitterparametern 398 pm KTO (390.5 pm STO) und Übergangsmetallen mit unterschiedlichen Valenzzuständen Ta im KTO (Ti im STO) auf. In Abbildung 3.4 (c) ist die Halterung eines $5 \times 5 \text{ mm}^2$ -Kristalls mit Ta-Bändchen dargestellt. Größere Kristalle können analog der STO-Kristalle wie in Abbildung 3.4 (b) gehalten werden.

Im Unterschied zu STO als ein II-IV-Perowskit ($\text{Sr}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}^{2-}_3$), handelt es sich bei KTO um einen I-V-Perowskit $\text{K}^{1+}\text{Ta}^{5+}\text{O}^{2-}_3$ und damit eine Elementkombination mit durchweg polaren Stapelfolgen, großer Bandlücke von 3.64 eV [73] und geringer Volumenleitfähigkeit [74, 75]. Letzteres erschwert die Spektroskopie mit Elektronen, erleichtert es aber leitende Effekte einem 2DEG zuzuordnen.

3.4. Probenpräparation einheitlich terminierter Perowskit-Oberflächen

Für die gezielte und kontrollierte Präparation eines 2DEGs auf einer Oberfläche ist die Oberflächenbeschaffenheit des Ausgangsmaterials und deren Terminierung von essenzieller Bedeutung. Durch die Anordnung der Atome in der Einheitszelle, lässt sich der Schnitt durch die ABO_3 -Einheitszelle anhand der (001)-Richtung (parallel zu einer Würfel­fläche) als Lagenmodell beschreiben, bei dem sich BO_2 -Lagen mit AO-Lagen abwechseln.

Eine reproduzierbare Oberflächenqualität für die Präparation eines 2DEG an der Oberfläche wird erreicht, indem die Kristalle nach einem speziellen Verfahren von Koster et al. [76] geätzt werden.

Präparation von rein TiO_2 -terminierten Oberflächen auf STO(001)

Für die Präparation von STO(001)-Oberflächen liegt der Fokus auf dem Erzeugen einer perfekten TiO_2 -Oberfläche mit möglichst wenig Kristallbaufehlern und freien SrO-Flächen. Die wichtigsten Schritte der Präparation sind in Abbildung 3.5 dargestellt.

Die Substrate werden mit einer intrinsischen Mischterminierung anfänglich 10 min im Aceton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) Ultraschallbad und mechanisch gesäubert. Im Anschluss erfolgt ein Reinigungsschritt für 10 min im Ultraschallbad mit Isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, IPA). Nach einer optischen Inspektion werden die Kristalle 30 min in deionisiertem Wasser ($\text{VE-H}_2\text{O}$) eingetaucht. Durch den Kontakt mit dem H_2O bildet sich auf den SrO-Flächen Strontiumhydroxid ($\text{Sr}(\text{OH})_2$). Die freien TiO_2 -Flächen sind gegen einen ähnlichen Prozess inert [68]. Darauf folgend werden die $\text{Sr}(\text{OH})_2$ -Flächen 30 s mit einer gepufferten Flusssäure $\text{HF}:\text{NH}_4\text{F}$ 1:7 (im weiteren: bHF) von der Oberfläche gelöst. Verbleibende Reste der bHF lassen sich durch ein anschließendes Abspülen mit $\text{VE-H}_2\text{O}$ entfernen. Im Anschluss an ein weiteres 10 min Ultraschallbad in IPA werden die Substrate 6 h bei 1230 K in O_2 -Atmosphäre geheizt. Der letzte Schritt dient dem Ausheilen von Ätzlöchern, die durch angeätzte TiO_2 -Flächen oder Kristallbaufehler mit zusätzlichem SrO in einer TiO_2 -Fläche entstanden sind.

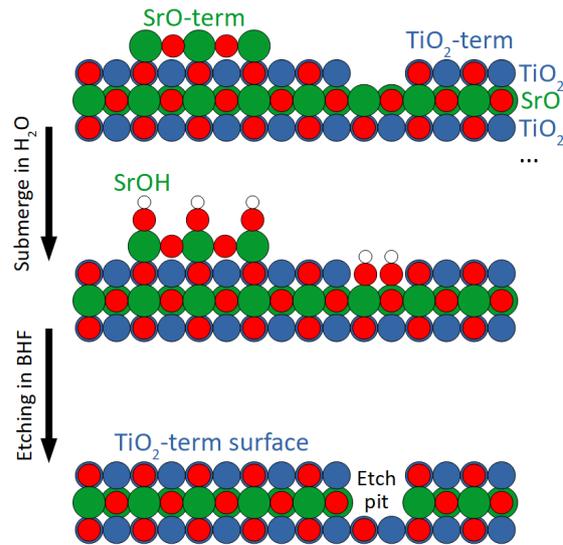


Abbildung 3.5.: Schematischer Ablauf des Ätz-Prozesses auf STO(001) nach Koster et al. [76]. Oben: Oberfläche mit Mischterminierung, Mitte: nach dem Kontakt mit H₂O und Unten: geätzt.

Präparation von rein TaO₂-terminierten Oberflächen auf KTO

Für die Präparation einer reinen TaO₂-Terminierung auf KTO(001) wird das Rezept von Bae et al. [77] angewandt. Dieses orientiert sich an dem bereits für das STO beschriebene Verfahren. Die Ätzzeit wird auf 15 min erhöht, dafür fällt der Ausheilungs-Prozess lediglich bei 970 K für 4 h deutlich kälter und kürzer aus. Letzteres soll verhindern, dass bei höheren Temperaturen das Kalium (K) aus dem Volumen verdampft. Es gibt Untersuchungen, dass es möglich ist, den K-Verlust durch das Heizen zu minimieren, indem man einen zweiten KTO-Kristall oder KTO-Pulver für den Heizschritt auf dem Kristall platziert. Diese Präparationsmethode ist für eine Präparation in einer UHV-Kammer ungeeignet, weil damit potentiell sämtliche Oberflächen mit K-Verbindungen bedampft werden.

3.5. 2DEG-Präparation

Ohtomo et al. gelang es 2004 ein 2DEG zu erzeugen, indem ein dünner Film Lanthanaluminat (LaAlO_3 , LAO) auf die reine STO-Oberfläche aufgewachsen wurde [27]. Oberhalb von fünf Lagen Dicke konnte somit das erste 2DEG an der Grenzfläche von zwei Isolatoren gezeigt werden. Voraussetzung für die Bildung eines 2DEGs ist, dass in einem Halbleiter mit dem Leitungsband-Minimum knapp oberhalb der Fermi-Energie E_F , das Leitungsband durch zusätzliche Ladungen an der Oberfläche unter E_F gezogen werden kann. Solche 2DEGs können in zwei Ursachen der Bandverbiegung unterschieden werden: Population durch die Polarkatastrophe [27, 78] oder durch Sauerstofffehlstellen (engl. Oxygen vacancies, V_O) an der Oberfläche [19, 41].

Die in Abbildung 3.6 (a) gezeigte Polarkatastrophe, die vorrangig bei dickeren polaren Stapelfolgen auf STO auftritt, beschreibt einen Ladungsausgleich zur Energieminimierung. Endet die Stapelfolge des aufgetragenen Films mit einem Elektronenüberschuss oder resultierender Ladung von $+1$, ist es energetisch günstiger, ein Teil dieser Ladung durch den Film bis hin zur STO-Oberfläche durchzureichen. Dort erzeugt die zusätzliche Ladung eine Bandverbiegung der Ti $3d$ -Zustände unter das Fermi-niveau.

Im Fall einer O-reduzierten Oberfläche, wie in Abbildung 3.6 (b), wird der Ladungsüberschuss durch V_O analog Gleichung 3.4 erzeugt. Dies resultiert in einer Änderung der Oxidationszahl von Ti^{4+} auf Ti^{3+} und ähnlichen Bandverbiegung der Ti $3d$ -Zustände. Da die Bandverbiegung mit zunehmender Anzahl der V_O zunimmt, ist ein simples Fermi-Level-Pinning am Interface auszuschließen. Letzteres würde unabhängig von der V_O -Anzahl eine konstante position des Fermi-niveaus nach sich ziehen.

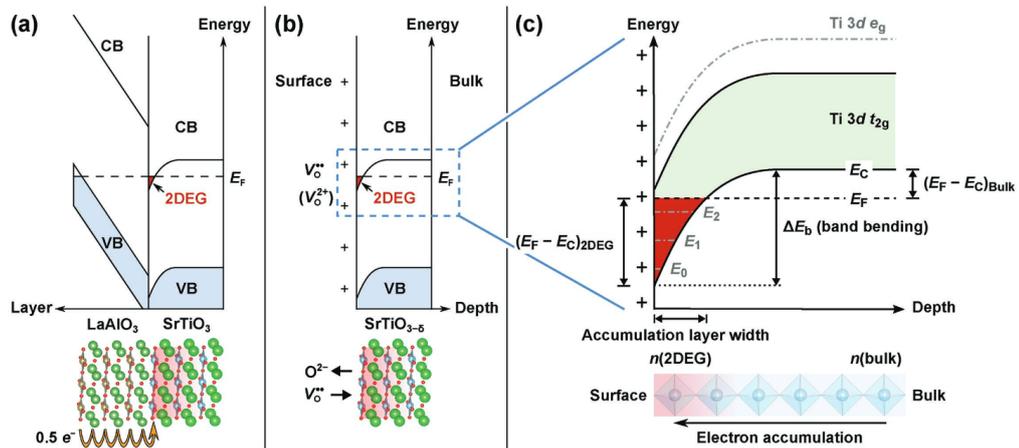


Abbildung 3.6.: 2DEG-Bänderschemata für den Fall (a) der Polar-Katastrophe durch das Aufdampfen von Lanthanaluminat LaAlO_3 und (b) der reduzierten STO-Oberfläche mit V_O als Ladungsüberschuss. Die Bandverbiegung des Ti $3d$ Zustands ist in (c) dargestellt. Entnommen aus [79].

Die Bandverbiegung lässt sich mit verschiedenen Präparationsmethoden erzeugen. Hierbei sind die Wichtigsten: Heizen unter reduzierenden Bedingungen [79], s. Kapitel 5.2, Bestrahlung mit UV-Licht [41, 49, 80, 81], s. Kapitel 5.3 und Deposition

eines O-reaktiven Materials [19, 27, 82], s. Kapitel 5.4. Im Fall der Deposition von reaktiven Materialien, kommt es zur Polarkatastrophe. Beim Heizen und unter UV-Bestrahlung jedoch ist die Bildung von V_O der treibende Faktor für die Bandverbiegung.



Durch lagenabhängige Defekt-Formationsenergien können die verschiedenen Präparationsmethoden Leerstellen in unterschiedlicher Anzahl und Tiefe hervorrufen. Die Methoden sind in der Aufzählung bereits nach der möglichen Fehlstellendichte aufsteigend sortiert. Diese Leerstellen sind maßgeblich verantwortlich für die Bandverbiegung und die daraus populierte Zustände unterhalb des Fermi-niveaus. Es konnte bereits gezeigt werden, dass die Erzeugung eines 2DEGs auf der STO-Oberfläche energetisch an der TiO_2 -Terminierung bevorzugt ist [83].

In den letzten Jahren wurden die Effekte des 2DEG vorrangig mit ARPES und elektrischen Transportmessungen erforscht. Erstere Methode bietet eine k-Raum aufgelöste Bandstruktur, aber nimmt durch die stetige Anregung der Probe mit Licht/Strahlung in Kauf, dass im Verlauf der Messung zusätzliche V_O erzeugt werden [41]. Transportmessungen werden in der Regel an lithografisch hergestellten Strukturen durchgeführt. Dabei werden zusätzliche Capping-Layer (z.B. Al_2O_3) aufgebracht, die ihrerseits V_O erzeugen.

Durch den hohen Dampfdruck des K über dem Kristall gestaltet sich die Präparation des 2DEGs an der Oberfläche von KTO deutlich komplexer als für STO. Während es an der STO(001) möglich ist, durch Heizschritte zwischen 770 K und 1300 K V_O zu induzieren, verdampft im UHV bereits bei Temperaturen von 800 K für KTO(001) und 1170 K für KTO(111) das K aus dem Kristall. Heizschritte unter O-Atmosphäre füllen etwaige Fehlstellen auf, wodurch der Kristall erneut in einen hochohmigen Zustand überführt wird und Elektronenspektroskopie kaum möglich ist. Heizexperimente an KTO-Kristallen im UHV haben gezeigt, dass erst ab 970 K für KTO(001) und 1170 K für KTO(111) eine signifikante Menge ($> 5\%$) an O aus dem Kristall gelöst werden kann. Bei diesen Temperaturen zeigen KTO-Kristalle allerdings bereits einen K-Verlust von 30%. Somit bleiben als Optionen für die Formation eines 2DEGs nur folgende Möglichkeiten: Bestrahlung mit UV-Licht [84–86] und Deposition eines O-reaktiven Materials [87–90], s. Kapitel 6.2.

Für eine exakte Betrachtung der Effekte aufgrund des 2DEGs an einer reinen KTO-Oberfläche, ist die bereits in Kapitel 3.4 beschriebene Ätzprozedur [77] essentiell, um eine TaO_2 -terminierte Oberfläche zu erhalten. Durch anschließendes Heizen bis maximal 770 K für KTO(001) und 1070 K für KTO(111) lässt sich der Kristall von Adsorbaten durch den Transport an Luft reinigen. Dieser Heizschritt erzielt die bestmögliche Ordnung an der Oberfläche, ohne Verlust von K.

3.6. Datenaufbereitung, Darstellung und Normierung

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der präzisen Analyse der gemessenen Spektren und dem Vergleich mit theoretischen Berechnungen. Daher soll in diesem Kapitel kurz auf die verwendeten Tools eingegangen werden, um die Auswertungsschritte verständlich zu machen.

Die Auswertung der XPS-Spektren erfolgt mit dem XPS-Fitting Panel in Igor Pro 9 [91]. Damit können die Photoemissionslinien in einem Anpassungsschritt mit Gauss-, Lorentz- oder Voigt-Profilen beschrieben werden, einschließlich der Modellierung des inelastischen Untergrunds nach Shirley [92].

Normierungsmethoden der HREELS Spektren

Entgegen der konventionellen Normierung der HREELS-Spektren auf das Maximum des elastischen Peaks $I_0 = I(\omega = 0)$, erfolgt die Normierung in dieser Arbeit auf die Fläche unter dem Spektrum von -50 bis $1\,000\text{ cm}^{-1}$. Die Normierung auf das Maximum des elastischen Peaks ist eine sehr unkomplizierte und einfach ablesbare Normierungsmethode, die für HREELS Spektren mit geringen dipolaktiven Verlusten ($< 1\% \cdot I_0$) und symmetrischen elastischen Peak bestens geeignet ist. Solche Verluste finden sich z.B. bei Molekülen oder dünnen Schichten auf Metallen. Da diese in den letzten Jahrzehnten einen Großteil der HREELS-Untersuchungen darstellen, hat sich die Methode der Normierung auf das Maximum berechtigterweise durchgesetzt.

Im Gegensatz dazu können die dipolaktiven Verluste eines oxidischen Einkristalls wie STO über $10\% \cdot I_0$ betragen. Dadurch fällt das Verhältnis von elastisch zu inelastisch gestreuten Elektronen deutlich geringer aus. Eine Normierung auf die Fläche bildet in diesem Fall eine solidere Basis, da durch die Integration bis $1\,000\text{ cm}^{-1}$ die meisten Elektronen in die Normierung eingehen. Selbiges gilt bei der Normierung auf das Maximum des elastischen Peaks mit wenigen Verlusten. Bei der Betrachtung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung kommt hinzu, dass durch plasmonische Effekte die Breiten und Asymmetrien des elastischen Peaks sich von Messung zu Messung sehr stark unterscheiden können.

Diese Effekte lassen sich anhand der Messungen in Abbildung 3.7 mit verschiedenen Normierung verdeutlichen. Es werden je zwei präparativ vergleichbare Datensätze für den Fall niedriger dielektrischer Verluste (Pt(111) mit Adsorbaten, Verlustintensitäten $\sim 0.1\% \cdot I_0$) und hoher Verluste (STO(001) bei unterschiedlichen Temperaturen, Verlustintensitäten $\sim 10\% \cdot I_0$) mit stark unterschiedlichen Breiten und Höhen des elastischen Peaks gezeigt. In der rechten Spalte (b) und (d) sind die Flächennormierungen gezeigt und die Normierungen auf das Maximum des elastischen Peaks in (a) und (c). Anhand der relativen Höhenänderung eines Verlustpeaks um 470 cm^{-1} nach einem Präparationsschritt lassen sich die Unterschiede der beiden Normierungen sehr gut aufzeigen.

Im Fall der geringen dipolaktiven Verluste (Pt(111)+Adsorbate, 3.7 (a) und (b)) liegt die Abweichung in der normierten Verlustintensität bei 470 cm^{-1} zwischen beiden Präparationen bei (a) 0.466 bzw. (b) 0.445. Der Unterschied durch die Normierung beträgt demnach 2.1% und ist hinreichend klein für weitere Auswertungen der relativen Höhenänderungen dieses Peaks, trotz sehr unterschiedlicher Parameter

des elastischen Peaks.

Im Gegensatz dazu zeigt sich im Fall der hohen dipolaktiven Verluste ein deutlicher Unterschied. In Abbildung 3.7 (c) und (d) werden zwei sehr gut präparierte STO(001)-Oberflächen bei unterschiedlichen Temperaturen verglichen. Der Unterschied in der normierten Verlustintensität bei 468 cm^{-1} zwischen beiden Präparationen beträgt (c) 0.732 bzw. (d) 0.992. Die Abweichung von über 25 % und ist für weitere Auswertung der normierten Verlustintensität kaum verlässlich. Im Vergleich zwischen (c) und (d) fällt deutlich auf, dass mit steigender Asymmetrie, erkennbar am Fuß des elastischen Peaks um 100 cm^{-1} , der Untergrund ansteigt. Dieser Effekt begründet sich aus den zusätzlichen Mehrfachverlusten und wird bei der Normierung auf das Maximum des elastischen Peaks deutlich überschätzt. Trotz der geringen Änderung in der Halbwertsbreite (engl. Full width half maxima, FWHM) des elastischen Peaks, weicht die relative Höhenänderung für den Verlust um 750 cm^{-1} deutlich ab. Daher erscheint es, dass für die Flächennormierung ein Zuwachs und für die Normierung auf das Maximum des elastischen Peaks eine Abnahme der Mode aufgezeigt wird. Frequenzverschiebung des Verlustpeaks und die Asymmetrie im elastischen Peak sind auf physikalische Effekte (Phasenübergang STO, Ausfrieren der dotierten Ladungsträger) zurückzuführen.

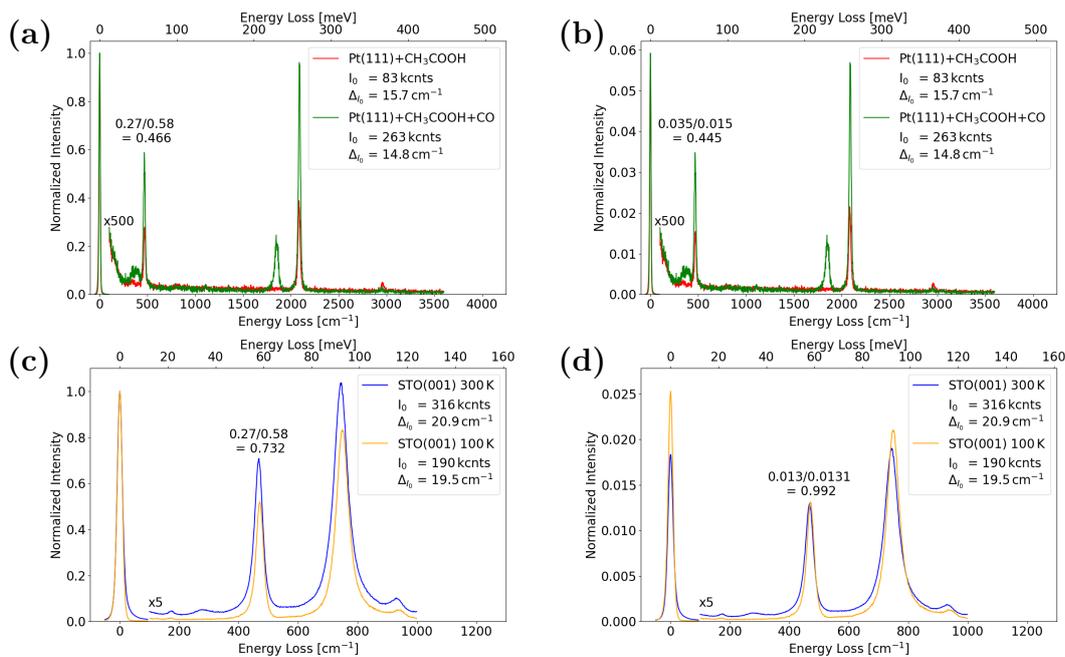


Abbildung 3.7.: HREELS-Spektren von zwei (a) und (b) Pt(111)- und zwei (c) und (d) STO(001)-Oberflächen. Normiert (a) und (c) auf das Maximum des elastischen Peaks und (b) und (d) auf die Fläche unter den Verlusten von -50 bis 1000 cm^{-1} .

3.7. Modellierung der HREELS-Spektren

3.7.1. Theoretische Modellierung der HREELS-Spektren

Die angewendeten Fitroutinen der HREELS-Spektren beruhen auf dem Code von Lambin et. al. [59], indem die Wechselwirkungen der Phononen mit den einfallenden Elektronen im HREELS so genau simuliert/modelliert werden können, dass eine numerische Auswertung problemlos möglich ist. Der vollständige Code ist der Publikation [59] zu entnehmen und wird im Folgenden nur exemplarisch andiskutiert.

Abbildung 3.8 zeigt den schematischen Ablauf der Berechnungen. Als Ausgangspunkt dient ein Schichtstapel mit definierter Dicke d und Parametern der dipolaktiven Schwingungen (ϵ_∞ , ω_{TO} , γ_{TO} , ω_{LO} , γ_{LO}) der einzelnen Schichten. Aus diesem Schichtstapel wird mit der *seteps*-Routine aus *myEELS20.f90* eine

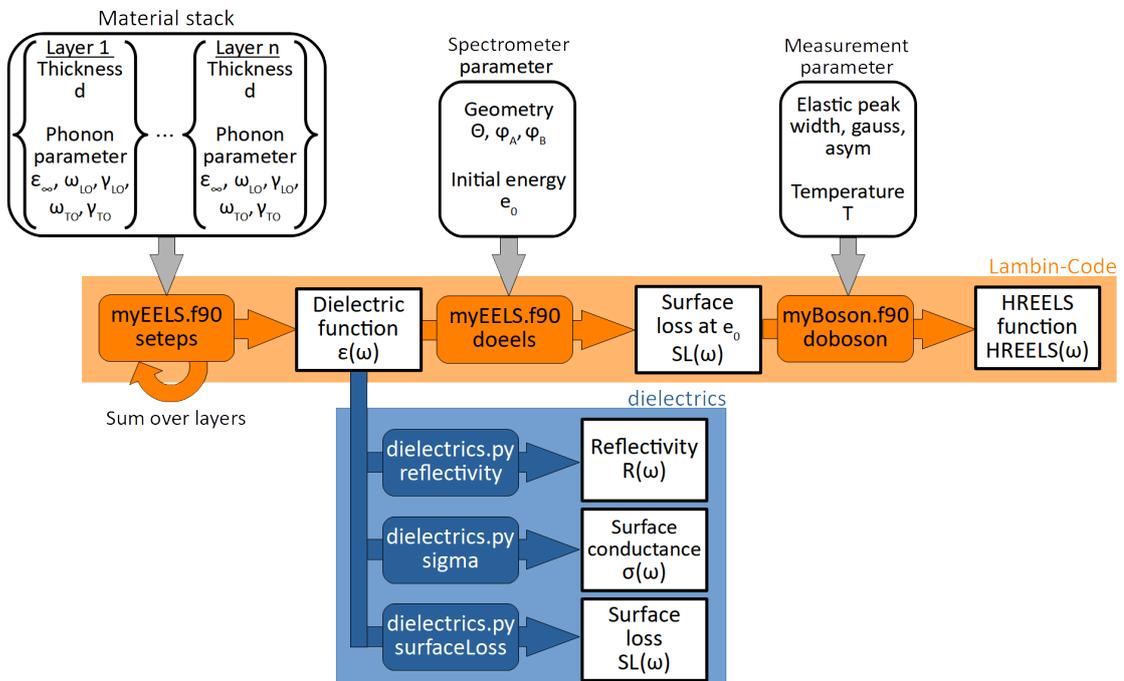


Abbildung 3.8.: Flussdiagramm der Datenverarbeitung im libhreels-Paket mit Lambin-Code und dielectrics.

dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ errechnet. Dem Lambin-Code liegen hierfür mehrere Beschreibungsmöglichkeiten der dielektrischen Funktion zu Grunde. So können Phononenmoden sowohl als getrennte Lorentz-Oszillatoren oder mittels der Kurosawa-Form beschrieben werden. Die dielektrische Funktion der Phononenmoden wird für jede Schicht im Schichtsystem modelliert, anschließend gestapelt und summiert. Hierbei geht zusätzlich eine nicht-triviale Impulsabhängigkeit mit ein. In Kombination mit den Detektorparametern (Streuwinkel Θ und Öffnungswinkel φ_A , φ_B) und der initialen Energie e_0 wird mittels der *doeels*-Routine im *myEELS20.f90* der ideale $SL(\omega)$ für den Schichtstapel in der gegebenen Streugeometrie mit gegebener initialer Energie errechnet. Hierbei geht die zuvor gezeigte der Energieverlustwahrscheinlichkeit aus Gleichung 3.3 ein. Aus der $SL(\omega)$ in Kombination mit den

experimentellen Parametern aus dem elastischen Peak (FWHM und Asymmetrie) und der Oberflächentemperatur T zum Zeitpunkt der Messung kann im Anschluss mit der *doboson*-Routinen aus *myBoson.f90* das HREELS-Spektrum errechnet werden. Ein auf diesem Weg modelliertes HREELS-Spektrum beinhaltet somit alle Parameter des Schichtstapel, der Spektrometergeometrie und der Messparameter.

Mithilfe der summierten dielektrischen Funktion $\epsilon(\omega)$ aus *myEELS20.f90* können analog Kapitel 2.6 die Oberflächenverlustfunktion $SL(\omega)$, Oberflächenleitfähigkeit $\sigma(\omega)$ und Reflektivität $R(\omega)$ bestimmt werden. Hierfür wird im Weiteren die hauseigene Python Bibliothek *libhreels* [93] genutzt. Die Berechnung der HREELS-Spektren erfolgt ausschließlich über den Lambin-Code, da in diesem Fall die Geometrie des Experiments mit in die Berechnung einfließen muss.

Die Routinen nach Lambin sind über einen Python-Wrapper zugänglich gemacht. Mit dem Paket *lmfit*, kann der komplette Prozess aus Abbildung 3.8 in eine Fitroutine überführt werden und anschließend mit einem einzelnen Aufruf gefittet werden.

Der Programmcode teilt die Fitprozedur in mehrere Einzelschritte auf, die im Anschluss in Abbildung 3.9 aufgezeigt und erläutert werden. Diese Aufteilung ermöglicht es, das Spektrum für den Fall des STO in Kurosawa-Form (Gleichung 2.34) mit 22 variablen Parametern (4 für den elastischen Peak + 13 für die 3 Phononen + 3 Parameter Drude-Anteil + 2 für die Schichtdicken) effizient zu fitten.

3.7.2. Anpassung der HREELS-Spektren

Da sich jeder Verlustpeak $L(\omega)$ im HREELS-Spektrum durch eine Faltung der Phononenmoden $P(\omega)$ mit der Linienform des elastischen Peaks $E = L(\omega \approx 0)$ ergibt

$$L(\omega) = P(\omega) * E, \quad (3.5)$$

erfolgt die Fitroutine in dieser Arbeit zweistufig. Hierbei werden alternierend die Parameter des elastischen Peak angepasst, im Anschluss die der Phononenmoden. Dies wird so oft wiederholt, bis der Fit hinreichend gut die gemessenen Daten abbildet.

Der schematischer Ablauf des Fits ist in Abbildung 3.9 skizziert. Die zugrundeliegenden HREELS-Daten sind schwarz aufgetragen. Nach einem initialen Guess (rot) anhand von z.B. IR-Spektroskopie-Volumendaten, wird der elastische Peak zunächst angefitet (grün) und die Phononenparameter fest gehalten. Hierzu wird eine asymmetrische Voigt-Linienform angenommen und in Amplitude, FWHM, Asymmetrie und Gauss-Lorentz-Verhältnis angepasst. Diese Variation geht mit einer Änderung des $\epsilon(\omega)$ und somit der Phononmoden im Spektrum einher. Diese werden im Anschluss angefitet (blau), während die Parameter für den elastischen Peak fixiert bleiben. Hierbei erfolgt die Beschreibung der Moden analog der Kurosawa-Form 2.34 mithilfe der longitudinalen und transversalen Frequenzen und Dämpfungen (ω_{TO} , γ_{TO} , ω_{LO} , γ_{LO}) sowie des ϵ_{∞} . Durch die Variation der Parameter wird das $\epsilon(\omega)$ variiert und somit die Höhe und Linienform des elastischen Peaks beeinflusst. Nach mehreren Iterationen der letzten zwei Schritte kann mithilfe der gewonnen

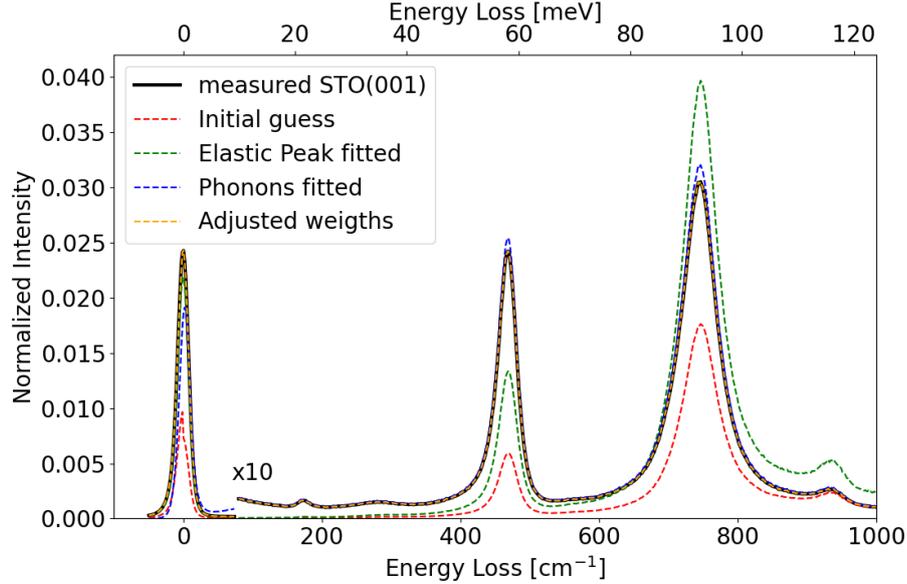


Abbildung 3.9.: Schematischer Fitprozess. HREELS-Daten (schwarz), initialer Guess (rot), elastischer Peak angefitet (grün), Phononenmoden angefitet (blau) und finaler Fit (orange).

Parameter für den elastischen Peak, die Phononen und angepassten Gewichten der finale Fit (orange) mit allen freigegebenen Parametern bestimmt werden.

Durch die untergrundfreie Messmethode des HREELS ist dieser Fit besonders empfindlich auf die Wahl der Fit-Gewichte und Randbedingungen. So wird ein HREELS-Spektrum mit günstig gewählten Randbedingungen stets zu einer physikalisch sinnvollen Beschreibung konvergieren. Das selbe HREELS-Spektrum lässt sich aber durch die Wahl ungünstiger Randbedingungen auch durch einen unphysikalischen, sehr asymmetrischen elastischen Peak in Kombination mit verzerrten Linienformen beschreiben.

In dieser Arbeit werden verschiedene Systeme mit und ohne 2DEG beschrieben, daher müssen folgerichtig verschiedene Fitfunktionen angewandt werden. Grundlage hierfür stellt immer ein Schichtsystem mit der dielektrischen Beschreibung über die Kurosawa-Form aus Gleichung 2.38 dar. Die für die folgenden Ergebnisse genutzten Fitfunktionen sind im Folgenden kurz beschrieben. Volumen-Fit (VF): Fit mit einer Schicht von 300 nm Dicke, bei der alle Phononen-Parameter variiert werden, ohne einen zusätzlichen Drude-Anteil. Volumen-Fit mit Drude-Anteil (VF+D): Fit mit einer Schicht von 300 nm Dicke, wobei zusätzlich zu den Phononen-Parameter auch die Parameter des Drude-Anteils variiert werden. Zweischichtsystem-Fit mit Drude-Anteil (ZSF+D): Fit mit einer dünnen Schicht von variabler Dicke auf einer 300 nm dicken Schicht. Hierbei werden für beide Schichten die Phononen-Parameter gleichsam angepasst. Die Anpassung der Drude-Parameter hingegen erfolgt nur für die dünne Schicht an der Oberfläche.

3.8. Limitierungen der HREELS-Modellierung

3.8.1. Informationstiefe

Für die Abschätzung der tiefenabhängigen Prozesse ist es essentiell, die Informationstiefe der Messung und Modellierung abzuschätzen. Hierfür wird im Folgenden ein Schichtsystem aus einem dünnen NiO-Film¹ auf einem Ag-Volumenkristall² betrachtet. Mit zunehmender Dicke des NiO-Films steigt die Peakhöhe des SPP an und sättigt. Dieser Verlauf und die dazugehörigen Spektren sind in Abbildung 3.10 aufgetragen. Der Peakhöhenverlauf kann mit einer Exponentialfunktion der Form $y = A_1 e^{-x/d_1} + y_0$ angefitet werden. Es ergibt sich ein $d_1 = 6.99 \pm 0.015$ nm und somit eine Halbwertsinformationstiefe für die Peakhöhe von $\ln(2) \cdot d_1 = d_{1/2} = 4.85$ nm. Daraus folgt eine maximale (3σ -)Informationstiefe von $d_{\text{info}} = 19.4$ nm, die deutlich über der erwarteten Tiefe eines 2DEG liegt und somit erlaubt langreichweitige Phononendämpfungen unterhalb des 2DEG zu betrachten und modellieren.

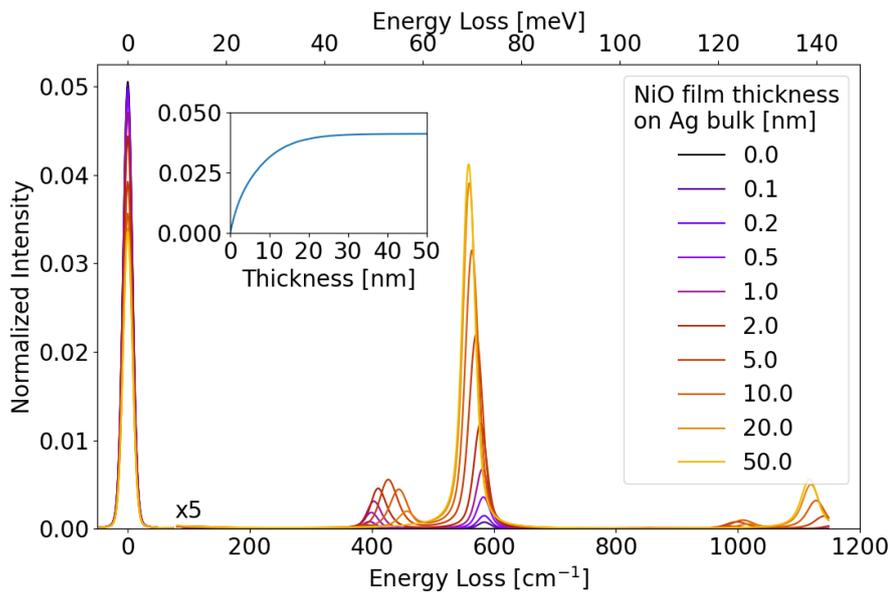


Abbildung 3.10.: Simulierte HREELS-Spektren für NiO-Filme mit variabler Dicke auf Ag-Volumenkristall. Verlauf der Peakhöhe des SPP über die Dicke des Films im Inset.

3.8.2. Tiefenabhängigkeit der Drude-Terme

In den gezeigten HREELS-Spektren kann nicht zwischen Informationen der ersten/zweiten/dritten Lage in einem reinen oxidischen Einkristall unterschieden werden. Zudem ist die Dämpfung der Phononenmoden von der Anzahl der zusätzlichen Ladungsträger des Drude-Terms (tiefen)abhängig, da in den ersten Lagen die meisten zusätzlichen Ladungsträger existieren und n_e mit steigendem Abstand d zur Oberfläche abnimmt. Somit ist in der Modellierung der HREELS-Spektren die

¹Parameterset NiO: $\epsilon_\infty = 5.25$, $\omega_{\text{TO}} = 393.7 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma_{\text{TO}} = \gamma_{\text{LO}} = 10.8 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{\text{LO}} = 584.7 \text{ cm}^{-1}$

²Parameterset Ag: $\epsilon_\infty = 1.0$, $\omega_{\text{TO}} = 0.0 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma_{\text{TO}} = 161.0 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{\text{LO}} = 31460.0 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma_{\text{LO}} = 161.0 \text{ cm}^{-1}$

3. Experimentelle Details

ausschlaggebende Größe die Flächenladungsdichte $n_{e,2D} = n_{e,3D} \cdot d$. In Kombination mit Gleichung 2.30, folgt:

$$n_{e,2D} = n_{e,3D} \cdot d = (2\pi\omega_P)^2 \frac{\epsilon_r \epsilon_0 m^*}{e^2} \cdot d. \quad (3.6)$$

Um dies zu überprüfen werden fünf unterschiedliche HREELS-Spektren für STO(001) mit 2DEG (farbige Messreihen in Abbildung 3.11) als Schichtsysteme mit einem dünnen Film STO+Drude auf STO-Volumenkristall modelliert. Die Dicken der Filme werden auf einen festen Wert gesetzt (x-Achse) und die Plasmafrequenz modelliert (y-Achse). Wie in Abbildung 3.11 aufgetragen, kann empirisch gezeigt werden, dass das Produkt aus der quadrierten Plasmafrequenz des Drude-Anteils mit der Dicke des dotierten Films

$$\omega_P^2 \cdot d = \text{const.} \quad (3.7)$$

einen konstanten Wert ergibt. Die ist in Abbildung 3.11 durch die goldene Messreihe verdeutlicht, bei der die ω_P aus Gleichung 3.7 errechnet werden. Somit folgt aus einer Verdopplung der Dicke des dotierten Films, eine Reduktion der Ladungsträger um die Hälfte und dass die Modellierung der HREELS-Daten eine Flächenladungsdichte $n_{e,2D}$ zuverlässig bestimmen kann.

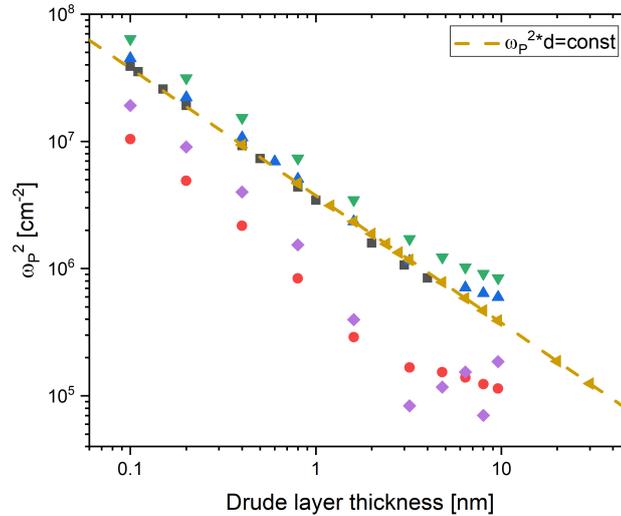


Abbildung 3.11.: Modellierung verschiedener gemessener 2DEGs (farbige Symbole) auf STO(001) als dünne Schicht STO+Drude mit erhöhter Ladungsträgerdichte $n_e \sim \omega_P^2$ und festgesetzter Dicke d auf einem Volumenkristall STO. Die aus der Modellierung extrahierte $\omega_P^2(d)$ folgt der errechneten Geraden (gelb).

Oberflächen-Phonon-Polaritonen der reinen STO(001)

4

4.1. Schwingungsspektroskopie an STO(001)

Durch die Messung des 2DEGs an der STO(001)-Oberfläche, kann der Einfluss des Elektronengases auf die Phononen untersucht werden. Für die Modellierung dieser Kopplung ist es unabdingbar, zunächst die SPPs der STO(001) zu bestimmen. Abbildung 4.1 zeigt ein HREELS-Spektrum einer TiO₂-terminierten STO(001) nach 770 K UHV Heizen mit den markierten SPPs (SPP1 173 cm⁻¹, SPP2 468 cm⁻¹ und SPP3 745 cm⁻¹).

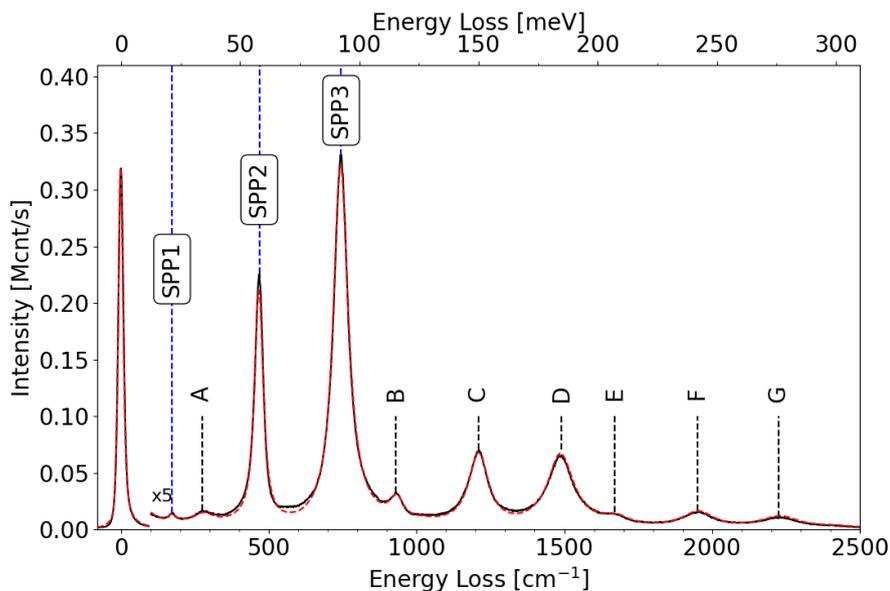


Abbildung 4.1.: HREELS-Spektrum von STO(100) (schwarz) bei 300 K mit den markierten SPPs und Mehrfachverlusten (A-G). Die Modellierung der Spektren ist rot gestrichelt gezeigt.

Die SPPs lassen sich aus den drei dipolaktiven Phononenmoden der Perovskit-Einheitszelle [94] ableiten. Diese sind in der Literatur als Axe- [95], Slater- [96] und Last-Mode [97] etabliert und in Abbildung 4.4 grafisch dargestellt. Weitere Verlustlinien (A-G) ergeben sich aus Mehrfachverlusten der drei markierten SPPs. Diese werden durch die Beziehung ihrer Intensitäten P_i und Wellenzahl ω_i beschreiben:

$$P_{1+2}(\omega_1 + \omega_2) = \frac{P_1(\omega_1) \cdot P_2(\omega_2)}{P_0(\omega = 0)^2}. \quad (4.1)$$

Einfacher ausgedrückt besitzt der Mehrfachverlust C aus Abbildung 4.1 eine Verlustenergie, die der Summe der Verlustenergien des SPP2 und SPP3 entspricht.

Die normierte Intensität von C ergibt sich aus dem Produkt der beiden normierten Intensitäten von SPP2 und SPP3.

Die Fitkurve (in Abbildung 4.1 rot gestrichelt) zeigt, dass die Beschreibung mit drei dipolaktiven Phononen ausreicht, um das komplette Spektrum zu modellieren. Die aus dem Fit extrahierten Daten sind im Anhang in Tabelle E.1 aufgetragen und weisen nur geringfügige Abweichungen im einstelligen Prozentbereich zu bereits publizierten IR-Spektroskopie-Untersuchungen [60, 98] auf. Zur Illustration dieser Unterschiede sind in Abbildung 4.2 die Oberflächenverlustfunktionen aus den Parametern dieser Arbeit mit den Phononenparametern aus der Literatur verglichen. Es ist zu erkennen, dass vor allem die Intensität des SPP2 je nach Quelle deutlich unterschiedlich ausfällt.

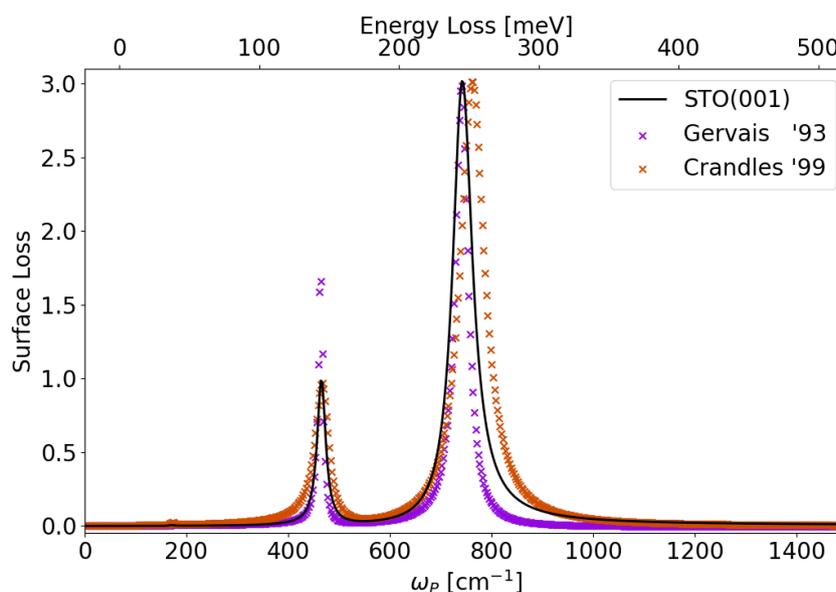


Abbildung 4.2.: Vergleich der Oberflächenverlustfunktion der STO(001) anhand der Phononenparameter aus dieser Arbeit (schwarz) mit 0.05 %gewNb-Dotierung, nach Gervais et al. [60] (purpur) ohne Dotierung und nach Crandles et al. [98] (orange) ohne Dotierung.

Zuordnung der dipolaktiven Moden

Aus den maximalen Frequenzverschiebungen des SPP1 von 0.6 %, des SPP2 von 4.9 % und des SPP3 von 4.5 % durch den Isotopenaustausch von ^{16}O zu ^{18}O , dargestellt in Abbildung 4.3, können die Moden des STO(001)-Spektrums sicher zugeordnet werden. Betrachtet man die Moden in Abbildung 4.4, so weisen diese unterschiedliche Anteile an O-Atomen auf, die an der Schwingung beteiligt sind. Bei der Last-Mode schwingt der O-Oktaeder mitsamt dem Ti gegen die umgebenden Sr-Atome. Tauscht man im gesamten Oktaeder alle ^{16}O durch ^{18}O aus, so erhöht sich die Masse des TiO_3 -Schwingers von 95.87 u auf 101.87 u um 6 %. Im Fall der Slater-Mode schwingt der O-Oktaeder gegen das Ti. Somit erhöht sich durch den Isotopeneffekt die Masse des Schwingers von 48 u auf 54 u um 12.5 %. Für die Axe-Mode schwingen zwei Sauerstoffebenen gegeneinander und es folgt analog eine Massenerhöhung von 16 u auf 18 u, bzw. eine Änderung um 12.5 %.

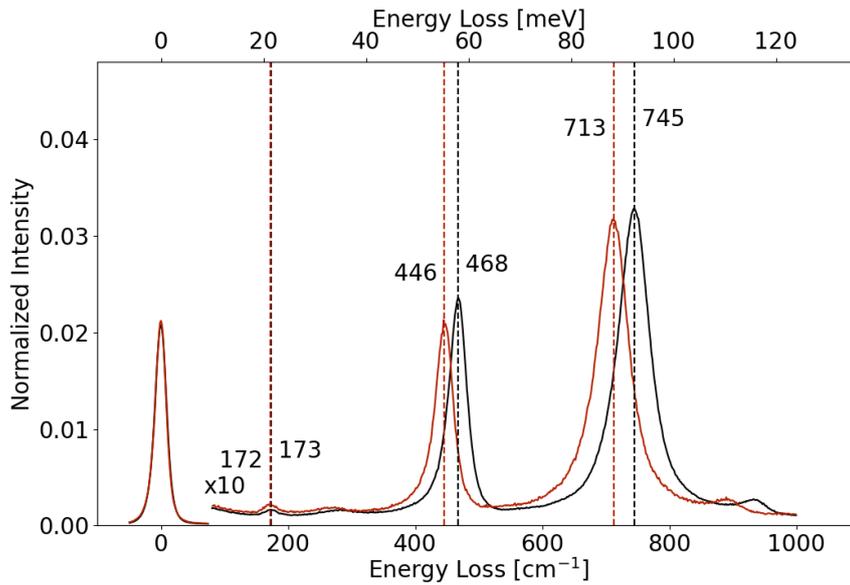


Abbildung 4.3.: HREELS-Spektren von ST^{16}O (schwarz) und ST^{18}O (orange) mit markierten SPP-Frequenzen.

Aus der Schwingungsspektroskopie ist bekannt, dass die Mode mit der höchsten Frequenz (SPP3) im Perovskit stets der Axe-Mode zugeordnet werden kann. Betrachtet man nun die Frequenzverschiebungen aus Abbildung 4.3, so zeigt das SPP1 die mit Abstand geringste Frequenzverschiebung durch den Isotopenaustausch und kann daher der Last-Mode zugeordnet werden. Folglich handelt es sich beim SPP2 um die Slater-Mode. Somit ergibt sich die finale Modenzuordnung für die STO(001):

- SPP1 bei 173 cm^{-1} : Last-Mode
- SPP2 bei 468 cm^{-1} : Slater-Mode
- SPP3 bei 745 cm^{-1} : Axe-Mode

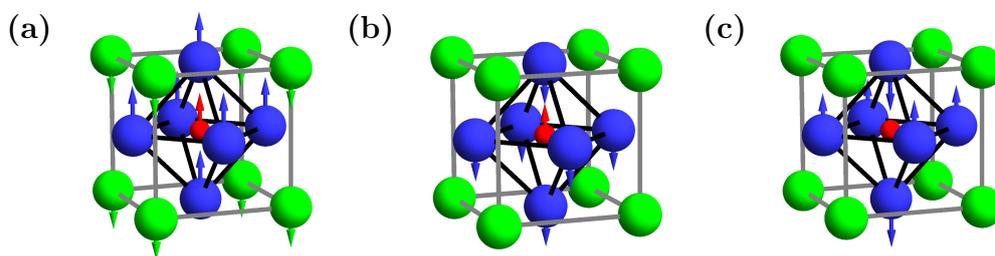


Abbildung 4.4.: Dipolaktive Eigenmoden der STO-Einheitszelle: (a) Last-, (b) Slater- und (c) Axe-Mode. Entnommen aus [67].

4.2. Theoretische Beschreibung der Phononen

Temperatureffekte

Für die Modellierung der STO(001) mit Dotierung, müssen zunächst die Phononenparameter eines Kristalls ohne Dotierung ermittelt werden. Da undotierte Volumenkristalle eine hochohmige Oberfläche aufweisen, können diese nur mit massiven Aufladungseffekten im HREELS betrachtet werden. Für die folgenden Untersuchung der hoch geordnete STO(001)-Oberfläche werden daher Kristalle mit einer Volumendotierung von mit 0.05 %gewNb bei 82 und 300 K gemessen. Die Unterschiede durch die Temperatur sind in Abbildung 4.5 gezeigt. Hierbei ist ein deutlicher Wellenzahlunterschied von 8 für das SPP2 und 9 cm^{-1} für das SPP3 erkennbar. Ebenso zeigt sich zu 300 K eine deutliche Verbreiterung der FWHM der SPPs um 20 %. Da bei tieferen Temperaturen die Wahrscheinlichkeit sinkt, dass ein ankommendes Elektron von einem Phonon Energie erhält, fallen ebenso die Mehrfachverluste im Spektrum bei 82 K deutlich geringer aus.

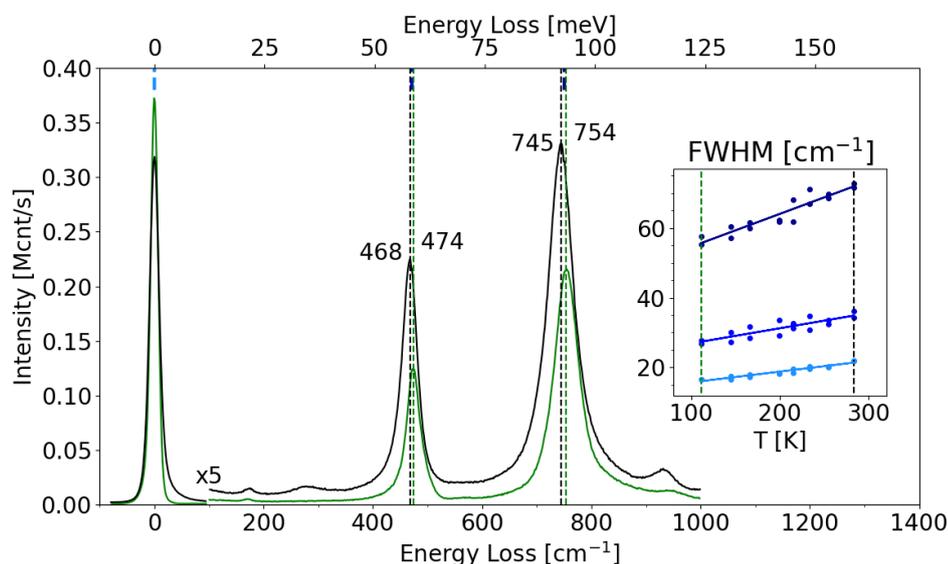


Abbildung 4.5.: HREELS-Spektren der STO(001)-Oberfläche bei 82 (grün) und 300 K (schwarz). Inset: FWHM für elastischen Peaks (hellblau), des SPP2 (blau) und des SPP3 (dunkelblau).

Aus dem Fit der Messdaten mit dem Volumenmodell ohne zusätzlichen Drude-Anteil ergeben sich die Phononenparameter, die in Tabelle E.1 aufgetragen sind. Die modellierten Phononenparameter bei 82 K zeigen Abweichungen im Prozentbereich von den bereits in der Literatur mittels IR gemessenen Daten [98]. Vergleicht man die Phononenparameter bei 82 mit Messungen bei 300 K fällt deutlich der Unterschied in der ω_{TO1} des SPP1 auf. Aus der Modellierung ergeben sich Werte für das ϵ_{∞} zwischen 3.02 und 4.56. Diese liegen deutlich unter dem erwarteten Wert aus der IR-Spektroskopie von 5.2 [60]. Diese Abweichungen sind bis heute nicht erklärt. Eine Änderung von ϵ_{∞} beeinflusst die Form und Breite des elastischen Peaks im ähnlichen Ausmaß wie ungünstige Spektrometereinstellungen oder eine leicht ungeordnete Oberfläche. Daher kann es sich bei den modellierten Werten für

ϵ_∞ um eine Kompensation ungünstig gewählter Experimentalgeometrien handeln. Ein Festsetzen des ϵ_∞ auf den Literaturwert aus der IR-Spektroskopie resultiert in einer deutlich schlechteren Beschreibung des Spektrum in Intensität und Linienform, trotz deutlicher Anpassung der Phononenparameter.

Dotierungseffekte

Der Einfluss unterschiedlich hoher Nb-Dotierungen auf die Phononen der STO(001) ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Während die Spektren für die 0.05 (schwarz) und 0.1 (purpur) sehr ähnlich ausfallen, ist bei der 0.5 %gew-Dotierung (orange) bereits eine deutliche Änderung in der Intensität und Wellenzahl erkennbar. Diese werden im Kapitel 5.6.1 quantitativ diskutiert. Für die 0.1 und 0.5 %gew-Dotierung zeigt sich die Abnahme des Mehrfachverlusts A in Abbildung 4.1 bei 276 cm^{-1} ($\omega_{\text{SPP}_3} - \omega_{\text{SPP}_2}$) deutlich. Im Fall der 0.5 %gew-Dotierung ist ebenso eine Verbreiterung des elastischen Peaks zwischen 20 und 100 cm^{-1} erkennbar.

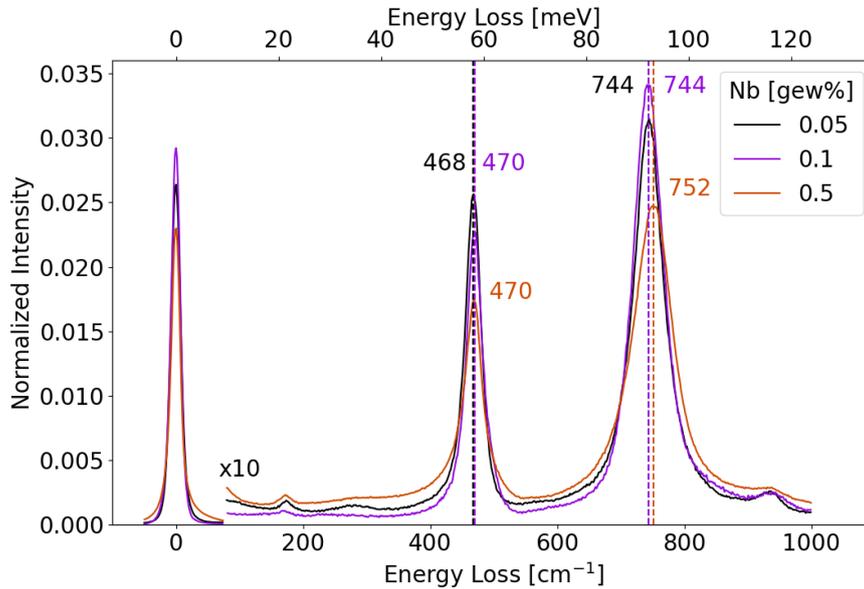


Abbildung 4.6.: HREELS-Spektren der STO(001) mit 0.05 (schwarz), 0.1 (purpur) und 0.5 %gew Nb-Dotierung (orange).

Wie in Abbildung 4.5 anhand der FWHM gezeigt, sind bei 300 K deutlich höhere Werte für die Dämpfungen γ_i erwartbar, daher dienen die Phononenparameter aus Tabelle E.1 bei 82 K als Grundlage für die Modellierung der Dotierungen. In Tabelle E.2 und Abbildung E.2 sind die Ergebnisse einer VF-Modellierung (Kurosawa-Form ohne zusätzlichen Drude-Term) aufgetragen. Hierbei ist ein linearer Anstieg im ϵ_∞ von 3.06 (0.05 gew%) über 3.69 (0.1 gew%) bis hin zu 4.48 (0.5 gew%) erkennbar. Jegliche Dämpfungen γ_i fallen deutlich höher aus, als im Fall der Untersuchung bei 82 K, da in der Modellierung die Halbwertsbreitenzunahme der Phononenlinien durch die Dotierung kompensiert werden muss.

Die deutlichen Unterschiede im ϵ_∞ der gezeigten Dotierungsmodellierung verglichen mit den Literaturdaten von (5.20 ± 0.06) [60, 98] können mit dem Modell mit drei Phononen nicht erklärt werden. Die Ursache hierfür liegt in einer breiten ($\gamma_{\text{MIDIR}} \approx \omega_{\text{MIDIR}}$) Komponente im mittleren Infrarotbereich (MIDIR) um

2100 cm^{-1} , die kaum in den HREELS-Spektren, wie Abbildung 4.1, zu erkennen ist. Diese ist in der IR-Spektroskopie bereits ausführlich als ein inkohärenter Beitrag zur dielektrischen Funktion beschrieben [99–102] und kann durch einen zusätzlichen additiven Oszillator in der Kurosawa-Form (vgl. Gleichung 2.38) dargestellt werden:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} \left(\epsilon_{\text{Phonons}} + \epsilon_{\text{MIDIR}} - \epsilon_{\text{Drude}} \right) \quad (4.2)$$

mit

$$\epsilon_{\text{Phonons}} = \prod_j \frac{\omega_{\text{LO},j}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{\text{LO},j}}{\omega_{\text{TO},j}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{\text{TO},j}}, \quad (4.3)$$

$$\epsilon_{\text{MIDIR}} = \frac{\Delta\epsilon_j \Omega_{\text{TO},j}^2}{\Omega_{\text{TO},j}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{\text{TO},j}}, \quad (4.4)$$

$$\epsilon_{\text{Drude}} = \frac{\omega_{\text{P}}^2 + i\omega(\gamma_0 - \gamma_{\text{P}})}{\omega^2 + i\omega\gamma_0}. \quad (4.5)$$

Infolge der enormen Breite, weit oberhalb der gezeigten Phononenverluste, liefert der inkohärente Beitrag des MIDIR lediglich eine additive Komponente im Realteil der dielektrischen Funktion, die sich in der Modellierung mit drei Phononen durch eine Anpassung der Intensität des elastischen Peaks und des ϵ_{∞} kompensieren lässt. Zur Verdeutlichung dieses Effekts, sind in Abbildung 4.7 simulierte HREELS-Spektren dargestellt.

Diese basieren auf den Phononenparametern der STO(001) bei 300 K, aus Tabelle E.1, mit einem $\epsilon_{\infty} = 5.2$, einem Drude-Term der die entsprechenden Plasmafrequen-

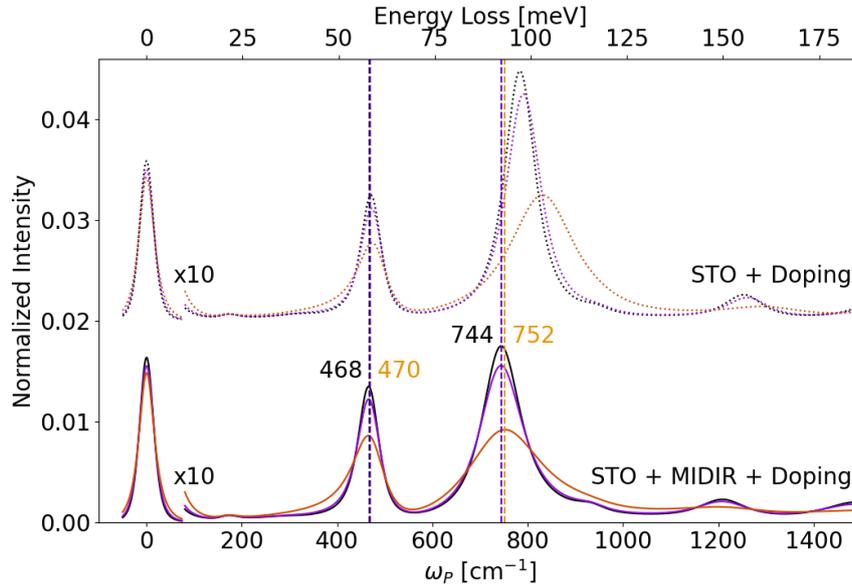


Abbildung 4.7.: Simulierte HREELS-Spektren der STO(001) mit 0.05 (schwarz), 0.1 (purpur) und 0.5 %gew Nb-Dotierung (orange) mit (durchgezogen) und ohne (gepunktet) Beitrag der MIDIR-Komponente. Die markierten Wellenzahlen entsprechen denen aus Abbildung 4.6.

zen der verwendeten Dotierungen¹ abbildet und einem MIDIR-Beitrag². Es ist deutlich erkennbar, dass unter Betrachtung der MIDIR-Komponente, HREELS-Spektren bei $\epsilon_\infty = 5.2$ simuliert werden können, deren Frequenzverschiebung im Zuge der Dotierung mit den zuvor gezeigten Messdaten in Abbildung 4.6 übereinstimmt (gestrichelte vertikale Linien). Im Vergleich dazu zeigen die errechneten Spektren ohne die MIDIR-Komponente (gepunktete Linien) deutlich größere Verschiebungen verglichen mit den gemessenen Spektren.

Zusammenfassend lässt sich das Spektrum einer STO(001) zwar durch ein Drei-Phononenmodell mit modifizierten Parametern wie ϵ_∞ modellieren, allerdings können Dotierungseffekte erst mit einer MIDIR-Komponente zuverlässig beschrieben werden. Da diese in den gezeigten HREELS-Untersuchungen kaum Intensität zeigt, ist eine genaue Modellierung dieser Komponente kaum möglich.

4.3. O-Diffusionsprozesse auf STO(001)

In der Schwingungsspektroskopie wird der Isotopeneffekt verwendet, um eine gesicherte Modenzuordnung vornehmen zu können. Für Perowskite bietet sich hierfür der Austausch von ^{16}O durch ^{18}O an. Letzteres bezeichnet ein Sauerstoffisotop mit einer um 2u erhöhten Masse, während die Elektronenzahl gleich bleibt. Somit liefert ein Austausch von ^{16}O durch ^{18}O im Oszillatorbild aus Kapitel 2.4 lediglich eine erhöhte Masse des Schwingers und keine Änderung in der Federkonstante. Daraus folgt eine Verringerung der Wellenzahl des Phonons im Volumen

$$\omega_R = \sqrt{\frac{k}{m_{^{16}\text{O}}}} > \sqrt{\frac{k}{m_{^{18}\text{O}}}} = \sqrt{\frac{k}{m_{^{16}\text{O}} \cdot 18/16}} = 0.943 \omega_R \quad (4.6)$$

mit ω_R als Resonanzfrequenz des Masse-Feder-Systems, k der Federkonstante und m den atomaren Massen der Sauerstoffisotope. Für alle Präparationschritte mit ^{16}O ist die Menge des ^{18}O zu vernachlässigen, da dieses Isotop mit lediglich 0.2 % in reinem Sauerstoff vorliegt.

SPP-Frequenzverschiebungen durch ^{18}O

Die Untersuchung der Schwingungsmoden und deren Frequenzverschiebungen zwischen ST^{16}O und ST^{18}O kann auf zwei unterschiedliche Arten erfolgen. So kann eine dicke ST^{18}O -Schicht auf einem ST^{16}O -Kristall mittels MBE gewachsen werden oder ein Kristall in ^{18}O geheizt werden, bis ausreichend ^{16}O -Atome in oberflächennahen Lagen ausgetauscht sind. Für die folgenden Ergebnisse wurde die zweite Methode angewandt und ein ST^{16}O -Kristall für längere Zeit in 1×10^{-6} mbar=1 nbar ^{18}O -Atmosphäre geheizt. Die einzelnen Zwischenschritte sind in Abbildung 4.8 aufgetragen.

Die Frequenz der Moden verschiebt mit steigender Heizdauer. Für eine bessere Veranschaulichung sind die Verläufe der relativen Frequenzverschiebungen für die einzelnen SPPs in Abbildung 4.9 aufgetragen. Zusätzlich ist das Langzeitverhalten mit einer abfallenden Exponentialfunktion $y = A_1 e^{-x/t_1} + y_0$, analog Gleichung

¹141 für 0.05, 200 für 0.1 und 447 cm^{-1} für 0.5 %gew Nb-Dotierung

² $\omega_{\text{TO}} = 2100 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma_{\text{TO}} = 2200 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\epsilon = 0.014 \cdot \sqrt{\omega_{\text{P}}}$

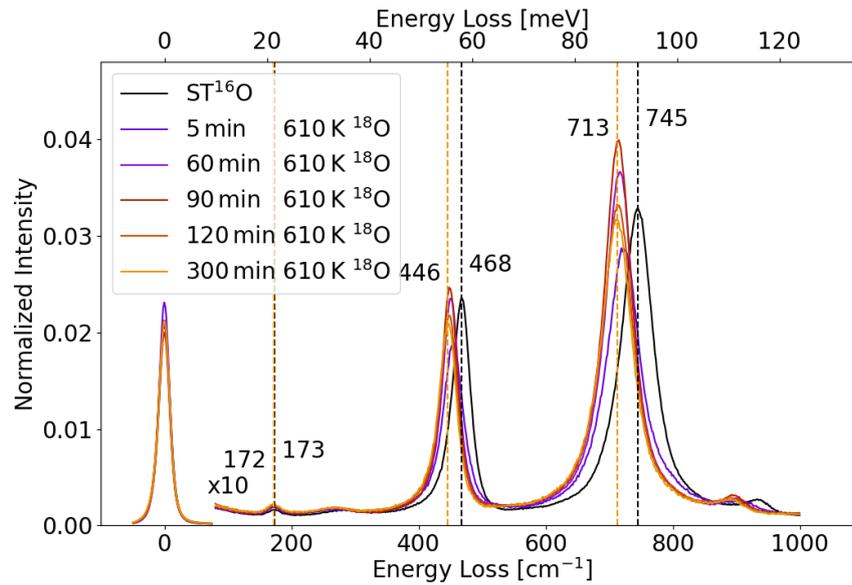


Abbildung 4.8.: HREELS-Spektren von STO(001) nach Heizschritten mit unterschiedlicher Dauer in ¹⁸O.

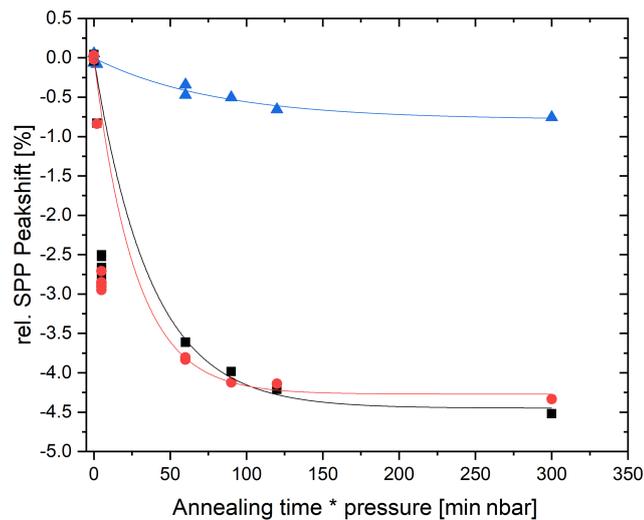


Abbildung 4.9.: Relative Frequenzverschiebung der SPPs der STO(001) über die Heizzeit in ¹⁸O. Die gemessenen Werte der Verschiebung des SPP1 (blau), SPP2 (schwarz) und SPP3 (rot) sind als Punkte mit dem im Text beschriebenen Fit als entsprechend farbige, durchgezogene Linie dargestellt.

5.2, modelliert. Mit Hilfe der exponentiellen Abfälle ist deutlich ersichtlich, dass es sich bei der Frequenzverschiebung um einen zweistufigen Prozess handeln muss. Im Bereich von 0–10 min nbar liegen die Datenpunkte deutlich unter dem erwartbaren Verhalten einer Diffusion ins Volumen. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um eine Adsorption an der Oberfläche handelt, die deutlich schneller verläuft und komplexer beschrieben werden muss [103, 104].

Für Expositionszeiten oberhalb von 50 min nbar erfolgt die Diffusion mit unter-

schiedlichen Halbwertszeiten von 80.5 für SPP1, 36.9 für SPP2 und 26.9 10 min nbar für SPP3. Wie auch bereits in Kapitel 5.2.3 diskutiert, hat eine Änderung des O-Anteils nur eine geringe Auswirkung auf das SPP1, während SPP2 und SPP3 ähnlich beeinflusst werden. Die relativen SPP-Verschiebungen sättigen für SPP1 bei 0.75, SPP2 bei 4.5 und SPP3 bei 4.3%. Das Sättigungsverhalten bestätigt, dass für lange Heizzeiten so viel ^{18}O in den Kristall implementiert wurde, dass die Informationstiefe der Phononen (≈ 38 nm auf STO(001)) nicht mehr ausreicht, um eine Mischphase anhand der SPP-Frequenzverschiebungen zu detektieren.

2DEG-Systeme auf STO(001)

5

5.1. SPP-Linienform in Anwesenheit eines 2DEGs

In Anwesenheit eines 2DEGs an der Oberfläche verändern sich die Moden im HREELS-Spektrum drastisch. Dies ist in Abbildung 5.1 aufgetragen. Es kommt zu einer deutlichen asymmetrischen Dämpfung, die deutlich unterschiedlich ausfällt je nach zugrunde liegender Präparationsmethode. Dieses Dämpfungsverhalten wird in den folgenden Kapiteln näher erläutert.

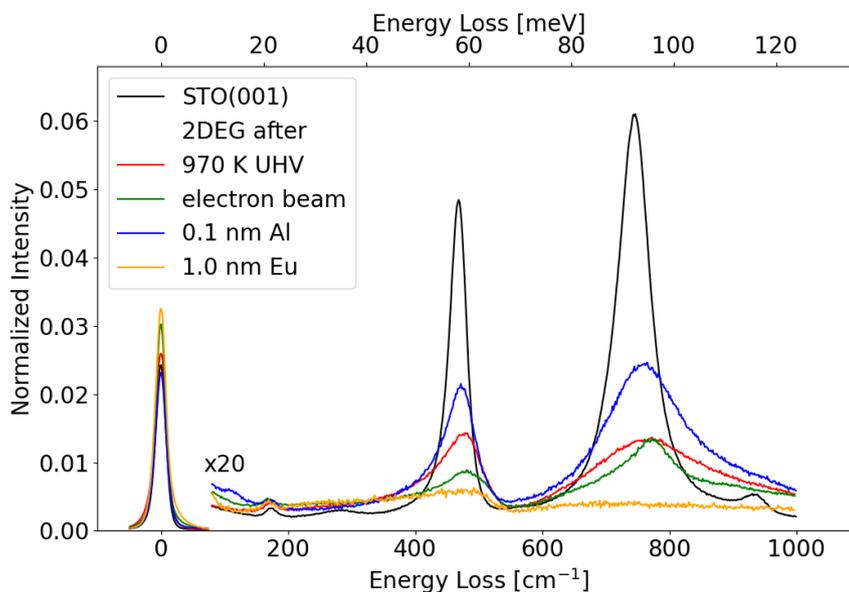


Abbildung 5.1.: HREELS-Spektren von unterschiedlich erzeugten 2DEGs (farbig) auf der STO(001) (schwarz).

5.2. Thermisch-induziertes 2DEG

In diesem Kapitel werden die Präparation und Eigenschaften eines thermisch reversibel schaltbaren 2DEGs diskutiert. Im Anschluss an die initiale Präparation durch Heizen bei 970 K im UHV, kann bei 610 K mit einem UHV bzw. O₂-Heizschritt zwischen dem 2DEG bzw. nicht-2DEG-Zustand geschaltet werden. Obwohl die initiale Präparation eine reine Oberfläche erfordert, ist der Schaltvorgang des thermisch-induzierten 2DEGs nach Transport an Luft und einem anschließenden UHV-Heizschritt erneut möglich.

5.2.1. Thermisches Erzeugen

Mithilfe von ARPES-Untersuchungen gelang es bereits, ein schaltbares 2DEG auf der reinen STO(001)-Oberfläche zu erzeugen und zu messen [41, 49]. Diese Ergebnisse lassen durch Wahl der Anregung (Bestrahlung mit UV-Licht) die Frage offen, ob das 2DEG durch die Präparation oder durch Bestrahlung mit UV entstanden ist (vgl. Kapitel 3.5). Für die HREELS-Untersuchungen des schaltbaren 2DEGs wird ein STO(001)-Kristall, wie in Kapitel 3.4 beschrieben, geätzt und mit möglichst geringer Verweildauer an Luft auf einen Probenträger montiert und anschließend in der Präparationskammer schrittweise auf 970–1 070 K geheizt.

Die notwendige Temperatur für das initiale Erzeugen des 2DEGs ist sehr stark von der Oberflächenbeschaffenheit und deren Verunreinigungen abhängig und bewegt sich zwischen 970 und 1 070 K. Im Rahmen dieser Arbeit werden verschiedene Kristalle mit unterschiedlichen Dotierungen und Kontaktzeiten zwischen dem Ätzprozess und dem Einschleusen ins UHV betrachtet. Beide Effekte sollten einen deutlichen Einfluss auf die Position des Leitungsbandminimums relativ zu E_F haben.

HREELS

Die HREELS-Spektren des schrittweisen Heizens eines solchen Kristalls ist in Abbildung 5.2 aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Veränderungen in den Phononenmoden unterhalb von 770 K sehr marginal ausfallen. Mit einem Heizschritt auf 770 K erhöht sich schlagartig die Zählrate im elastischen Peak um den Faktor zehn und die Intensität des (0,0)-Reflexes im LEED. Dies ist ein starker Hinweis darauf, dass die Ordnung zunimmt. Zwischen 770 und 1 020 K zeigen die Phononenmoden erneut kaum eine Veränderung in Halbwertsbreite und Höhe, verglichen mit dem Spektrum nach 770 K. Sobald das 2DEG an der Oberfläche entsteht, kommt es zu einer deutlichen Dämpfung (um Faktor vier für SPP2 und sechs für SPP3) und asymmetrischen Verbreiterung der Phononenmoden, die im folgenden Kapitel näher quantisiert werden. Interessanterweise erreicht die Veränderung der Linienform und Halbwertsbreite einen Sättigungswert und somit bleibt die Linienform auch bei höheren Temperaturen bis 1 320 K (nicht gezeigt) erhalten. Oberhalb von 1 270 K neigen die STO-Kristalle dazu durch thermische Ausdehnungseffekte zu brechen.

Die Dämpfung der Phononenmoden durch das 2DEG erreicht nach dem Heizen auf 1 070 K eine Sättigung. Weitere Heizschritten, zeigen keine erhöhte Dämpfung der Phononenmoden. Dies lässt sich mit thermischen Gleichgewicht der O-Diffusionsprozesse erklären. Bei jedem Heizschritt werden sowohl O-Atome aus den oberflächennahen Lagen gelöst, als auch O-Atome aus dem Volumen an die Oberfläche diffundieren. Für Heizschritte im Feinvakuum bis zu atmosphärischen Drücken werden diese Prozesse bereits in der Literatur erörtert [105]. Die gemessenen HREELS-Spektren der in dieser Arbeit gezeigten thermischen 2DEGS lassen sich mithilfe der Fitroutinen nach Lambin anpassen. Hierbei wird das Modell ZSF+D (Kapitel 3.7.2) angewandt. Daraus lassen sich für den Drude Anteil die folgenden Werte extrahieren: $\gamma_0 = 159 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_P = 395 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma_P = 643 \text{ cm}^{-1}$, $d = 49 \text{ nm}$. Wie in Kapitel 3.8 diskutiert, lässt sich ein HREELS-Spektrum mit 2DEG durch eine Vielzahl an Quadrupel abhängiger Größen des Drude-Terms (γ_0 , ω_P , γ_P , d) beschreiben. Daher werden im Folgenden lediglich die Flächenladungsdichte (abhängig von

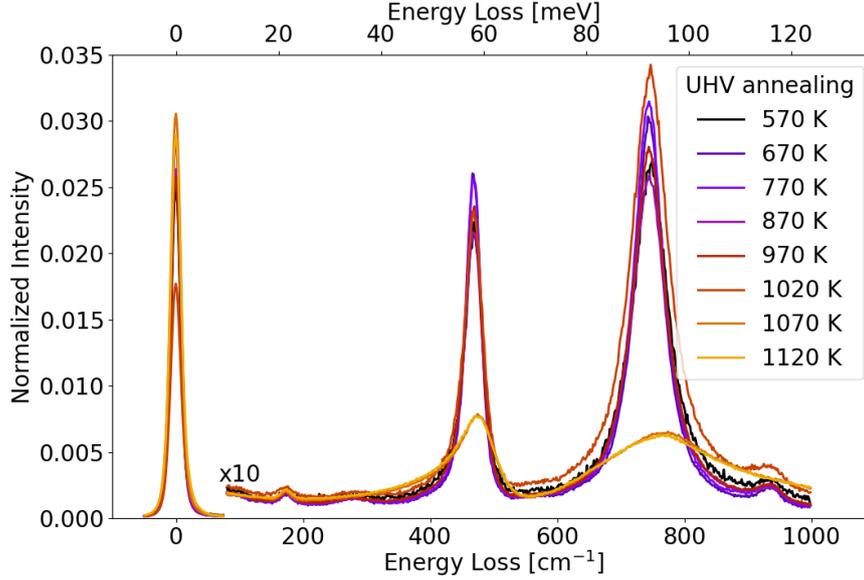


Abbildung 5.2.: HREELS-Spektren der UHV Heizserie eines frisch geätzten Kristalls.

ω_P und d), die Asymmetrie der Dämpfung γ_0/γ_P und das Dämpfungsverhältnis ω_P/γ_P angegeben. Aus dieser Modellierung folgt eine Flächenladungsdichte $n_{e,2D}$ von $(6.28 \pm 1.89) \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ¹. Dieser Wert liegt leicht über der Ladungsträgerdichte von $1.9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ eines thermisch-induzierten 2DEGS aus [41] und deutlich über anderen Depositions-induzierten 2DEGS aus [82, 106] von $2\text{--}6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Die Asymmetrie der Dämpfung γ_0/γ_P beträgt (0.30 ± 0.04) und das Dämpfungsverhältnis ω_P/γ_P (0.62 ± 0.03) . Vor allem der Wert der Asymmetrie zeigt das deutlich verschiedene Dämpfungsverhalten des thermisch-induzierten 2DEGS verglichen mit einer klassischen Dotierung (mit $\gamma_0/\gamma_P \approx 1$).

LEED

Die Heizserie bis hin zum 2DEG-Zustand kann ebenso mittels LEED verfolgt werden. Die wichtigsten Zwischenphasen sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Die unbehandelte Oberfläche mit Mischterminierung zeigt eine (1x1)-Struktur (a). Durch den in Kapitel 3.4 beschriebenen Ätzprozess und das anschließende Tempern in O_2 wird diese Oberfläche einheitlich mit TiO_2 terminiert. Der Prozess des Ätzens kann nicht in-situ durchgeführt werden, wodurch sich Verunreinigungen infolge des Luftkontakts nicht vermeiden lassen. Diese lassen sich im LEED lediglich als erhöhter Untergrund zusätzlich zur (1x1)-Struktur nachweisen. Erst mit der in-situ Präparation der Oberfläche treten weitere geordnete Überstrukturen auf. Diese unterscheiden sich je nach Präparation der Oberfläche durch Heizen im UHV (c) bzw. O_2 (d). Wenn auf den Transfer in die UHV-Kammer ein UHV-Heizschritt bei 570 K folgt, zeigt sich vorrangig im LEED eine um 45° gedrehte Streifenstruktur, während das initiale Heizen bei 570 K in 1×10^{-6} mbar O_2 -Hintergrunddruck zu einem Zustand mit $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R33.7^\circ$ -Überstruktur führt. Die Streifenstruktur basierend auf einer verbreiterten $(5 \times 1)R45^\circ$ -Struktur ist bisher noch nicht erklärt, tritt aber

¹berechnet nach Gleichung 3.6 mit $m^* = 14.3 m_e$ [41] und den Werten aus Tabelle E.3

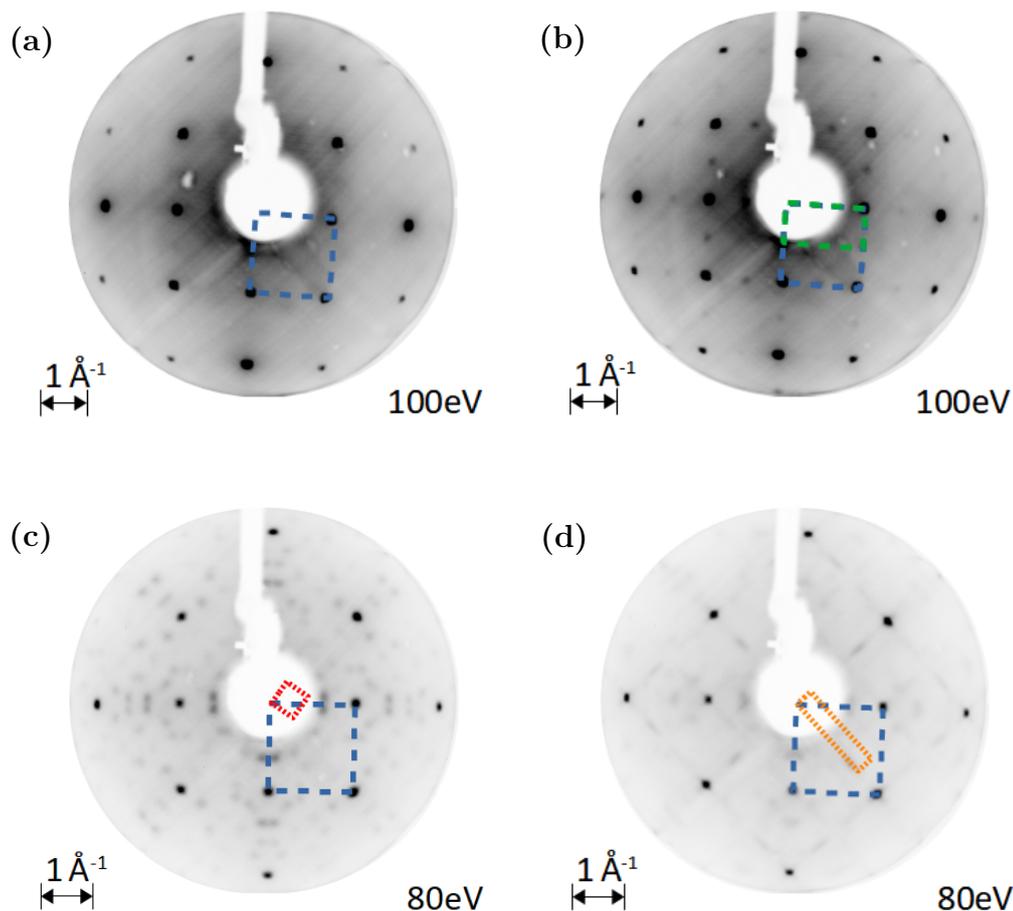


Abbildung 5.3.: LEED-Beugungsmuster des (a) geätzten Kristalls mit (1×1) -Struktur (blau), (b) mit schwacher (2×1) -Überstruktur (grün), sowie die (c) parasitären Zwischenphasen mit $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R33.7^\circ$ - (rot) und (d) Streifen-Struktur (orange).

vorrangig bei Proben mit erhöhtem C-Signal im XPS auf. Verschiedene Studien an STO(001) gehen bei einer Oberfläche mit $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R33.7^\circ$ von einer sauberen Oberfläche (ohne Verunreinigungen durch C oder Ätzlöcher) mit zusätzlichen Ti-Adatomen auf einer TiO_2 -terminierten Oberfläche aus [105, 107]. Hierbei entsteht eine regelmäßige Anordnung von TiO_5 - und TiO_6 -Oktaedern im Verhältnis 10:1 an der Oberfläche. Diese Struktur geht mit einer zusätzlichen Anreicherung von Ti an der Oberfläche einher, die durch die XPS-Untersuchungen gestützt wird.

Beide Überstrukturen verschwinden jeweils vollständig mit dem Heizschritt, der den 2DEG-Zustand zum ersten Mal erzeugt und treten nach der Erzeugung des 2DEGs nicht mehr auf. Eine leichte (2×1) -Überstruktur, dargestellt in Abbildung 5.3 (b), kann nach mehrmaligen Flip-Prozessen ($>$ zehn Zyklen) gezeigt werden. Die Überstruktur ist ein Indiz, dass nach mehrmaligen Schalten des 2DEG-Zustands mit der Zeit eine regelmäßige Anordnung der V_O an der Oberfläche ausgebildet wird. Allerdings beeinflusst dies das entstandene 2DEG nicht im Rahmen der Genauigkeit der XPS- und HREELS-Untersuchungen.

XPS

Die Änderung der Elementzusammensetzung durch Heizen im UHV und O_2 wird mit XPS verfolgt. Abbildung 5.4 zeigt Spektren der $O 1s$ -, $Ti 2p$ - und $Sr 3p$ -Linien. Mit zunehmender Temperatur zeigen sich bei allen Linien leichte Veränderungen in

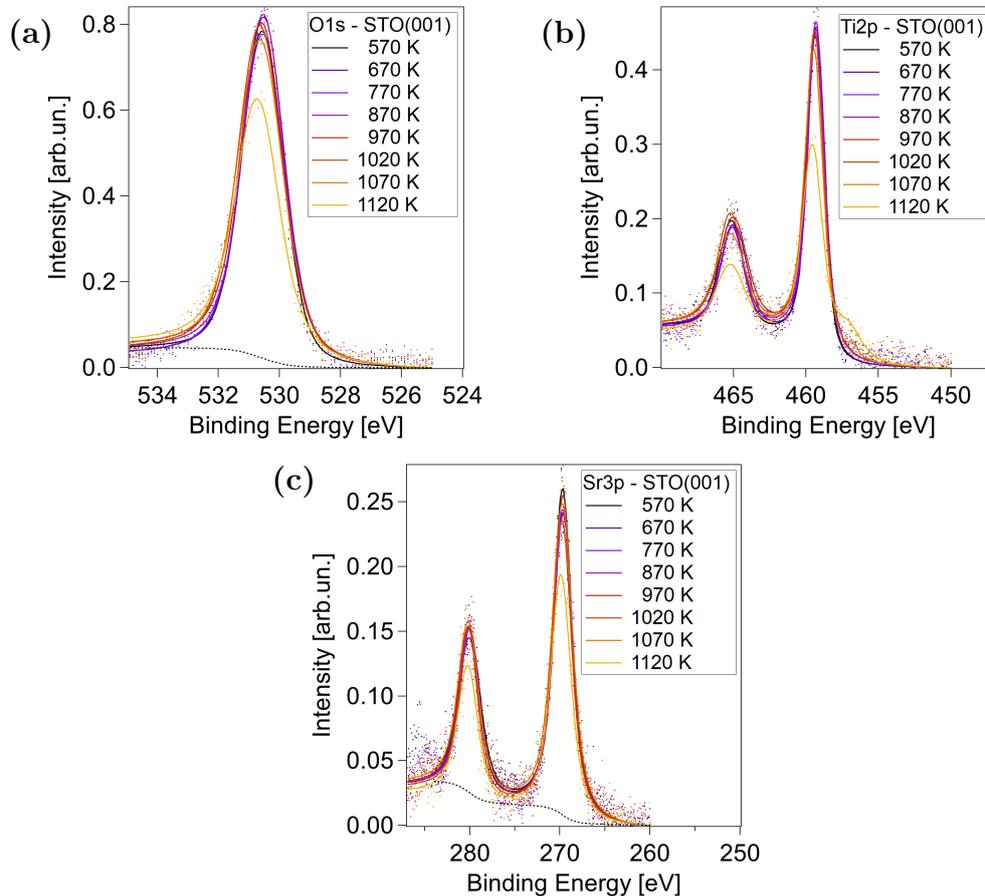


Abbildung 5.4.: XPS-Spektren der (a) $O 1s$ -, (b) $Ti 2p$ - und (c) $Sr 3p$ -Linien. Jeweils die Datenpunkte und gefittete Kurvenform, sowie gestrichelt der Shirleyuntergrund für das erste Spektrum.

der Peakhöhe und ab dem 1120 K Heizschritt eine deutliche Bindungsenergieverschiebung.

In der $O 1s$ -Region kann die Intensitätsabnahme mit dem Verlust von O aus oberflächennahen Schichten und die Bindungsenergieverschiebung mit der in Kapitel 3.5 beschriebenen Bandverbiegung erklärt werden. Die $O 1s$ -Linie zeigt im Verlauf der Heizserie von 570 bis 1070 K kaum eine Intensitätsänderung ($< 5\%$). Mit dem Intensitätsverlust von 11.5% ab 1120 K geht ebenso eine deutliche Bindungsenergieverschiebung um 288 meV einher. Selbige Verschiebung lässt sich in der $Sr 3p$ -Linie beobachten. Die Bindungsenergieverschiebung um bis zu 288 meV im Vergleich zur hoch geordneten Phase nach dem 770 K UHV-Heizschritt ist in Abbildung 5.5 dargestellt.

Mithilfe einer Messreihe an einem gebrochenen Kristall ist es möglich, zwei Oberflächen A_1 und A_2 mit gleicher Historie, aber unterschiedlichen Strukturen (1×1) und $(1 \times 1) + (2 \times 1)$ im LEED zu betrachten. Die Bindungsenergien verschieben

die gemessene XPS-Spektren auf der Fläche mit (1x1) im LEED um 40 meV mehr als die Fläche mit einer zusätzlichen (2x1)-Überstruktur.

Da diese Verschiebung in allen gezeigten Linien vergleichbar ausfallen und die Sr 3*p*-Linie ebenso keine Veränderungen im Oxidationszustand aufzeigt, werden alle weiteren gemessenen Bandverbiegungen aus der Sr 3*p*-Linie abgeleitet. Die Tiefenabhängigkeit der Bandverbiegung kann aus dem Vergleich (Abbildung 5.5) der Photoelektronen in normaler Emission (engl. Normal emission, NE) in schwarz bei 0° oder streifender Emission (engl. Graceing emission, GE) in rot bei 60° gezeigt werden.

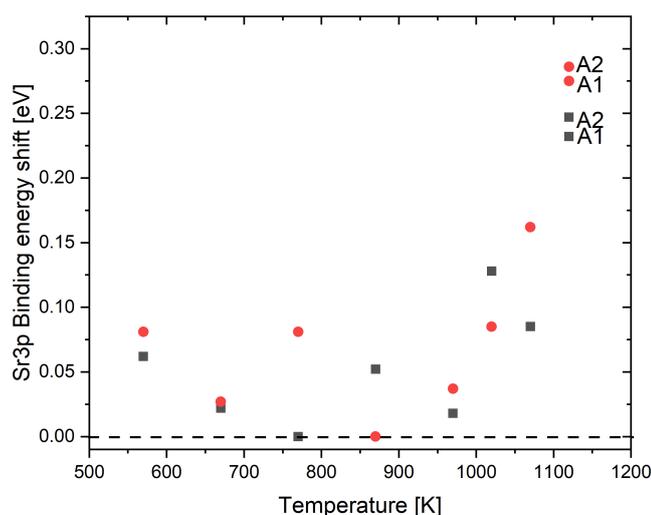


Abbildung 5.5.: Bindungsenergieverschiebung anhand der Sr 3*p*-Linie für NE/0°- (schwarz) und GE/60°-Emissionswinkel (rot). Nach dem Heizschritt zu 1120 K werden die beiden Hälften A1 (1x1) und A2 (1x1)+(2x1) im LEED separat analysiert.

Die Ti 2*p*-Linie zeigt neben den bereits diskutierten Intensitäts- und Bandverbiegungseffekten eine zusätzliche Komponente bei 457 eV. Diese Komponente wird im Kapitel 5.2.2 genauer analysiert.

Zudem verändern sich die Flächen unter den Peaks und somit die Verhältnisse der Elemente zueinander. Eine Zusammenfassung für diesen Effekt anhand des Flächenverhältnis von Ti 2*p*/Sr 3*p* ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Zur besseren Verdeutlichung der Formation des 2DEGs sind zusätzlich die prozentualen Anteile der Ti³⁺-Oxidationsstufe aufgetragen. Das Flächenverhältnis der Ti 2*p*/Sr 3*p*-Linien ist bis zu einem UHV-Heizschritt von 1070 K konstant. In der GE-Geometrie liegt dieser Wert deutlich über dem für die NE. Im Anschluss an einen UHV-Heizschritt von 1120 K zeigt sich eine deutliche Erhöhung des Ti³⁺-Anteils, sowie des Ti 2*p*/Sr 3*p*-Flächenverhältnisses in GE. In NE-Geometrie erhöht sich das Ti 2*p*/Sr 3*p*-Flächenverhältnis kaum, da sich die Elementverhältnisse im Volumen durch das Heizen kaum ändern. Der Anteil an Ti³⁺ liegt für die GE-Geometrie, wie zu erwarten, wesentlich höher als für die NE, da die V_O an der Oberfläche auftreten. Analog zur Betrachtung der Bandverbiegungen können die zwei Kristallhälften separat betrachtet werden, sodass gezeigt werden kann, dass A₁ mit einer 1x1 im

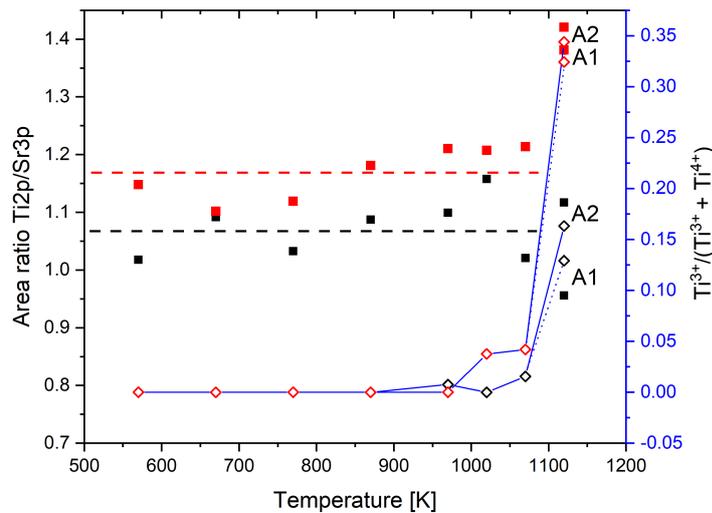


Abbildung 5.6.: Flächenverhältnisse der Ti 2*p*/Sr 3*p*-Linie im XPS für NE/0°- (schwarz) und GE/60°-Emissionswinkel (rot), sowie der Anteil der Ti³⁺ auf der zweiten Y-Achse (blau). Nach dem Heizschritt zu 1120 K wurden die beiden Hälften A1 und A2 separat analysiert.

LEED einen höheren Anteil an Ti in den oberflächennahen Lagen zeigt, während bei auf der anderen Kristallhälfte mit (2x1)-Überstruktur im LEED deutlich weniger Ti³⁺ auftreten.

Da die Ausdringtiefe für die GE- nur drei Lagen beträgt und für die NE-Geometrie bis zu zehn Lagen, kann davon ausgegangen werden, dass das Ti 2*p*/Sr 3*p*-Flächenverhältnis vor allem in den oberflächennahen Lagen ansteigt. Mögliche Erklärungen hierfür könnte der Einbau von Sr-Doppellagen in der Sub-Oberfläche (4-10 Lagen) liefern. Diese werden in der Literatur [108–113] als Erklärung vorgeschlagen, allerdings steht der experimentelle Nachweis der Doppellage in Verbindung mit der 2DEG-Entstehung bzw. der Änderung der elektronischen Eigenschaften noch aus.

5.2.2. Schaltvorgang

Interessanterweise kann das thermisch-erzeugte 2DEG in einen Zustand konvertiert werden, der dem der STO-Oberfläche vor Erzeugung des ersten 2DEGs im HREELS (Linienform der Phononenmoden), LEED (Schärfe der Spots) und XPS (Ti-Valenzzustand) gleicht. Alle diese Konversions- oder Schaltprozesse beeinflussen mehr oder minder direkt die Anzahl der O-Atome an der Oberfläche und somit auch die Anzahl der V_O. In Rahmen dieser Arbeit konnte die Konversion des 2DEG-Zustandes in den O-reichen Zustand mit folgenden Methoden ausgelöst werden:

- Heizen in 610 K O₂ Atmosphäre, s. Abbildung 5.7
- Dosieren von O₂ als Hintergrunddruck bei 300 K, s. Abbildung 5.8
- Dosieren von O₂ als Hintergrunddruck bei 82 K, s. Abbildung 5.9

- Oxidieren eines Oxidfilms auf der STO-Oberfläche, s. Kapitel 5.4

HREELS

Die HREELS-Untersuchungen des Schaltvorgangs am thermisch-induzierten 2DEG (nach initialen Heizen bei 970–1070 K UHV) über abwechselndes Heizen bei 610 K in 1×10^{-6} mbar O_2 -Atmosphäre und UHV ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Diese Heizschritte liegen deutlich unterhalb der Temperatur für das erste Erzeugen des 2DEG-Zustands auf STO(001) und legen nahe, dass bei 970–1070 K eine essentielle Umordnung an der Oberfläche erfolgt, die weder mit HREELS, XPS, LEED(-IV) nachgewiesen werden konnte. Die Frequenzverschiebung von 478 auf 469 cm^{-1} für das SPP2 und von 775 auf 753 cm^{-1} für das SPP3 aufgrund des Schaltprozesses sind in den Spektren gut erkennbar und werden im Anschluss in Abbildung 5.8 näher analysiert. Jedes Spektrum wurde über einen Zeitraum von 10 min gemessen.

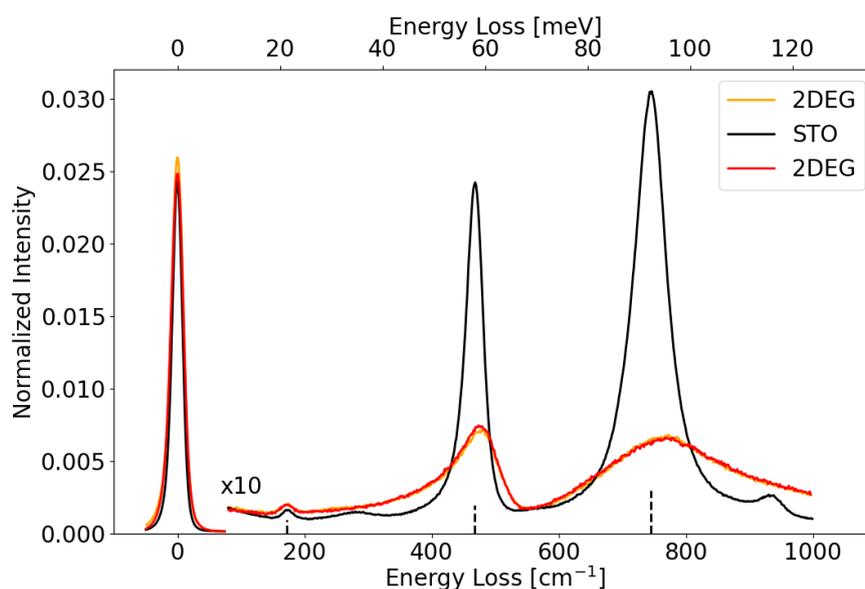


Abbildung 5.7.: HREELS-Spektren eines reversibel schaltbaren 2DEG (orange) durch Heizen bei 610 K unter O_2 -Atmosphäre (schwarz) und im UHV (rot).

Bemerkenswert ist, dass sowohl der 2DEG-Zustand als auch der O-reiche Zustand der STO(001) sich exakt reproduzieren lassen. Dies deutet darauf hin, dass bei diesen Temperaturen so viel O-Atome aus der Oberfläche gelöst werden können, wie durch das Heizen in O_2 wieder aufgefüllt werden. Dieses Ergebnis wird im Kapitel 5.2.4 anhand der Untersuchungen des Isotopeneffekts verdeutlicht.

Im Gegensatz zu ARPES-Untersuchungen, in denen die Phononenanregungen nur sehr bedingt aufgelöst werden können, können mithilfe des HREELS-Spektrometers hochaufgelöste Spektren der Phononen innerhalb von 10 min aufgenommen werden. Dies ermöglicht es, zeitliche Abhängigkeiten im Ab- und Desorptionsverhalten aufzulösen. Hierfür wird eine STO(001) im 2DEG-Zustand einem konstanten Hintergrunddruck von 1×10^{-9} mbar O_2 ausgesetzt und währenddessen aufeinanderfolgend HREELS-Spektren aufgenommen. Abbildung 5.8 zeigt diesen Übergang der sehr asymmetrisch verbreiterten 2DEG-Linienform (schwarz) zu der des O-reichen (gelb) STO-Zustands über einen Zeitraum von 180 min.

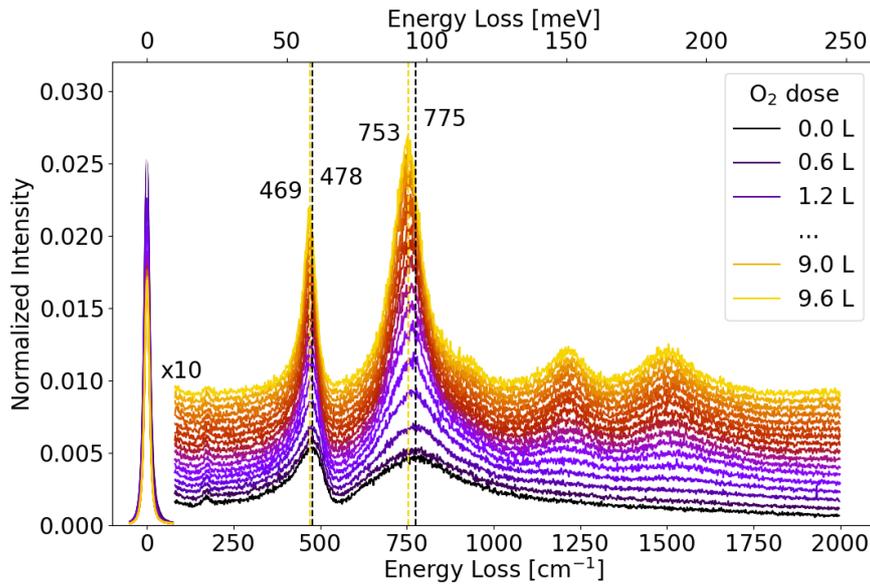


Abbildung 5.8.: HREELS-Spektren der Konversion vom 2DEG-Zustand (schwarz) in den O-reichen Zustand (gelb) durch Adsorption von O_2 bei 300 K.

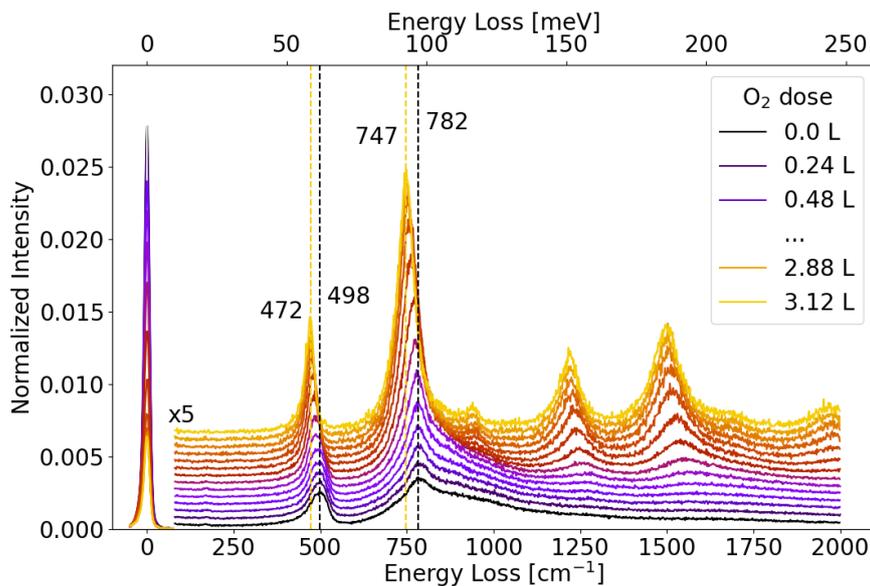


Abbildung 5.9.: HREELS-Spektren der Konversion vom 2DEG-Zustand (schwarz) in den O-reichen Zustand (gelb) durch Adsorption von O_2 bei 82 K.

Bemerkenswert ist, dass die Mehrfachverluste der STO(001) SPPs oberhalb von 1100 cm^{-1} unter der verbreiterten Linienform des 2DEGs nicht mehr zu erkennen sind. Dies verdeutlicht erneut die Dämpfung der Phononenmoden durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung.

Dieses Experiment kann, wie in Abbildung 5.9 aufgetragen, ebenso bei 82 K wiederholt werden und dort zeigen sich ähnliche Effekte in Linienform, Dämpfung und Frequenzverschiebung allerdings mit wesentlich geringeren Dosen von O_2 . So kann ein vergleichbarer Zustand bei 82 K bereits nach einer Dosis von 3.1 L

erreicht werden, während bei 300 K 9.6 L nötig sind. Dies lässt sich mit einem erhöhten O_2 -Haftfaktor bei tieferen Temperaturen erklären. In Ermangelung einer O -Volumendiffusion bei tiefen Temperaturen, belegt diese Untersuchungsreihe zudem die Annahme, dass sich ein überwiegender Anteil der V_O in der ersten Lage befindet. Eine kleine Zahl von V_O in tieferen Lagen ist dennoch denkbar. Allerdings zeigen wiederholte Untersuchungen, dass nach der Adsorption von O_2 keine Dämpfung der SPPs auftritt und somit die Bandverbiegung durch die V_O in tieferen Lagen nicht genügt, um ein 2DEG auszubilden. Ebenso fällt in dieser Konversion eine Frequenzverschiebung, mit 25 cm^{-1} für das SPP2 und 35 cm^{-1} für das SPP3 deutlich größer aus als bei 300 K.

Die Ergebnisse der Modellierung der 82 K-Konversion sind in Abbildung 5.10 aufgetragen. In der logarithmischen Darstellung der Flächenladungsdichte über die O_2 -Dosis δ ergibt sich ein linearer Abfall der sich mit $n_{e,2D} = n_0 \cdot e^{-\delta/\delta_{1/2}}$ modellieren lässt. Daraus ergibt sich ein Wert für die Halbwertsdosis $\delta_{1/2}$ von $(0.94 \pm 0.05) \text{ L}$. Trotz des exponentiellen Abfalls der Flächenladungsdichte zeigt sich keine signifikante Änderung in der Asymmetrie (γ_0/γ_P) und Dämpfungsverhältnis

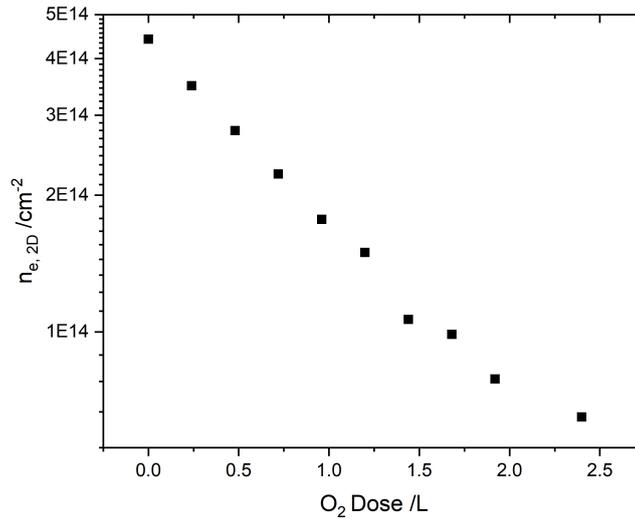


Abbildung 5.10.: Flächenladungsdichte des 2DEG-Zustands bei der Konversion in den O -reichen Zustand durch Adsorption von O_2 bei 82 K.

(ω_P/γ_P). Interessanterweise konvergiert die Modellierung dieses Datensatzes nur mit einer Variation von $\epsilon_\infty = 5.2$ auf 3.6. Dieser Verlauf lässt sich über die in Kapitel 4.2 beschriebene MIDIR-Komponente erklären. Im Fall des 2DEGs ist die Dämpfung infolge des Drude-Anteils zunächst deutlich größer als der Einfluss der MIDIR-Komponente. Mit geringerer Ladungsträgerdichte bzw. ω_P sinkt ebenso die Dämpfung durch den Drude-Term und damit wird der Einfluss der MIDIR-Komponente deutlicher. Dies resultiert, wie in Kapitel 4.2 ausgeführt, in einer Kompensation der Modellierung über eine Anpassung von ϵ_∞ . Diese Beobachtung stützt damit ebenso Ladungsträgermodelle, die den Übergang von einem polaronischen Verhalten bei niedrigen hin zu einem Fermiflüssigkeitsverhalten bei hohen Ladungsträgerdichten beschreiben [114].

XPS

Der Schaltprozess wird ebenso mittels XPS verfolgt. In Abbildung 5.11 sind die Spektren der O $1s$ -, Ti $2p$ - und Sr $3p$ -Linien dargestellt. Bei allen gezeigten Linien tritt durch den Schaltprozess eine Bindungsenergieverschiebung von 450 meV auf. Da alle Elemente von dieser Verschiebung betroffen sind, handelt es sich hierbei um eine Bandverbiegung, wie in Abbildung 3.6 aufgezeigt. Allerdings fällt diese mit 450 im Vergleich zum initialen Erzeugen des 2DEGs von 288 meV (vgl. Abbildung 5.5) deutlich größer aus. Grund hierfür ist, dass durch mehrmalige Schaltprozesse zusätzliche V_O in tieferen Lagen entstehen können. Diese sorgen zum Einen für eine stärker ausgeprägte Bandverbiegung durch das Heizen im UHV, aber zum Anderen auch zu einer negativen Bandverbiegung über den initialen Zustand der geätzten Oberfläche hinaus durch Heizen in O_2 -Atmosphäre. Der Effekt wird im Folgenden in der Beschreibung der Abbildung 5.12 erneut aufgegriffen.

Die Sr $3p$ -Linie weist neben der Änderung der Bindungsenergie keine weiteren Veränderungen auf. In der O $1s$ -Linie ist sowohl die Verschiebung als auch eine Abnahme der Intensität erkennbar, die auf den Verlust von O an der Oberfläche hinweist.

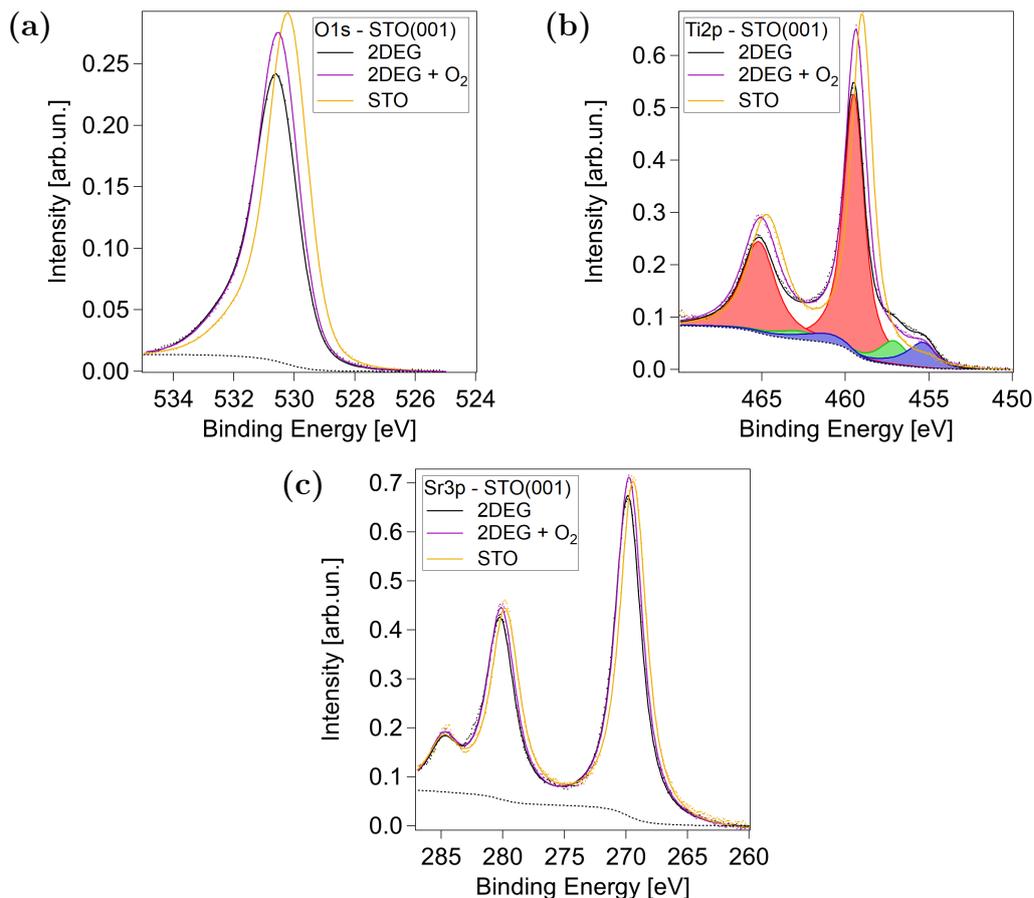


Abbildung 5.11.: XPS-Spektren der (a) O $1s$ -, (b) Ti $2p$ - und (c) Sr $3p$ -Linien. Jeweils die Datenpunkte und gefittete Kurvenform, sowie gestrichelt ein beispielhafter Shirleyuntergrund für das erste Spektrum. In der Ti $2p$ -Linie sind die Komponenten Ti^{4+} rot, Ti^{3+} grün und $Ti^{3+}_{\text{screened}}$ blau markiert.

In der Ti $2p$ -Linie kann zusätzlich zur Verschiebung und einer leichten Abnahme der Intensität eine neue Schulter beobachtet werden. Diese unterscheidet sich deutlich von der in der Literatur beschriebenen Linienform eines einzelnen Ti^{3+} -Peaks [19, 41]. Zusätzlich zur bekannten Ti^{4+} -Komponente bei 459.50 eV und Ti^{3+} -Komponente bei 457.16 eV [115] tritt eine um 1.8 eV verschobene Komponente bei 455.37 eV auf, die aufgrund ihrer energetischen Position einem Oberflächen- oder abgeschirmten Zustand zugeordnet werden kann. Diese Komponente wird im Folgenden als $\text{Ti}_{\text{screened}}^{3+}$ bezeichnet. Zur Bestimmung der Verhältnisse zwischen den Oxidationsstufen werden die Flächen A unter der Kurve und deren Verhältnisse (engl. Area ratio, AR) zueinander betrachtet:

$$\text{AR}_{\text{Ti}^{3+}} = \frac{A_{\text{Ti}^{3+}}}{A_{\text{Ti}^{4+}} + A_{\text{Ti}^{3+}}}. \quad (5.1)$$

Durch das Heizen im UHV bei 610 K werden 11 % Ti^{3+} und 11 % $\text{Ti}_{\text{screened}}^{3+}$ erzeugt.

Wie bereits in Abbildung 5.8 dargestellt, ist es möglich, verschiedene Zwischenschritte durch O_2 -Adsorption bei 300 K zu erzeugen. In Abbildung 5.12 und 5.13 ist ein Schritt durch O_2 -Adsorption unter den Parametern der Bandverbiegung und den Flächenanteilen der Ti-Komponenten dargestellt. Als Referenzen sind zusätzlich die Niveaus für den 2DEG- und O-reichen Zustand aufgetragen. In Abbildung 5.12 ist deutlich erkennbar, dass im 2DEG-Zustand die Bindungsenergieverschiebungen zwischen NE und GE deutlich unterschiedlich ausfallen, während dieser Unterschied im O-reichen Zustand kaum erkennbar ist. Dieser Effekt impliziert, dass eine tiefenabhängige Bandverbiegung vorliegt, die in den ersten drei Lagen deutlich ausgeprägter ist als über die ersten zehn Lagen gemittelt und sich durch das Heizen in O_2 vollständig aufgehoben wird. Adsorption aufgrund des Restgases ($p_{\text{UHV}} = 3 \times 10^{-10}$ mbar mit H_2O , CO , O_2) hat auf die Bandverbiegung auch nach 21 h nur einen kleinen Einfluss. Dies weist darauf hin, dass sowohl der Partialdruck von O_2 als auch die Haftkoeffizienten für H_2O und CO niedrig sein müssen. Die in Abbildung 5.13 dargestellten Verhältnisse von Ti^{3+} verringern sich erwartungsgemäß deutlich nach der Adsorption von O_2 auf der Oberfläche. Wie zu erwarten liegt der Ti^{3+} -Anteil in GE stets über dem für NE. Interessanterweise kann in der GE auch nach der Konversion in den O-reichen Zustand noch ein minimaler Anteil an Ti^{3+} nachgewiesen werden. Da sich der Anteil der Ti^{3+} durch die Adsorption von O_2 sowohl in NE als auch in GE um 50 % vom Ausgangswert verringert, kann geschlossen werden, dass alle Ti^{3+} in der Informationstiefe von GE, also von drei Lagen lokalisiert sind. In Kombination mit den Ergebnissen aus der Bandverbiegung in Abbildung 5.12 belegt dies die Literaturannahmen ([41, 79, 81]), dass obwohl die reduzierten Ti-Atome nur in den ersten Lagen auftreten, die elektronischen Effekte der Bandverbiegung den Festkörper in tieferen Lagen beeinflussen.

Die Unterschiede in der Bandverbiegung zwischen 450 meV bei NE und 480 meV GE verdeutlichen die Oberflächenempfindlichkeit des Systems und die geringe Tiefe der Raumladungszone. Wie zu erwarten fallen ebenso die Flächenanteile der Ti^{3+} und $\text{Ti}_{\text{screened}}^{3+}$ in der Messung bei streifenden Emission höher aus.

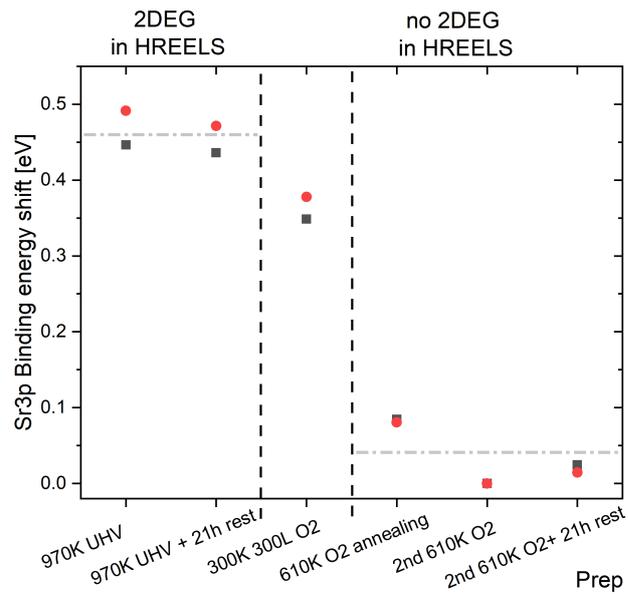


Abbildung 5.12.: Bindungsenergie der Sr 3p-Linie im XPS für NE/0°- (schwarz) und GE/60°-Emissionswinkel (rot), aufgetragen nach chronologisch aufeinanderfolgenden Präparationsschritten von einem ausgeprägten 2DEG nach 970 K UHV Heizschritt, über einen Zwischenzustand infolge der Adsorption von O₂ bei 300 K und nach einer vollständigen Konversion in den nicht-2DEG-Zustand durch Heizen bei 610 K in O₂.

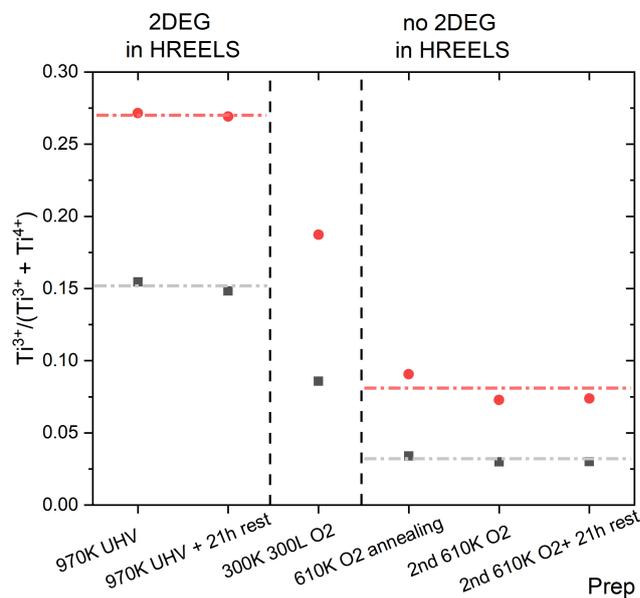


Abbildung 5.13.: Flächenverhältnisse der Ti 2p-Emissionslinien im XPS für NE/0°- (schwarz) und GE/60°-Emissionswinkel (rot), aufgetragen nach Präparationsschritten von einem ausgeprägten 2DEG nach 970 K UHV Heizschritt, über einen Zwischenzustand infolge der Adsorption von O₂ bei 300 K und nach einer vollständigen Konversion in den nicht-2DEG-Zustand durch Heizen bei 610 K in O₂.

5.2.3. Adsorptions- und Desorptionseffekte

Die Adsorption von O_2 spielt für das Schalten des 2DEGs eine zentrale Rolle. Daher wird an die Untersuchung zu Abbildung 5.8 ein Desorptionsschritt angeschlossen. Hierfür wird die Oberfläche im 2DEG-Zustand für 180 min einem Hintergrunddruck von 1×10^{-9} mbar oder 9.6 L O_2 ausgesetzt. Im Anschluss wird das O_2 -Ventil geschlossen und innerhalb von etwa 20 s 99 % des O_2 abgepumpt. Dies ist in Abbildung 5.14 (a) dargestellt und die daraus ermittelten SPP-Peakhöhen und Frequenzen in (b). Aus den unterschiedlichen Frequenzverschiebungen und der Variation der Peakhöhen kann aufgezeigt werden, dass verschiedene Moden unterschiedlich stark von der Ad- und Desorption des O_2 beeinflusst werden. Da

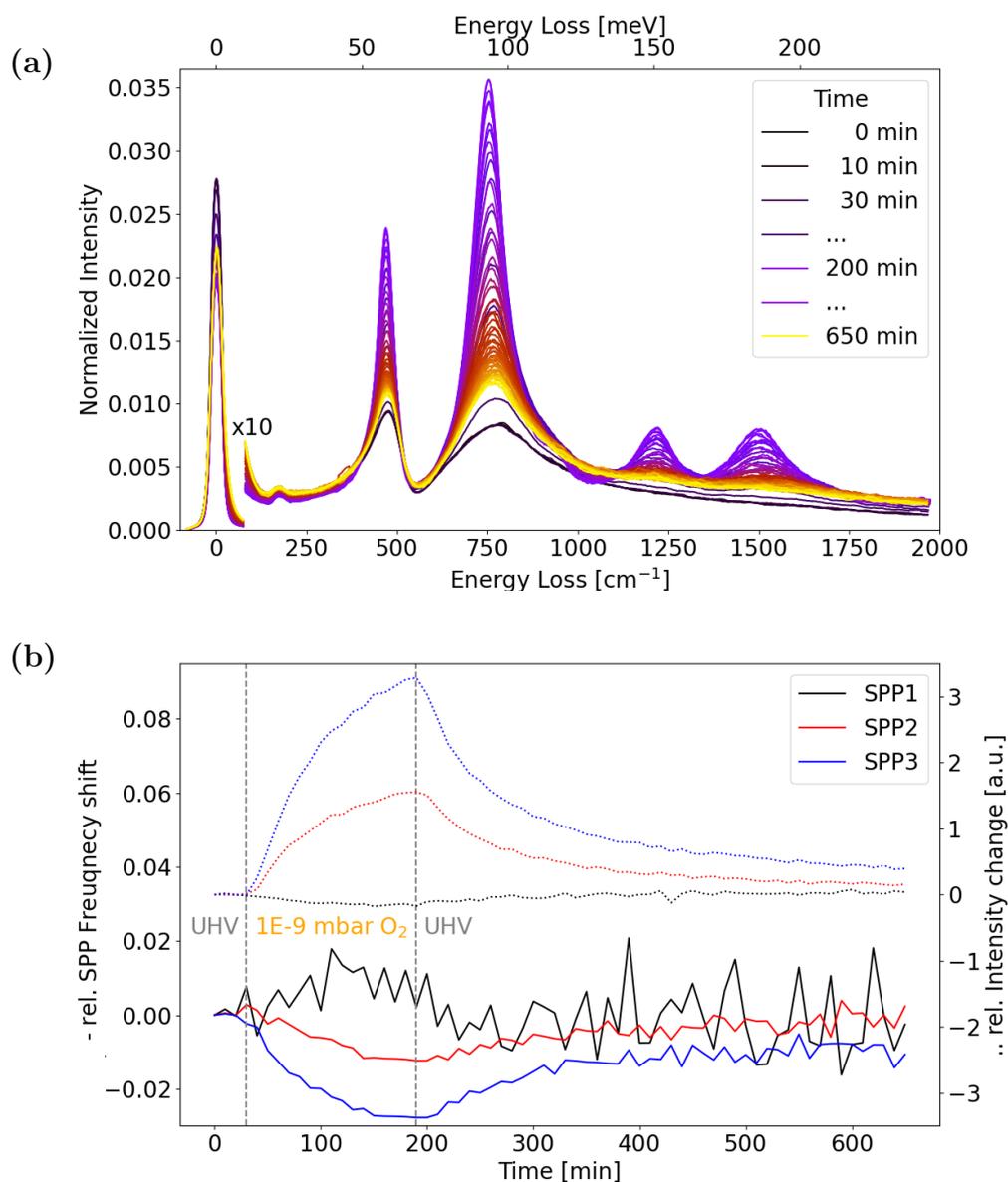


Abbildung 5.14.: (a) Zeitlich aufeinander folgende HREELS-Spektren, die daraus (b) extrahierten Wellenzahlen und Peakhöhen der STO(001)-SPPs des Adsorptions- und Desorptionsprozesses anhand eines 2DEGs vor, während und nach dem Dosieren von 1×10^{-9} mbar O_2 .

das SPP1 kaum Veränderungen zeigt, wird dieses im Folgenden nicht betrachtet.

Anhand des zeitlichen Verlaufs der Peakhöhen und Frequenzverschiebungen des SPP2 und SPP3 kann abgeleitet werden, dass die Adsorption des O₂ an der Oberfläche (bis 180 min) wesentlich schneller erfolgt als die anschließende Desorption (ab 180 min). Erstaunlicherweise erreichen sowohl die Peakhöhen als auch die Frequenzen selbst nach langen Zeiten nicht den Ausgangswert vor der O₂-Exposition.

Durch die Modellierung der Daten anhand der zeitabhängigen Bedeckung

$$\Theta(t) = 1 - e^{-s_0\Phi_{\text{ein}}t} = 1 - e^{-t/T} \quad (5.2)$$

mit Haftfaktor s_0 und einfallenden Fluss Φ_{ein} lassen sich verschiedene Prozesse anhand ihrer Halbwertszeiten T_i voneinander unterscheiden. In Abbildung 5.15 sind die extrahierten SPP-Peakhöhen zusammen mit einer Fitfunktion aus drei unabhängigen Exponentialfunktionen analog Gleichung 5.2 aufgetragen. Aus den Fitergebnissen der Adsorptionskurve in Abbildung 5.15 (a) können drei Prozesse anhand ihrer Halbwertszeit unterschieden werden. Diese betragen für SPP2/SPP3 $T_1 = (9\,846 \pm 2\,500) \text{ s} / (7\,943 \pm 2\,442) \text{ s}$, $T_2 = (8\,570 \pm 1\,260) \text{ s} / (10\,034 \pm 980) \text{ s}$ und $T_3 = (1\,922 \pm 354) \text{ s} / (1\,992 \pm 180) \text{ s}$. Im Desorptionsexperiment (b) lassen sich lediglich zwei Prozesse mit den Halbwertszeiten T_2 und T_3 eindeutig trennen. Daher ist anzunehmen, dass es sich bei T_1 um eine reine Adsorption durch den einfallenden O-Fluss Φ_{ein} handelt und bei T_2 um eine reine Desorption von der Oberfläche ins UHV. Beide Prozesse weisen ähnliche Zeitkonstanten auf, wobei für das SPP2 $T_1 < T_2$ und für das SPP3 $T_1 > T_2$ die Aussage stützen, dass sich O-Moleküle zunächst in der Oberfläche anlagern (Slater-Mode, SPP2) und erst im späteren Verlauf auf der Oberfläche (Axe-Mode, SPP3). Die deutlich kürzere Halbwertszeit T_3 ist ein Hinweis auf eine schwach gebundene Adsorptionsspezies an der Oberfläche, die nur in Anwesenheit des O₂-Hintergrunddrucks auf der Oberfläche verbleibt. Dieser Prozess ist als Modell in Abbildung 5.16 aufgetragen.

Da nach langer Zeit $t > 420 \text{ min}$ die relativen Intensitäten und Frequenzen nicht auf das Ausgangsniveau vor der O₂-Exposition absinken, ist davon auszugehen, dass Restgas-Moleküle (O₂, H₂O, CO) chemisorbieren und anschließend nicht bei 300 K desorbieren. In der Literatur wurde gezeigt, dass H₂O bei Raumtemperatur an STO(001)-Stufenkanten dissoziiert [116–119]. Damit ist es denkbar, dass molekulares O₂ physisorbiert und dissoziierter atomarer O die V_O auffüllen kann. Diese Beobachtung wird durch eine Vielzahl an Experimenten gestützt, bei denen STO(001)-Proben im 2DEG-Zustand bei $5 \times 10^{-10} \text{ mbar}$ Hintergrunddruck in den O-reichen Zustand konvertieren und erst durch einen Heizschritt oder eine Deposition eines reduzierenden Materials erneut einen 2DEG-Zustand zeigen. Eine Dissoziation des H₂O tritt anscheinend nur sehr selten auf, da keine Schwingungsmoden einer OH-Streckschwingung ($2700\text{--}3\,200 \text{ cm}^{-1}$) während des Prozesses gefunden wird.

Anhand des bekannten einfallenden O₂-Flusses Φ_{ein} von

$$\Phi_{\text{ein}} = \frac{p_{\text{O}_2}}{\sqrt{2\pi m_{\text{O}_2} k_B T}} = 2.69 \times 10^{15} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (5.3)$$

mit dem eingestellten O₂-Druck $p_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-9} \text{ mbar}$, der Masse des O₂-Moleküls $m_{\text{O}_2} = 32 \text{ u}$, der Boltzmann-Konstante k_B und der Temperatur $T = 300 \text{ K}$ können

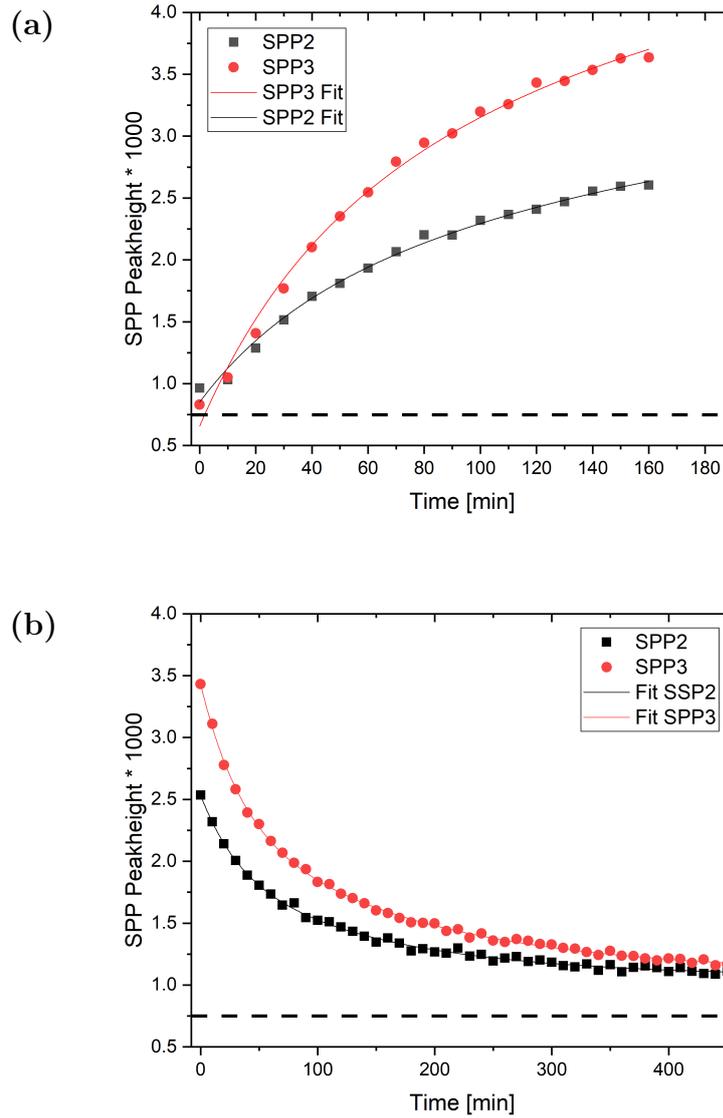


Abbildung 5.15.: Peakhöhen des SPP2 (schwarz) und SPP3 (rot) des (a) Adsorptions- und (b) Desorptionsprozesses gefittet mit drei summierten Exponentialfunktionen (durchgezogene Linien). Hierbei werden in (a) die Parameter des Exponentialfunktionen aus (b) fest gehalten. Die gestrichelte Linie dient als Referenz der beiden Prozesse.

mittels Gleichung 5.2 die Haftkoeffizienten für die einzelnen SPPs

$$s_0 = \frac{1}{\Phi_{\text{ein}} \cdot T_1 \cdot A} = \begin{cases} (0.248 \pm 0.063) & \text{für SPP2,} \\ (0.307 \pm 0.095) & \text{für SPP3} \end{cases} \quad (5.4)$$

mit einfallenden Fluss Φ_{ein} , Halbwertszeit der Adsorption T_1 und Fläche einer Einheitszelle $A = (390.5 \text{ pm})^2 = 1.52 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ errechnet werden. Interessanterweise liegen beide Haftfaktoren sehr nah am Flächenanteil des Ti^{3+} -Anteils von 27%. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Adsorption in den V_O an der Oberfläche mit einem Haftfaktor nahe 1 stattfinden muss. Der Haftfaktor des SPP3

von über 27 % ist ein erneutes Indiz, dass zusätzlich zur Adsorption an den 27 % V_O in der Oberfläche, eine physisorbierte Lage auftreten kann, die im UHV sehr schnell verloren geht und sich T_3 zuordnen lässt.

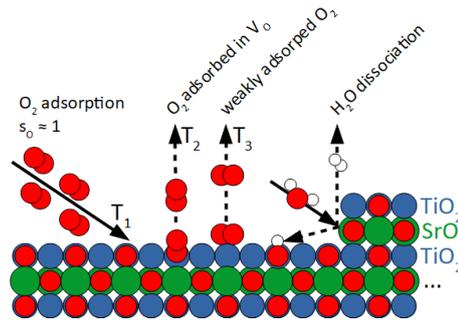


Abbildung 5.16.: Modell der O-Adsorption (durchgezogen) und Desorption (gestrichelt) mit zugeordneten Halbwertszeiten T_i und Prozessen sowie der dissoziative Pfad des H_2O .

5.2.4. Schaltbares 2DEG unter ^{18}O -Einfluss

Mithilfe des Isotopeneffekts kann die Diffusion des oberflächennahen O genauer betrachtet werden. Hierfür wird ein thermisch-induziertes 2DEG mit einem 5 min 610 K ^{18}O Heizschritt in den O-reichen Zustand überführt. Dies führt zu einer Frequenzverschiebung der Phononenmoden (SPP2 467–452 cm^{-1} , SPP3 744–717 cm^{-1}) verglichen mit der ursprünglichen Untersuchungen an $ST^{16}O$ im O-reichen Zustand. Diese Frequenzverschiebungen von 3.3 % beim SPP2 und 3.7 % beim SPP3 fallen allerdings deutlich geringer aus als die Frequenzverschiebung nach langer Heizdauer in ^{18}O (SPP2 4.9 %, SPP3 4.5 %). Dies bestätigt, dass durch den 610 K UHV-Heizschritt lediglich O aus den ersten Lagen gelöst werden kann.

Interessanterweise ist auch dieser O-Austausch analog Kapitel 5.2.2 reversibel, sodass nach einem Heizschritt in 610 K UHV (2DEG-Zustand) und erneuten Heizen in ^{18}O die Phononenfrequenzen auf den Ausgangswert für $ST^{18}O$ zurück fallen. Dieser Effekt ist in Abbildung 5.17 dargestellt. Hierbei wird ein $ST^{16}O$ -Kristall durch UHV-Heizen in den 2DEG-Zustand (rot) und anschließendes Heizen in ^{18}O in einen ^{18}O -reichen Zustand (grün) überführt. Dieser Prozess wurde anschließend mit ^{16}O wiederholt (blau) und die Reversibilität mit einem Heizschritt in ^{18}O verifiziert.

Der reversible Austausch von ^{18}O deutet darauf hin, dass die O in der entsprechenden Tiefe für das schaltbare 2DEG durch den 610 K UHV-Heizschritt vollständig aus dem Kristall gelöst werden. Dabei bilden sich V_O , die anschließend wieder mit O aufgefüllt werden können. Angenommen nur ein Teil einer O-Lage durch den 610 K UHV-Heizschritt gelöst werden, so würde die Frequenzverschiebung zwischen $ST^{16}O$ und $ST^{18}O$ nach jedem Schaltprozess (Heizen im UHV, in ^{16}O -Atmosphäre, im UHV und anschließend in ^{18}O) geringer ausfallen.

Das Spektrum eines thermisch-induzierten 2DEGs zeichnet sich durch eine starke asymmetrische Verbreiterung der STO-Phononenmoden aus. Damit im 2DEG-Zustand eine Effekt durch den Isotopenaustausch messbar ist, muss eine erheblich größere Menge an ^{18}O in den Kristall implementiert werden, als durch 5 min

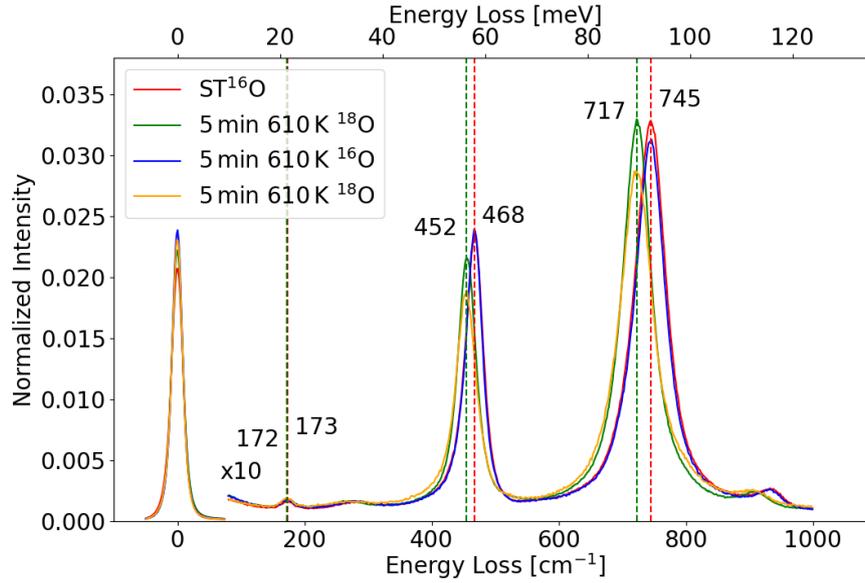


Abbildung 5.17.: HREELS-Spektren des O-reichen Zustands auf STO(001) nach dem Auffüllen von V_O an der Oberfläche durch Heizen in 1×10^{-6} mbar ^{18}O - (grün, orange) bzw. ^{16}O -Atmosphäre (rot, blau). Vor jedem Heizschritt wird ein 610 K Heizschritt im UHV durchgeführt, um die V_O in der Oberfläche zu erzeugen.

610 K Heizen in ^{18}O -Atmosphäre möglich ist. Aus den in Kapitel 4.3 gezeigten Untersuchungen ist ersichtlich, dass bei längerer Heizdauer ^{18}O in tieferen Lagen implementiert wird. Für die folgende Messung wurde daher ein STO-Kristall 300 min 610 K in ^{18}O -Atmosphäre geheizt und anschließend durch einen 5 min Heizschritt im UHV in den 2DEG-Zustand überführt. Die HREELS-Spektren des 2DEG-Zustands nach dieser Präparation sind in Abbildung 5.18 dargestellt.

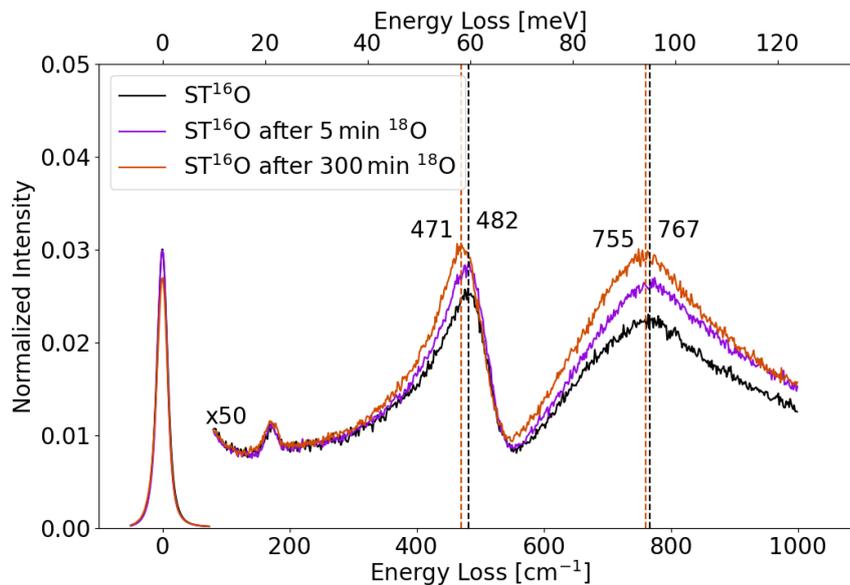


Abbildung 5.18.: HREELS-Spektren des 2DEG Zustands auf $\text{ST}^{16}\text{O}(001)$ (schwarz), $\text{ST}^{16}\text{O}_{1-x}\text{O}_x(001)$ (purpur) und $\text{ST}^{18}\text{O}(001)$ nach 610 K Heizen im UHV (orange).

Es zeigt sich eine Frequenzverschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen. Interessanterweise ist dieser betragsmäßig wesentlich kleiner als die Verschiebung aus Kapitel 4.3 nach 300 min Heizen in 1×10^{-6} mbar ^{18}O -Atmosphäre. Dies kann phänomenologisch damit erklärt werden, dass die Diffusion des ^{18}O in den Kristall einem Profil nach dem zweiten Fick'schen Gesetz folgt und somit die ersten Lagen den höchsten relativen Anteil von ^{18}O zu ^{16}O aufweisen, der mit zunehmender Tiefe abnimmt. Beim Heizen im UHV werden O aus diesen ersten Lagen mit dem höchsten ^{18}O -Anteil gelöst. Daher koppelt das resultierende 2DEG an die Phononenmoden der tieferen Lagen und somit an die Phononenmoden eines Mischkristalls mit sowohl ^{18}O als auch ^{16}O .

Eine weitere Erklärung liefert die Elektron-Phonon-Kopplung, die in Kapitel 5.6 vorgestellt wird. Hierbei verliert das SPP in Anwesenheit des 2DEGs einen geringen Teil seiner Phononen-Eigenschaften und verschiebt daher weniger als eine klassische Phononenmode.

5.2.5. Temperaturabhängigkeit

Im vorangegangenen Unterkapitel wurden HREELS-Untersuchungen des Schaltvorgang bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Dabei wurde außen vor gelassen, dass sich die Linienform des 2DEG-Zustands bei 300 K Raumtemperatur und 82 K deutlich unterscheidet. Abbildung 5.19 zeigt Spektren von zwei Kristallen, dotiert mit 0.1 gew% und 0.05 gew%. Zwischen den beiden Temperaturen ist eine deutliche

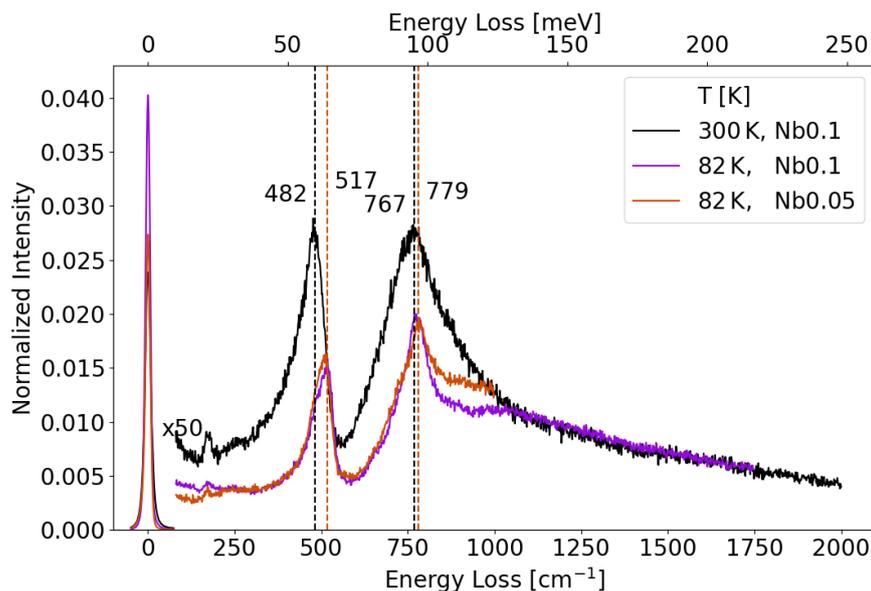


Abbildung 5.19.: HREELS-Spektren zweier STO-Kristalle mit 0.05- (orange) und 0.1 %gew- Nb-Dotierungen (schwarz, magenta), gemessen bei 300 K (schwarz) und 82 K (magenta, orange). Verschiebung der SPPs gestrichelt markiert.

Frequenzverschiebung der SPPs erkennbar, wobei das SPP2 mit 35 cm^{-1} deutlich mehr verschiebt als das SPP3 mit 12 cm^{-1} . Zudem ändert sich im Bereich von $770\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$ deutlich die Flankensteilheit des SPP3. Oberhalb von 1100 cm^{-1} zeigen die Spektren des 2DEG-Zustands am gleichen Kristall vergleichbar. Dieser Effekt ist

bisher noch nicht verstanden. Eine mögliche Erklärung hierfür ist der antiferroisch verzerrte Phasenübergang (engl. Antiferrodistortive transition, AFDT) des STO bei tiefen Temperaturen von 130–150 K [69]. Dieser kann ebenso als Erklärung der Wellenzahlverschiebung der SPPs der reinen STO(001)-Oberfläche ohne 2DEG (Anhang, Abbildung 4.5) herangezogen werden. Eine andere Erklärung ist die Ausbildung von örtlich begrenzten Flächen ohne 2DEG mit scharfen Phononenmoden neben Flächen mit durch das 2DEG gedämpften Phononen.

Für genauere Untersuchungen dieses Effekts, wird ein STO-Kristall im 2DEG-Zustand schrittweise abgekühlt und währenddessen HREELS-Spektren aufgezeichnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.20 aufgetragen. Da die Unterschiede in den Spektren durch die kurze Messzeit und damit höheres Rauschen sehr gering ausfallen, sind diese tiefpass-gefiltert dargestellt.

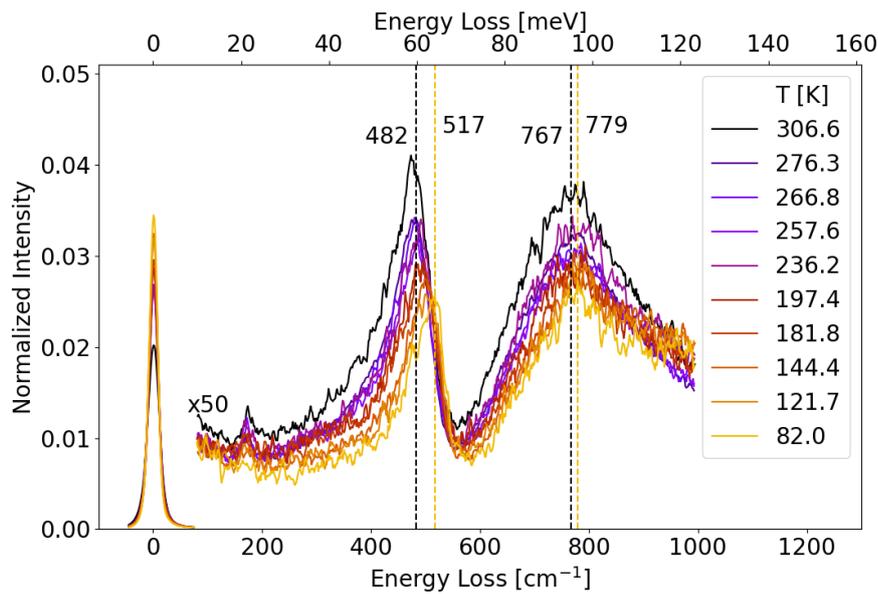


Abbildung 5.20.: Geglättete HREELS-Spektren des 2DEG-Zustands auf STO(001) als Funktion der Temperatur. Die maximale Wellenzahlverschiebung der SPPs ist gestrichelt markiert.

Die zuvor beschriebene Frequenzverschiebung des SPP2 ist erst unterhalb von 266 K messbar. Zudem ist eine Änderung der Krümmung in der Linienform um 900 cm^{-1} bei Temperaturen unterhalb von 144 K erkennbar (erneut verdeutlicht in Abbildung 5.21). Diese Temperatur liegt nahe, dass die Änderung der Kurvenform durch die AFDT hervorgerufen werden könnte. Es bedarf weiterer Untersuchungen, um die Effekte eines solchen Phasenübergangs über die Elektron-Phonon-Wechselwirkung zu erklären.

In Abbildung 5.21 (a) sind die aus den Spektren extrahierten Frequenzverschiebungen der SPPs aufgetragen. Deren Verlauf wird durch die AFDT nicht signifikant beeinflusst. Deutlicher lässt sich der Unterschied in der Krümmung der spektralen Linienform oberhalb von 950 cm^{-1} abbilden. Hierzu sind in Abbildung 5.21 (b) die Intensitäten des SPP3 mit der gemittelten Intensität im Bereich von $965\text{--}985 \text{ cm}^{-1}$ aufgetragen. In der Temperaturregion der AFDT, ändert sich der Anstieg der relativen Intensität deutlich.

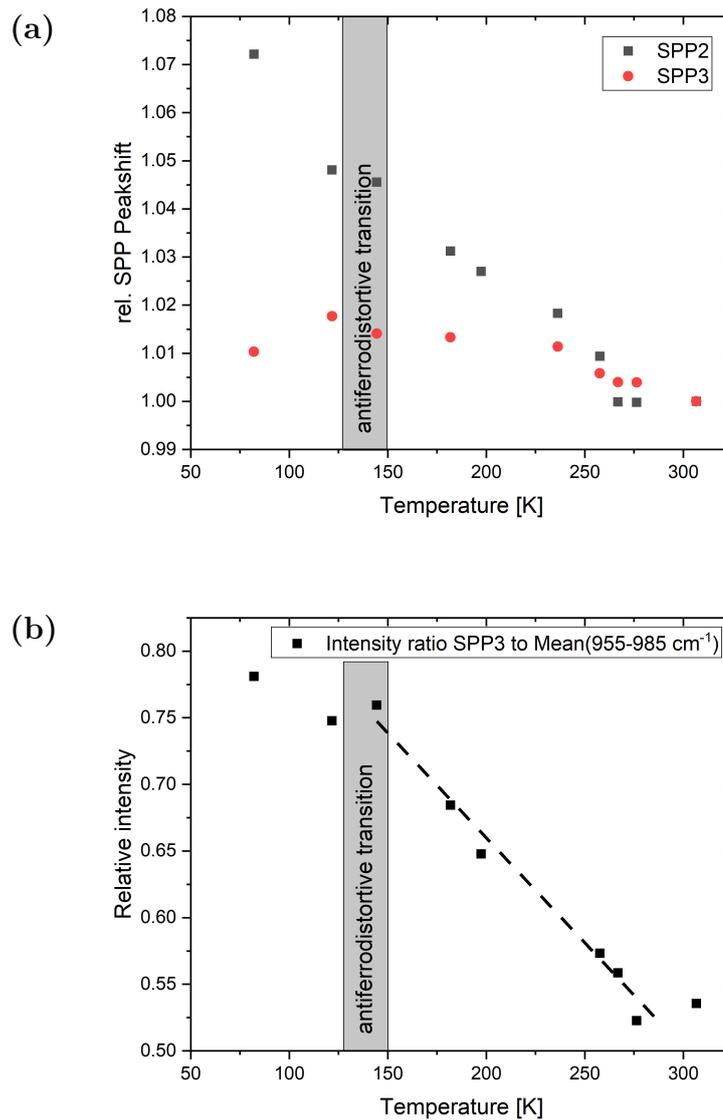


Abbildung 5.21.: (a) Relative Wellenzahländerung des SPP2 (schwarz) und SPP3 (rot) über die Temperatur. (b) Relative Intensitätsänderung der SPP3-Mode oberhalb von 955 cm⁻¹ über die Temperatur mit linearem Fit der Intensität zwischen 150 und 280 K in (b) gestrichelt.

5.3. Elektronenstrahl-induziertes 2DEG

Die V_O an der Oberfläche eines STO(001)-Kristalls können ebenso durch die Bestrahlung mit Elektronen hervorgerufen werden. Für dieses Experiment wurde ein 3 keV Elektronenstrahl auf die Probe bei 300 K fokussiert und die Oberfläche lokal abgerastert, wodurch eine größere Fläche mit Fehlstellen erzeugt wird. Die daraus resultierenden Veränderungen im HREELS-Spektrum sind in Abbildung 5.22 dargestellt.

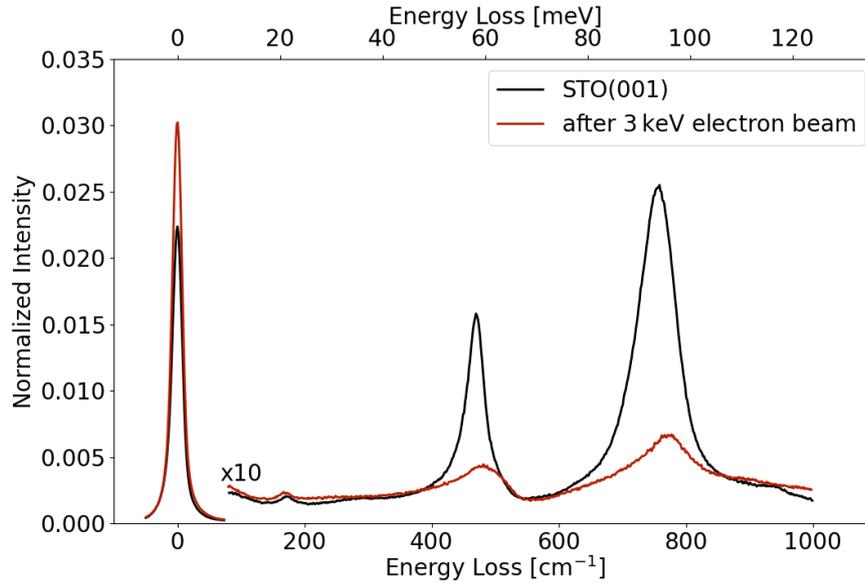


Abbildung 5.22.: HREELS-Spektren vom 2DEG-Zustand (schwarz) in den O-reichen Zustand (gelb) durch die Bestrahlung mit einem 3 keV Elektronenstrahl.

Bei der asymmetrischen Dämpfung nach der Präparation mit Elektronenstrahl erscheint die Halbwertsbreite deutlich geringer als bei den thermisch- und Depositions-induzierten 2DEGs (vgl. Abbildung 5.1). Dies ist in erster Näherung auf die Verteilung der V_O zurückzuführen. Während die V_O durch Heizen oder Deposition in einer TiO_2 -Lage regelmäßig verteilt auftreten, können durch den 1 mm^2 Fokus der Elektronenkanone lokal Flächen mit hoher V_O -Konzentration neben Flächen mit deutlich weniger V_O auftreten. Somit treten Flächen mit hoher und geringer Dämpfung der Phononenmoden auf. Eine Kombination dieser Dämpfungen führt zu der gezeigten asymmetrischen Verbreiterung mit deutlichem Peak-Maxima bei den SPP-Frequenzen der reinen STO(001)-Oberfläche.

Die Modellierung der HREELS-Spektren mittels ZDF+D ergibt für den Fall des Elektronenstrahl-induzierten 2DEGs eine Flächenladungsdichte $n_{e,2D}$ von $(1.94 \pm 0.69) \times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$, eine Asymmetrie von γ_0/γ_P (0.52 ± 0.16) und ein Dämpfungsverhältnis ω_P/γ_P (0.69 ± 0.03). Die vergleichbar hohen Unsicherheiten der Verhältnisse lassen sich qualitativ durch die bereits diskutierte Verteilung der V_O erklären.

²berechnet nach Gleichung 3.6 mit $m^* = 14.3 m_e$ [41] und den Werten aus Tabelle E.3

5.4. Depositions-induziertes 2DEG an der Grenzfläche $\text{EuO}_x/\text{STO}(001)$

5.4.1. Ultradünne EuO_x -Filme

Parallel zu den Experimenten dieser Arbeit wurde das System Europiumoxid (EuO_x) auf $\text{STO}(001)$ im Rahmen der Masterarbeit von Anne Oelschläger studiert [120]. Auf Basis der Untersuchungen zum Schaltvorgang (aus Kapitel 3.5) wurden drei geätzte Kristalle unterschiedlich präpariert, sodass diese die Zwischenschritte zum schaltbaren 2DEG repräsentieren: Kristall 1 wurde direkt nach dem Ätzprozess ohne Heizschritt, Kristall 2 hoch geordnet nach einem 770 K UHV- und Kristall 3 mit schaltbarem 2DEG nach 970 K UHV-Heizschritt untersucht. In der Masterarbeit konnte gezeigt werden, dass unabhängig von der initialen Präparation der $\text{STO}(001)$ -Oberfläche, ein vergleichbares 2DEG durch die Deposition von 1–2.5 ML bzw. 0.4–1 nm metallischem Eu erzeugt wird. Durch anschließende Heizschritte im UHV erfolgt eine Interdiffusion von Ti in den EuO_x -Film, die in Abbildung 5.23 schematisch dargestellt ist. Bei geringen Schichtdicken nach 0.4 nm (0.63 Eu/STO -Einheitszelle) Eu-Deposition sättigt diese Interdiffusion für verschieden präparierte Oberflächen zwischen 870 und 970 K. Hierbei entsteht ein hoch geordneter Europiumtitanat-Film (EuTiO_3 , ETO) mit (1x1)-Struktur im LEED auf der $\text{STO}(001)$ -Oberfläche. Bei höheren Schichtdicken nach einer 1 nm Eu-Deposition genügt die thermisch-induzierte Mobilität des Ti durch Heizen bis 970 K im UHV nicht, um einen hoch geordneten ETO-Film zu erzeugen. Dies resultiert in einem Schichtsystem $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{ETO}/\text{STO}(001)$.

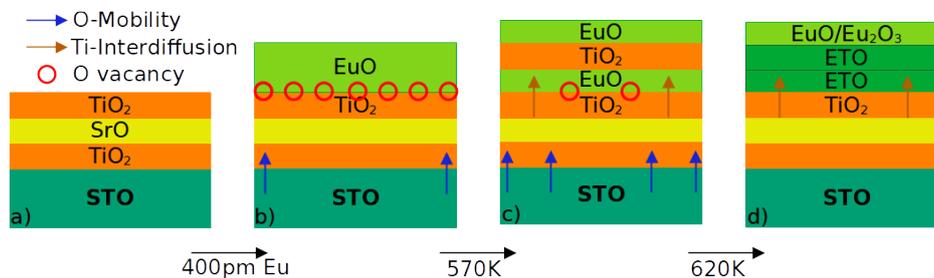


Abbildung 5.23.: Interdiffusionsprozesse im System EuO_x auf $\text{STO}(001)$ entnommen aus [120], mit geringfügigen Änderungen.

5.4.2. Dicke EuO_x -Filme

Während der oben genannten Untersuchungen lag der Fokus auf möglichst kurzen Zeitabständen zwischen den einzelnen Untersuchungen, da ultradünne Eu-Schichten innerhalb weniger Stunden deutliche Veränderungen durch Oxidation im Restgas ($< 5 \times 10^{-10}$ mbar) zeigen. In diesem Kapitel wird daher der zeitliche Verlauf der Oxidation dickerer EuO-Filme nach der Deposition von 1.3 nm metallischem Eu betrachtet. Hierfür wird zunächst ein $\text{STO}(001)$ -Kristall durch Heizen bei 770 K im UHV in die hoch geordnete Phase überführt, Eu deponiert, über den Verlauf von 11 Tagen bei einem Restdruck von 3.5×10^{-10} mbar gemessen und anschließend bei 770 K im UHV geheizt.

HREELS

Direkt nach der Deposition von 1.3 nm metallischen Eu, zeigt sich eine deutliche Dämpfung und asymmetrische Verbreiterung der Phononenmoden. Sowohl die Dämpfung als auch in der Verbreiterung fallen nach der Deposition deutlich stärker aus, als für das thermisch-induzierte 2DEG, wie bereits in Abbildung 5.1 dargestellt. Dies ist in erster Näherung darauf zurück zu führen, dass ein geschlossener Film eines O-affinen Materials, wie Eu, deutlich mehr V_O in der Oberfläche erzeugen kann, als durch Tempern in UHV möglich ist. Die Intensität im elastischen Peak sinkt durch die Deposition von 370 kcnt/s auf 0.4 kcnt/s ab. Dies und die Intensitätsabnahme der Reflexe im LEED deuten auf einen amorph vorliegenden Film hin.

Der zeitliche Verlauf der Absättigung des 2DEGs durch Restgas, analog Kapitel 5.2.2, ist in Abbildung 5.24 aufgetragen. Es zeigt sich erneut ein kontinuierlicher Übergang vom 2DEG in den O-reichen Zustand. Neben den bekannten Phononenmoden des STO können in den Untersuchungen nach 5 und 10 d (rot, orange) zwei zusätzliche Eu-O-Phononenmoden als Schultern identifiziert werden. Diese wurden in [120] für EuO_x auf Pt(001) als Eu_2O_3 - bei 364 cm^{-1} und EuO -Schwingung bei 521 cm^{-1} zugeordnet. Nach dem Heizschritt bei 770 K im UHV verlieren die Schultern deutlich an Intensität. Dieser Effekt kann auf die hohe Dipolstärke der STO-Phononenmoden zurückgeführt werden. Die Modellierung der HREELS-Spektren mittels ZDF+D ergibt für den Fall des Despositions-induzierten 2DEGs eine Flächenladungsdichte $n_{e,2D}$ von $(5.92 \pm 1.18) \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ³, eine Asymmetrie von γ_0/γ_P (0.050 ± 0.005) und ein Dämpfungsverhältnis ω_P/γ_P (0.39 ± 0.06). Die Beschreibung des Eu-induzierten 2DEGs kann mit wesentlich kleineren Unsicher-

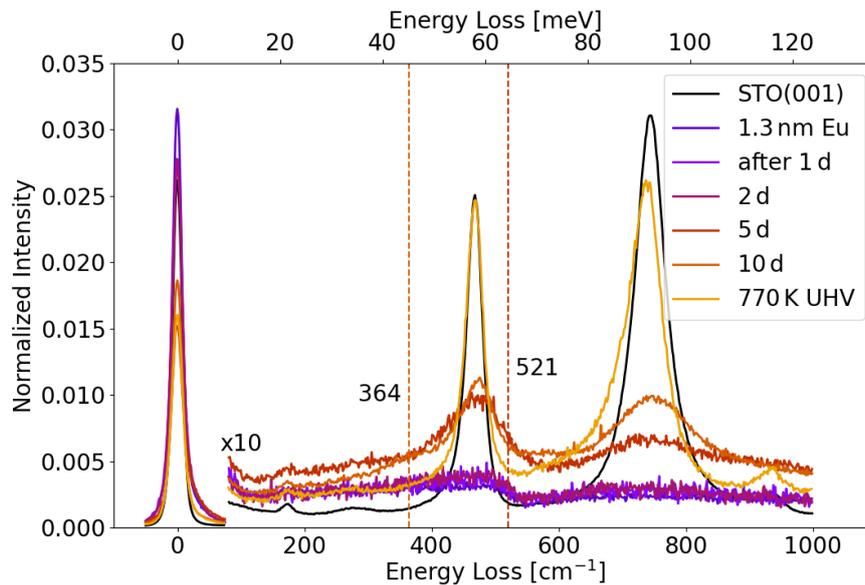


Abbildung 5.24.: HREELS-Spektren von $\text{EuO}_x/\text{STO}(001)$ vor der Deposition in schwarz, nach der Deposition und Verweildauer in 3.5×10^{-10} mbar Restgas und anschließendem 770 K UHV-Heizschritt. Gestrichelt markiert die Schwingungsmoden von Eu_2O_3 (364 cm^{-1}) und EuO (521 cm^{-1}) nach [120].

³berechnet nach Gleichung 3.6 mit $m^* = 14.3 m_e$ [41] und den Werten aus Tabelle E.3

heiten angegeben werden, da durch die Deposition von mehr als einer Monolage davon ausgegangen werden kann, dass auf der gesamten Oberfläche eine homogene Verteilung der V_{O} vorliegt.

LEED

Nach dem Ätzprozess zeigt die Oberfläche die bekannte (1x1)-Struktur. In der hoch geordneten Phase nach 770 K UHV-Heizen tritt erneut die in Kapitel 3.5 bereits gezeigte $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R33.7^\circ$ -Struktur auf. Die Deposition von metallischem Eu führt zu einem diffusen LEED-Bild ohne erkennbare Maxima. In Kombination mit der bereits diskutierten Abnahme der Zählrate im elastischen Peak der HREELS-Spektren kann davon ausgegangen werden, dass der EuO_x -Film geschlossen und ungeordnet auf der Oberfläche vorliegt. Eine Ordnung erfolgt erst nach dem Heizen des Films bei 770 K im UHV.

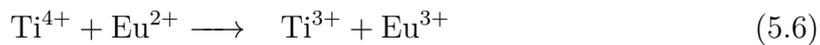
XPS

Mit XPS kann die Entstehung und Absättigung des 2DEGs analog zum thermisch-induzierten 2DEG anhand der Änderung der Oxidationszustände und Bandverbiegungen gezeigt werden. Hierfür sind Abbildung 5.25 die Spektren der Eu 3*d*-, O 1*s*-, Ti 2*p*- und Sr 3*p*-Linien dargestellt.

Analog zu Kapitel 3.5 zeigt sich eine Bindungsenergieverschiebung um maximal 200 meV sowie eine Intensitätsabnahme nach dem Lambert-Beerschen Gesetz in allen Linien. Die Eu 3*d*- und Ti 2*p*-Linien zeigen zudem eine deutlich Änderung in den Oxidationszuständen, die in Abbildung 5.25 als farbige Flächen markiert sind. In der Ti 2*p*-Linie treten nach der Deposition von metallischen Eu neben dem Ti^{4+} -Zustand analog zu Kapitel 5.2.2 Anteile von Ti^{3+} und $\text{Ti}^{3+}_{\text{screened}}$ auf. Durch die Restgasadsorption und damit verbundene Oxidation des EuO_x -Films verringert sich sowohl die Bindungsenergieverschiebung als auch der Anteil der Ti^{3+} -Komponente.

In der Eu 3*d*-Linie zeigen sich die Oxidationszustände Eu^0 , Eu^{2+} und Eu^{3+} bei den Bindungsenergien des Eu 3*d*_{5/2}-Peaks von 1129, 1125 und 1135 eV. Während die Eu^{2+} und Eu^{3+} -Zustände durch symmetrische Linienformen beschrieben werden können, muss bei der Modellierung des Eu^0 eine sehr asymmetrische Linienform heran gezogen werden.

Im Verlauf der Oxidation des EuO_x -Films kann ein stetiger Übergang



von einer Mischung mit Eu^0 , Eu^{2+} und Eu^{3+} in eine Mischung von Eu^{2+} und Eu^{3+} beobachtet werden. Zur besseren Vergleichbarkeit der Kurven sind diese im Anhang in Abbildung A.3 ohne farbige Flächen aufgetragen.

Dieser Übergang ist in Abbildung 5.26 quantitativ aufgetragen. Die Berechnung der Flächenverhältnisse erfolgt analog Gleichung 5.1:

$$\text{AR}_{\text{Eu}^{3+}} = \frac{A_{\text{Eu}^{3+}}}{A_{\text{Eu}^0} + A_{\text{Eu}^{2+}} + A_{\text{Eu}^{3+}}}. \quad (5.7)$$

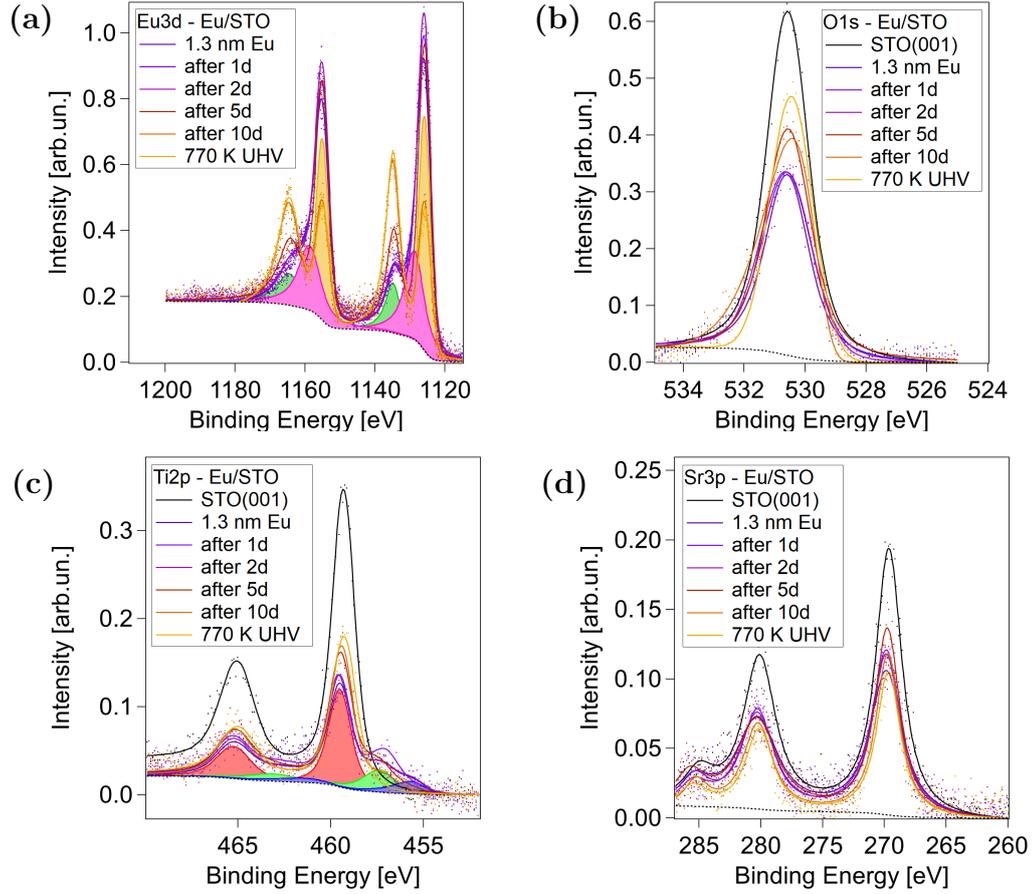
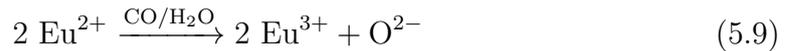
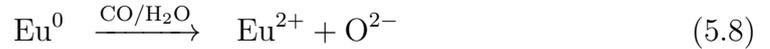


Abbildung 5.25.: XPS-Linien der (a) $\text{Eu } 3d$ -, (b) $\text{O } 1s$ -, (c) $\text{Ti } 2p$ - und (d) $\text{Sr } 3p$ -Linien. Dargestellt sind Datenpunkte und gefittete Kurvenform sowie gestrichelt ein beispielhafter Shirleyuntergrund für das erste Spektrum. In der $\text{Ti } 2p$ - und $\text{Eu } 3d$ -Linie sind die Oxidationszustände Ti^{4+} (rot), Ti^{3+} (grün), $\text{Eu}^{3+}_{\text{screened}}$ (blau), Eu^{2+} (orange) und Eu^0 (magenta) markiert.

Die Oxidation des Eu-Films direkt nach der Deposition stützt die Ausbildung der V_O an der Grenzfläche EuO_x/STO . Da die Eu^{2+} -Komponente auch nach dem Heizen bei 770 K im UHV erhalten bleibt, ist in Kombination mit den Heizserien aus [120] eine Bildung von ETO anzunehmen. Somit wird im Verlauf der Absättigung das Schichtsystem von $\text{EuO}_x/\text{Eu}/\text{STO}_{3-y}$ nach der Deposition in ein Schichtsystem von $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{ETO}/\text{STO}(001)$ umgewandelt.



Die Bindungsenergieverschiebung in der $\text{Sr } 3p$ -Linie ist in Abbildung 5.27 aufgetragen. Im Anschluss an die Deposition des Eu verschiebt die Linie zu höheren Bindungsenergien und mit zunehmender Oxidation des EuO_x -Films, verringert sich diese erneut auf einen Wert von 35 meV verglichen mit der Bindungsenergie vor der Deposition. Dieser Verlauf lässt darauf schließen, dass nach 10 d genug O aus dem Restgas adsorbiert wird, um die bei der Deposition entstandene V_O aufzufüllen.

Interessanterweise liegt die Bindungsenergieverschiebung nach der Deposition

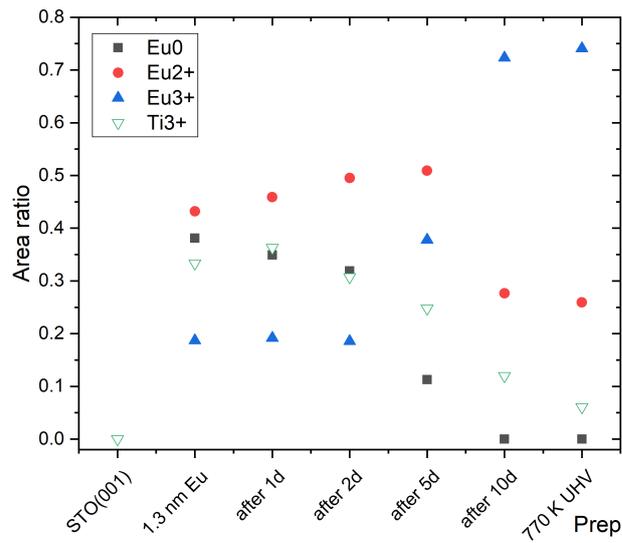


Abbildung 5.26.: Flächenverhältnisse der $\text{Eu } 3d$ -Oxidationszustände (gefüllt schwarz, rot, blau) und $\text{Ti } 2p$ -Oxidationszustände (leer, grün) im XPS nach verschiedenen chronologisch aufeinanderfolgenden Präparationsmethoden.

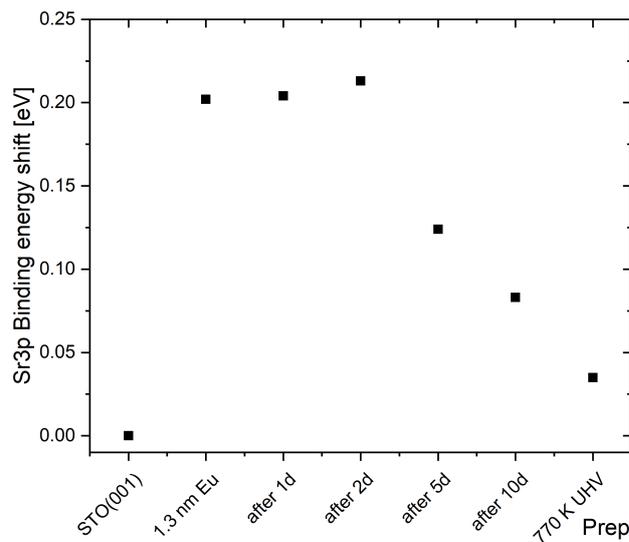


Abbildung 5.27.: Bindungsenergieverschiebung anhand der $\text{Sr } 3p$ -Linie, aufgetragen nach verschiedenen chronologisch aufeinanderfolgenden Präparationsschritten.

von Eu mit 200 meV leicht unter der Verschiebung durch das initiale Erzeugen des thermisch-induzierten 2DEGs von 288 meV , obwohl die Dämpfung und damit verbunden die Flächenladungsdichte in den HREELS-Spektren deutlich größer ausfällt. Eine Erklärung hierfür ist die Lage der V_{O} . Wie in Abbildung 5.28 schematisch gezeigt, treten die V_{O} und damit auch das Maximum der Bandverbiegung an der EuO_x - $\text{STO}(001)$ -Grenzfläche auf. Durch den Abstand zur EuO_x -Oberfläche erscheint die Bandverbiegung im XPS geringer als an der reinen $\text{STO}(001)$ -Oberfläche.

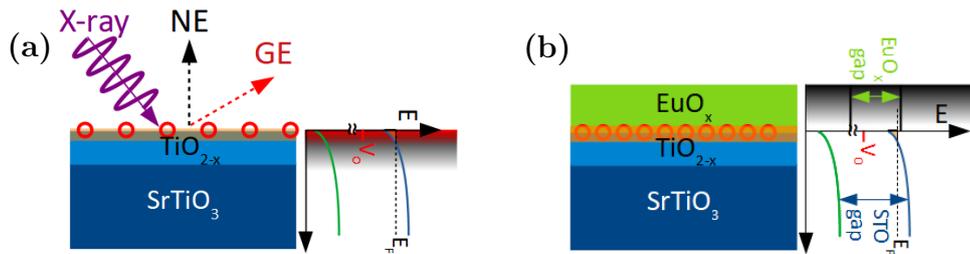


Abbildung 5.28.: Schematische Bandverbiegungen durch das (a) thermisch- und (b) Depositions-induzierte 2DEG an der STO(001)-Ober-/Grenzfläche mit eingezeichneten Bandlücken von 3.75 eV [70, 71] für STO und 1.12 eV für EuO [121, 122]. Die Informationstiefen der senkrechten und streifenden Messung des XPS sind als transparente Flächen schwarz und rot markiert.

5.5. Ausbildung von O-Fehlstellen

In den vorangegangenen Kapiteln konnte gezeigt werden, wie auf Grundlage der V_O-Bildung verschieden stark ausgeprägte 2DEGs an der STO(001) erzeugt werden. Diese zeigen sich durch eine starke asymmetrische Dämpfung der Phononenmoden im HREELS und eine Bindungsenergieverschiebung im XPS. In Abbildung 5.29 sind sowohl die errechnete Ladungsträgerdichte aus den ω_P der dielektrischen Funktion als auch durch die Bindungsenergieverschiebung für verschieden induzierte 2DEGs aufgetragen.

Die untersuchten Bindungsenergieverschiebungen aus Abbildung 5.5, 5.12 und 5.27 korrelieren mit der Dämpfung der Phononenmoden aus den HREELS-Untersuchungen und belegen somit, dass es sich hierbei um eine Bandverbiegung unter die Fermieenergie handeln muss. Dies schließt wie schon in Kapitel 3.5 postuliert ein Fermilevel-Pinning aus.

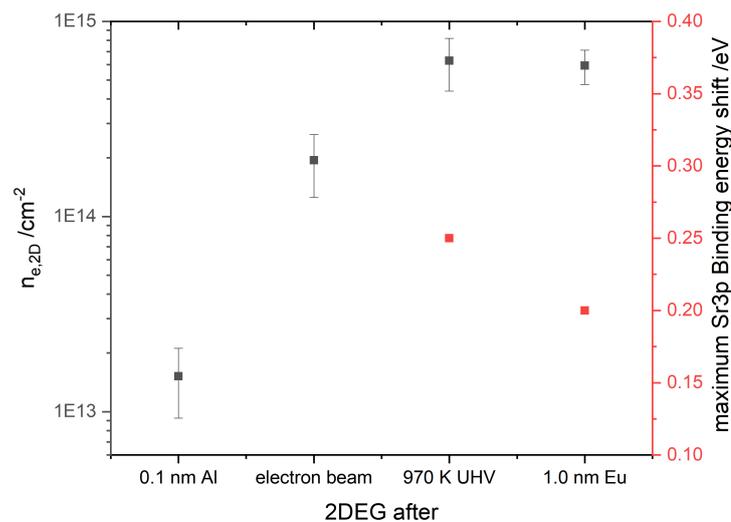


Abbildung 5.29.: Flächenladungsdichte (schwarz) verschiedener 2DEGs über die maximale Bindungsenergieverschiebung (rot) im XPS.

In der folgenden Abbildung 5.30 sind die verschiedenen Präparationsmethoden und Schaltprozesse geordnet nach der Ladungsträgerdichte schematisch aufgetragen. Die präsentierten Daten zur O-Diffusion aus Kapitel 4.3 und 5.2.2 bestätigen, dass

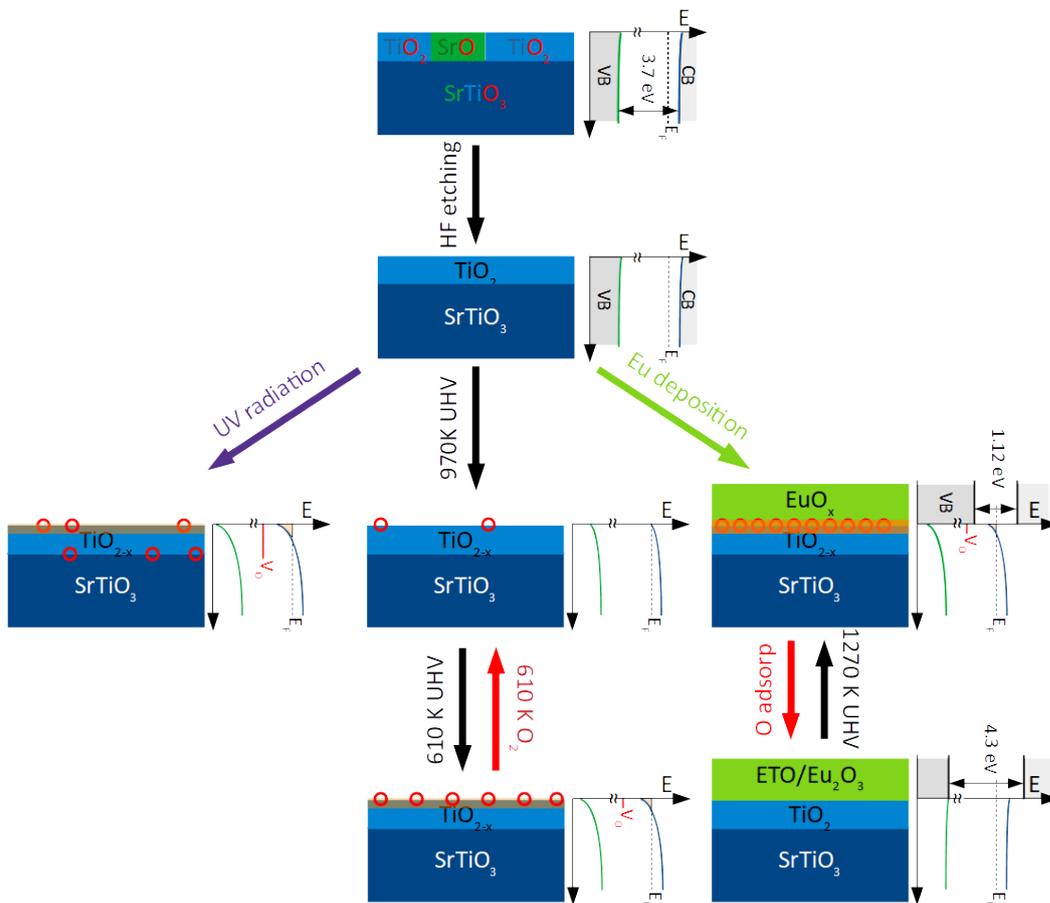


Abbildung 5.30.: Verschiedene 2DEGs auf STO(001) und deren Ursprünge und Präparationsmethoden mit eingezeichneten Bandlücken von 3.75 eV [70, 71] für STO, 1.12 eV für EuO [121, 122] und 4.3 eV für Eu₂O₃ [123].

sich die Majorität der V_Os in der ersten Lage der Oberfläche befinden muss und dass für das Absättigen des 2DEGs dissoziierter O benötigt wird. Untersuchungen mit Isotopenaustausch aus Kapitel 5.2.4 bestätigen das Bild durch elektronische Zustände gedämpfter Phononen, da auch in diesen Fällen die asymmetrisch gedämpfte Linienform verschiebt. Bei tieferen Temperaturen wie in Kapitel 5.2.5 können Effekte aufgezeigt werden, die einen Einfluss der AFDT auf die Kopplung der elektronischen Zustände mit den Phononen zeigen. In Untersuchungen der Interbandübergänge aus Kapitel F konnten die Zustände der V_O und Eu-Übergänge identifiziert werden.

5.6. Elektron-Phonon-Wechselwirkung

Alle bisher in dieser Arbeit diskutierten 2DEGs zeigen eine starke Dämpfung sowie eine asymmetrische Verbreiterung der Phononenmoden. In der Modellierung der HREELS-Spektren mit 2DEG zeigt sich stets ein deutlicher Unterschied in den Dämpfungen ($\gamma_0 \ll \gamma_P$) verglichen mit dem Fall einer Dotierung ($\gamma_0 \approx \gamma_P$). Diese werden im folgenden Kapitel diskutiert.

Wie in Kapitel 2.7 gezeigt, kann ein Drude-Anteil über zwei verschiedene Modelle beschrieben werden. Das Drude-Modell mit lediglich einer Dämpfung γ_P

$$\epsilon_{\text{Drude}}(\omega) = \epsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_P} \right) \quad (5.10)$$

kann für eine hinreichende Beschreibung der Dotierung im Volumen genutzt werden. Um asymmetrische Phononenmoden besser abbilden zu können, muss das Modell um eine zweite Dämpfung $\gamma_0 \neq \gamma_P$ erweitert werden:

$$\epsilon_{\text{gen. Drude}}(\omega) = \epsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\omega_P^2 + i\omega(\gamma_0 - \gamma_P)}{\omega^2 + i\omega\gamma_0} \right). \quad (5.11)$$

Dieses wird im Weiteren als generalisierter Drude-Term bezeichnet und impliziert eine nichttriviale Frequenzabhängigkeit der Dämpfung $\gamma(\omega)$. Zusätzlich spannt die Beschreibung mit γ_0 und γ_P einen erweiterten Phasenraum $(\omega_P, \gamma_0, \gamma_P)$ für mögliche Elektron-Phonon-Wechselwirkungen auf. Dieser soll im folgenden Kapitel umrissen werden.

Phänomenologische Betrachtung

Als Motivation wird die Oberflächenverlustfunktion (SL) des symmetrisch gedämpften Drude-Terms ($\gamma_0 = \gamma_P$) mit der eines asymmetrisch gedämpften, generalisierten Drude ($\gamma_0 \neq \gamma_P$) verglichen. Zur besseren Verständlichkeit werden die beiden Terme auf den einfachen NiO-Oszillator⁴ aus Kapitel 2.4 addiert. In Abbildung 5.31 sind die Simulationen beider Fälle für unterschiedliche Plasmafrequenzen als Kurvenschar aufgetragen.

Es zeigt sich ein deutlicher Unterschied in der Oberflächenverlustfunktion mit steigender ω_P . Während im Fall des symmetrischen Drude-Terms (a) für $\omega_P < 500 \text{ cm}^{-1}$ eine Dämpfung und minimale Verschiebung des Phononenverlustpeak erkennbar ist, zeigt sich im selben ω_P -Bereich für den generalisierten Drude-Term (c) eine erheblichere Dämpfung und Wellenzahlverschiebung. Interessanterweise kann diese Verschiebung der Mode sowohl positiv als auch negativ ausfallen. Auf dieses Phänomen wird in der folgenden mathematischen Beschreibung näher eingegangen.

Sowohl im Drude- als auch im generalisierten Drude-Fall entsteht durch die Kombination eines Phonons mit entsprechendem Drude-Term eine zusätzliche breite Mode unterhalb der Frequenz des Phonons, die in Abbildung 5.31 (b) und (d) vergrößert aufgetragen ist. Diese lässt sich dem zweiten Zweig der Elektron-Phonon-Kopplung zuordnen (vgl. Abbildung 2.6) und wird im anschließenden Kapitel näher diskutiert.

⁴Parameterset NiO: $\epsilon_{\infty} = 5.25$, $\omega_{\text{TO}} = 393.7 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma_{\text{TO}} = \gamma_{\text{LO}} = 10.8 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{\text{LO}} = 584.7 \text{ cm}^{-1}$

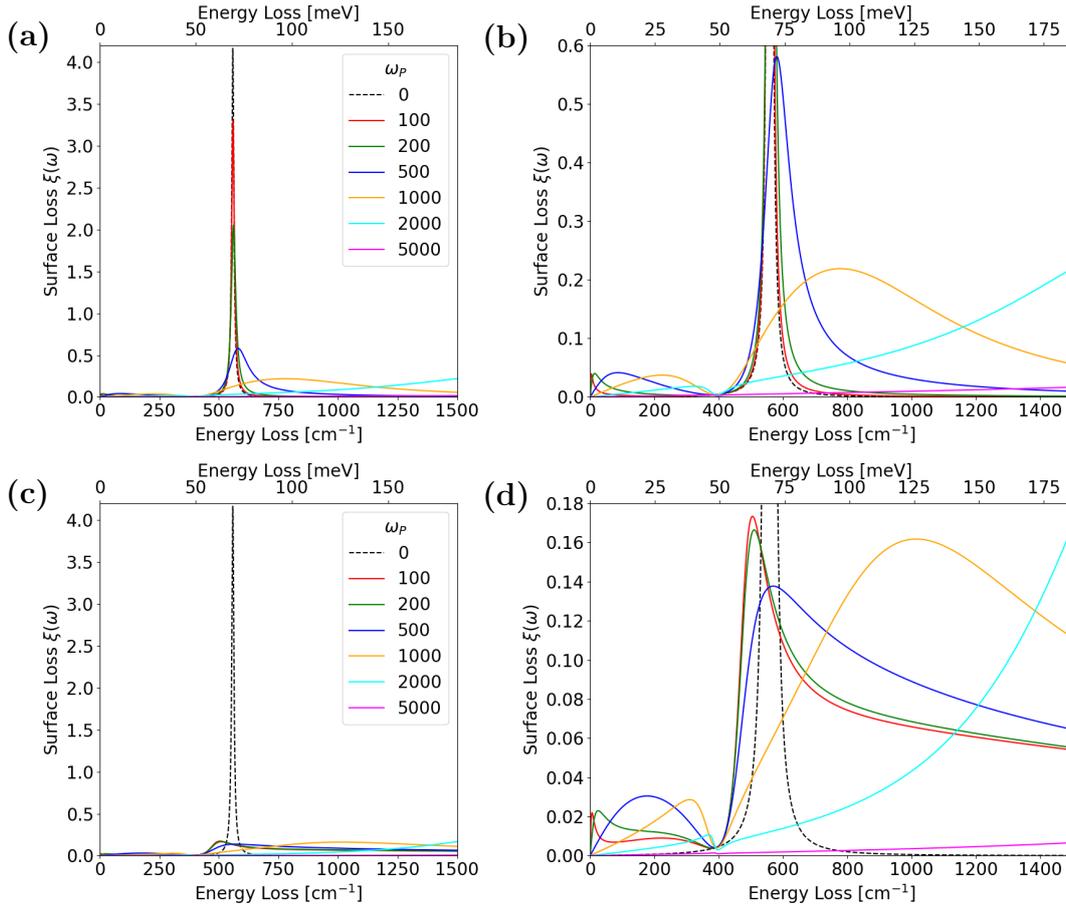


Abbildung 5.31.: Berechnete Kopplung eines Oszillators mit Drude-Term in Abhängigkeit der Plasmafrequenz in cm^{-1} . (a) Symmetrischer $\gamma_0 = \gamma_P = 1\,200\text{ cm}^{-1}$ und (c) generalisierter $\gamma_0 = 400\text{ cm}^{-1}$, $\gamma_P = 1\,200\text{ cm}^{-1}$ Drude-Term. In (b) und (d) sind vergrößerte Ausschnitte der Abbildungen (a) und (c) mit identischer Kurvenfarbe aufgetragen.

Mathematische Betrachtung

Die bisherigen Betrachtungen der SL vernachlässigen, dass der Phasenraum des Drude-Anteils drei unabhängige Variablen ω_P , γ_0 , γ_P besitzt. Auf Basis der dielektrischen Funktion werden im Folgenden verschiedene Verhältnisse der Parameter verglichen. Als Grundlage dient erneut die Kurosawa-Form aus Gleichung 2.38. Werden $\Re(\epsilon(\omega))$ und $\Im(\epsilon(\omega))$ separat betrachtet, ergibt sich ein Bild, in dem nicht drei Parameter, sondern deren Relation die bestimmenden Faktoren für das Verhalten der Kopplung sind. In Abbildung 5.32 ist dieser Phasenraum aufgetragen. Die markierten Linien kennzeichnen die Äquivalenzlinien, bei denen zwei Parameter den gleichen Wert aufweisen.

- Horizontale $\gamma_0 = \gamma_P$: Symmetrischer Drude-Term
- Senkrechte $\gamma_P = \omega_P$: Trennung des Phasenraums nach über- und unterdämpften System

- Diagonale $\gamma_0 = \omega_P$: Trennung des überdämpften Systems nach der Richtung, in die das SPP sich mit zunehmender ω_P in der Frequenz verändert

Die Flächen im Phasenraum beschreiben die numerische Größe und Vorzeichen, die der Drude-Term bei einem Tripel annehmen kann. In den rot markierten Bereichen fällt die Dämpfung sehr gering aus und beeinflusst die Phononen nur geringfügig. Allerdings können hierbei auch unphysikalische, negative Werte für den $\Im(\epsilon_{\text{Drude}}(\omega))$ entstehen. In den grün markierten Bereichen oberhalb von $\omega_P = \gamma_P > 1$ ist die asymmetrische Verbreiterung in Kombination mit einer Dämpfung des Systems durch den Drude-Term möglich. Die Stärke der Dämpfung in der eigentlichen SL hängt maßgeblich vom Phononenanteil ab und daher können Systeme mit ähnlichen Drude-Parametern und stark verschiedenen Phononenparametern deutlich unterschiedliche Dämpfungen aufweisen. Im überdämpften Fall $\omega_P/\gamma_P < 1$, verschiebt das SPP in Anwesenheit eines Drude-Terms sowohl zu höheren als auch zu niedrigeren Frequenzen. Im Anhang A Abbildung C.1 bis C.7 befinden sich zusätzliche Schnitte durch den Phasenraum aufgetragen nach dielektrischer Funktion, SL und Reflektivität.

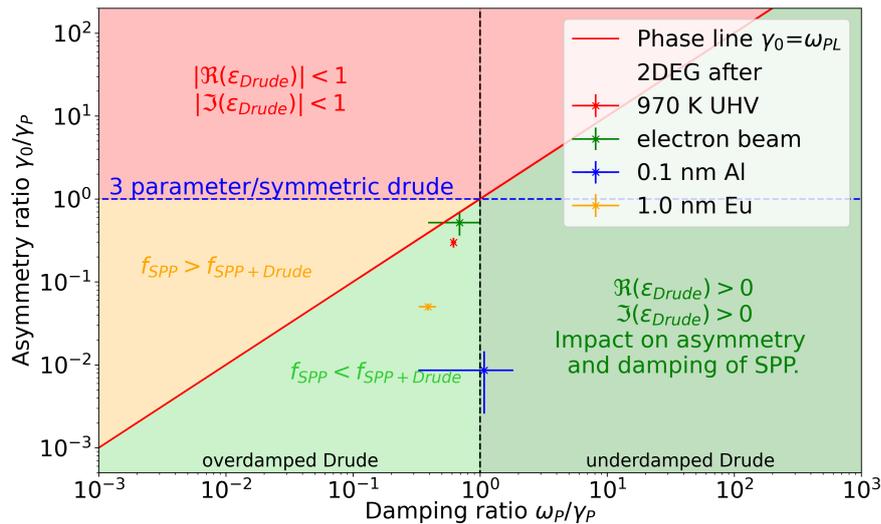


Abbildung 5.32.: Phasenraum für das Tripel $\omega_P, \gamma_0, \gamma_P$ des Drude-Terms. Die Beschreibung der Graphik erfolgt ausführlich im Text.

5.6.1. Elektron-Phonon-Wechselwirkung im 2DEG

Mithilfe der vollständigen Beschreibung der HREELS-Spektren über die dielektrische Funktion, können die gezeigten 2DEGs in dem aufgestellten Phasenraum verordnet werden. In Abbildung 5.32 sind das thermisch-induzierte, Elektronenstrahl-induzierte sowie Depositions-induzierte 2DEG auf der Phasenebene markiert. Unererwarteter Weise führen Änderung der Ladungsträgerdichte bzw. ω_P eines 2DEGs nicht zu einer Bewegung im Phasenraum. Dies bedeutet, dass sich jedes gezeigte 2DEG über die beiden Größen: Asymmetrie (γ_0/γ_P) und Dämpfungsverhältnis (ω_P/γ_P) einordnen lässt.

Zudem ermöglichen diese es, die Elektron-Phonon-Wechselwirkung besser zu verstehen, da die Entstehung über die festen Verhältnisse vergleichbar einfach beschreibbar ist. Im Folgenden sind die SL und die Frequenzänderung der SPPs für einen Volumenkristall am Beispiel von Nickeloxid (NiO^5) mit zusätzlichen Ladungsträgerdichten modelliert. Hierbei ist das System vereinfacht auf die Beschreibung eines Volumenkristalls mit einer dipolaktiven Phononmode, da für die Modellierung eines Schichtsystems eine nichttriviale Impulsabhängigkeit der Elektron-Phonon-Wechselwirkungsterme erfordert.

Dotierungsfall

Im Dotierungsfall mit $\gamma_0 = \gamma_P < \omega_P$ (blau strichlierte Linie in Abbildung 5.32) ist das Oberflächenplasmon-Polariton (engl. Surface plasmon polariton, SPIP) scharf ausgeprägt und führt daher mit steigender ω_P zu einem zusätzlichen Peak in der SL, wie in Abbildung 5.33 (a) aufgetragen. In (c) ist eine leichte Erhöhung in der Intensität erkennbar, solange der SPIP-Peak einen deutlichen Überlapp mit dem SPP in der SL zeigt. Die Intensität des hochfrequenten Verlusts erreicht eine Sättigungsverhalten, sobald kein Überlapp mehr vorhanden ist. Zur besseren Visualisierung ist dies im Anhang in Abbildung D.8 (a) mit geringerer ω_P -Schrittweite aufgetragen. Betrachtet man die Frequenzen in Abbildung 5.33 (b) der beiden Quasiteilchen SPIP und SPP, so führt die Wechselwirkung zu einem phänomenologischen „Avoided-Crossing“ (dt. Vermiedene Kreuzung).

Die Quasiteilchenenergie des unteren Zweigs folgt der Steigung

$$\frac{\omega}{\omega_P} = \sqrt{\frac{\epsilon_\infty}{1 + \epsilon_0}} = \sqrt{\frac{\epsilon_\infty}{1 + \epsilon_\infty + \sum_k \Delta\epsilon_k}} \quad (5.12)$$

mit der statischen dielektrischen Funktion ϵ_0 und den Dipolstärken der Phononen $\Delta\epsilon$. Für hohe ω_P konvergiert der Zweig gegen ω_{TO} und somit an das SPP-Verhalten.

Der obere Zweig startet hingegen unterhalb der ω_{LO} mit SPP-Charakter und nähert sich mit steigender ω_P an die SPIP-Lösung an. Aus der analytischen Betrachtung der SL bei $\Re(\epsilon_{\text{Drude}}(\omega)) \stackrel{!}{=} -1$ (siehe ω_{TO} in Abbildung 2.7) kann für den oberen Zweig ein maximaler Anstieg von

$$\frac{\omega}{\omega_P} = \sqrt{\frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_\infty + 1} + \frac{\frac{\gamma_0}{\gamma_P} \left(\epsilon_\infty - \frac{\gamma_0}{\gamma_P} (2\epsilon_\infty + 1) \right)}{\left(\frac{\omega_P}{\gamma_P} \right)^2 (\epsilon_\infty + 1)}} \quad (5.13)$$

abgeleitet werden. Hierbei sind die Asymmetrie γ_0/γ_P und Dämpfungsrelation ω_P/γ_P hervorgehoben. Für den gezeigten Dotierungsfall mit $\gamma_0/\gamma_P = 1$, $\omega_P/\gamma_P = 10$ und $\epsilon_\infty = 5.25$ ergibt sich somit ein maximaler Anstieg des oberen Zweigs von $\omega/\omega_P = 0.917$. Dieser ist in den folgenden Abbildungen ab 5.33 rot gestrichelt aufgetragen.

⁵Parameterset NiO: $\epsilon_\infty = 5.25$, $\omega_{\text{TO}} = 393.7 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma_{\text{TO}} = \gamma_{\text{LO}} = 10.8 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{\text{LO}} = 584.7 \text{ cm}^{-1}$

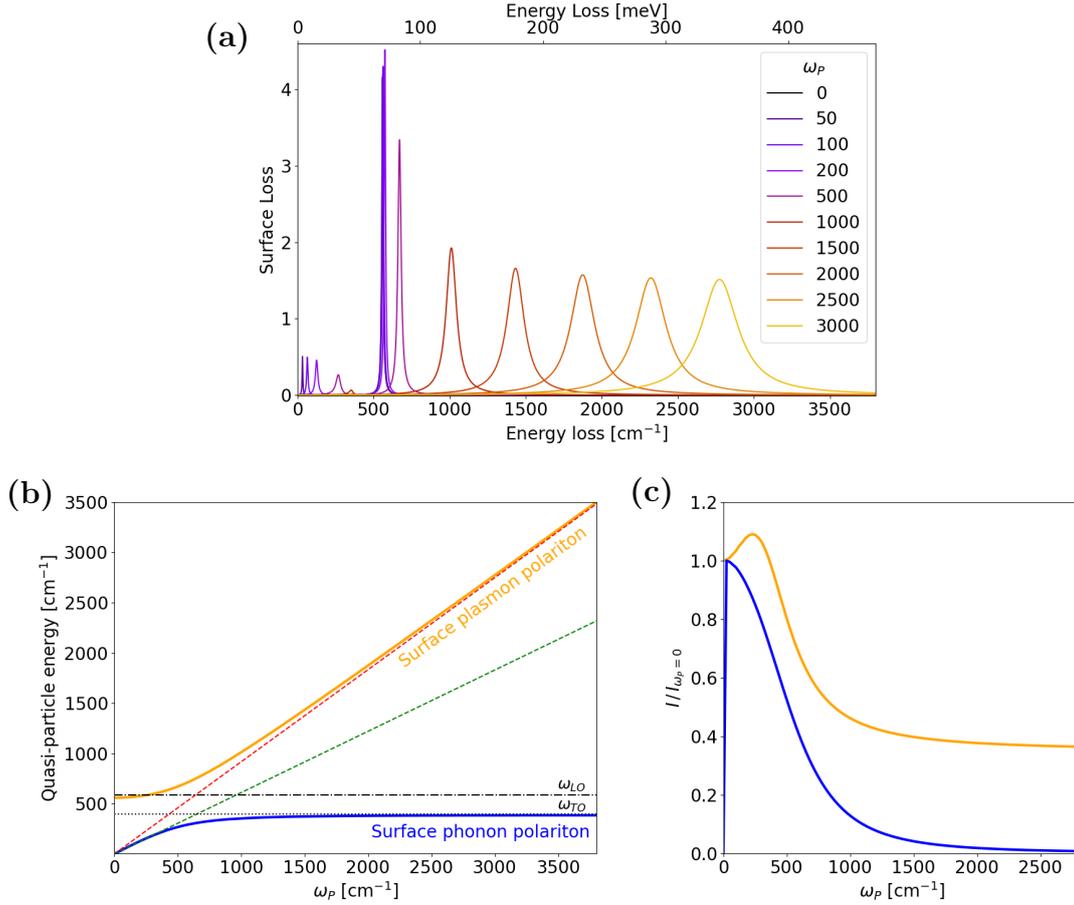


Abbildung 5.33.: Kopplung eines NiO-Oszillators mit Drude-Term in Abhängigkeit der Plasmafrequenz. Aufgetragen als ausgewählte Spektren der (a) SL sowie extrahierte (b) Wellenzahl mit Anstieg des SPIP (rot gestrichelt) und der des unteren Zweigs (grün gestrichelt) sowie (c) Intensität der Verlustpeaks für den Fall $\gamma_0/\gamma_P = 1$, $\omega_P/\gamma_P = 10$.

Betrachtet man den Anstieg des SPIPs-Zweigs entlang der blau gestrichelten Linie $\gamma_0/\gamma_P = 1$ reduziert sich die Relation auf

$$\frac{\omega}{\omega_P} = \sqrt{\frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_\infty + 1} - \left(\frac{\gamma_P}{\omega_P}\right)^2} \quad (5.14)$$

und zeigt deutlich die Limitierung $(\gamma_P/\omega_P)^2 < \epsilon_\infty/(\epsilon_\infty + 1) < 1$ auf. Diese impliziert, dass für stark überdämpfte Drude-Anteile $\omega_P/\gamma_P \ll 1$ der Anstieg des Plasmons nicht mehr reell ableitbar ist. Phänomenologisch liegen in diesem Fall nur wenige Ladungsträger ($n_e \sim \omega_P^2$) vor, deren Relaxationszeit ($\tau \sim \frac{1}{\gamma_P}$) so gering ausfällt, dass kein Ladungstransport und somit keine Ausbildung eines SPIPs möglich ist. Diese Limitierung ist mit den roten Bereichen im Phasendiagramm in Abbildung 5.32 verdeutlicht.

Für große Dämpfungsverhältnisse ω_P/γ_P bildet

$$\frac{\omega}{\omega_P} = \sqrt{\frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_\infty + 1}} = \sqrt{\frac{\epsilon_1 \cdot \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad (5.15)$$

das Frequenzverhalten eines Oberflächen-Plasmons an der Grenzfläche zweier dielektrischer Schichten mit $\epsilon_1 = \epsilon_\infty$ und $\epsilon_2 = 1$ ab [124].

Zusammenfassend zeigen beide Zweige einen Wechsel des Quasiteilchenverhaltens, infolge dessen der obere Zweig bei geringen ω_P dem Verhalten eines SPPs und zu hohen ω_P dem eines SPIP folgt. Für den unteren Zweig gilt dies in umgekehrter Weise, dass dieser für niedrige ω_P als SPIP und für große ω_P als SPP angesehen werden kann.

Thermisch-induziertes 2DEG

Im Fall des 2DEGs liegt ein stark gedämpfter $\omega_P/\gamma_P = 0.62$ und stark asymmetrischer $\gamma_0/\gamma_P = 0.30$ Drude-Term vor. In Abbildung 5.34 (a) ist die SL über ω_P aufgetragen. Im Vergleich zum Dotierungsfall steigt der Plasmonzweig nach Gleichung

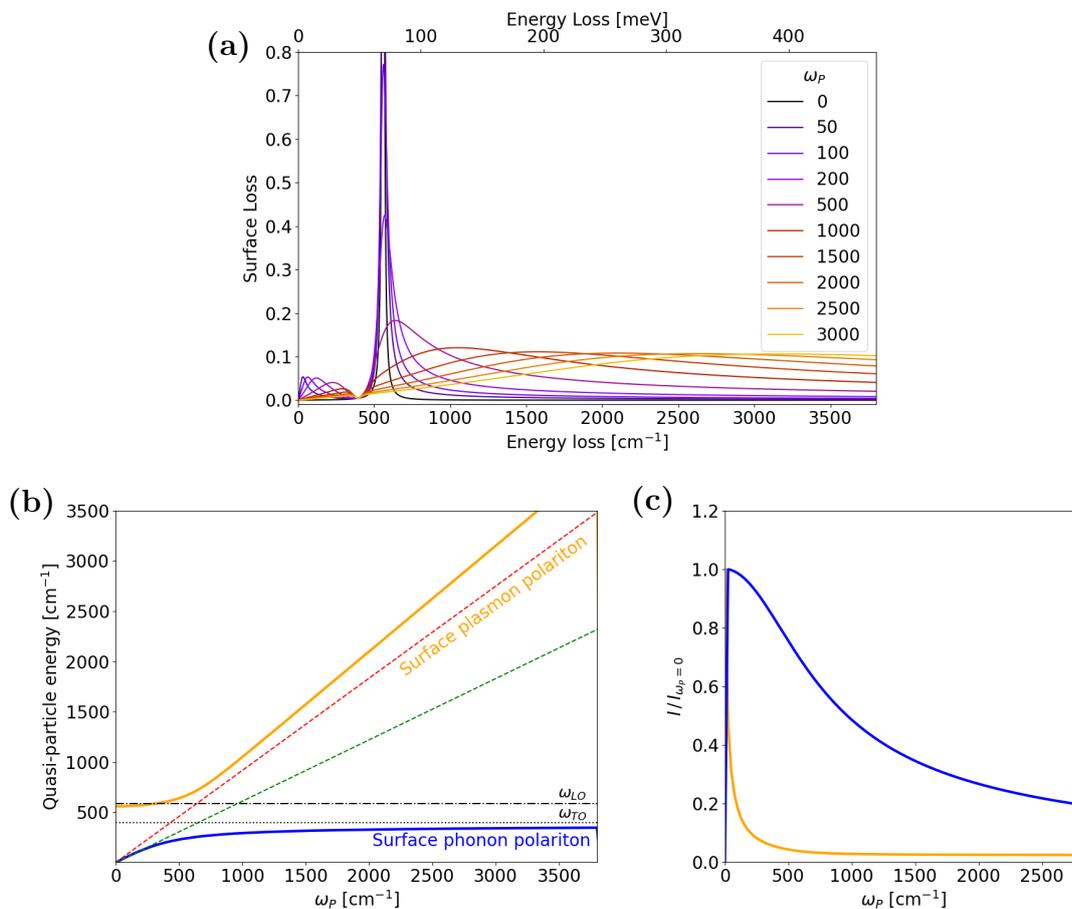


Abbildung 5.34.: Kopplung eines NiO-Oszillators mit Drude-Term in Abhängigkeit der Plasmafrequenz. Aufgetragen als ausgewählte Spektren der (a) SL sowie extrahierte (b) Wellenzahl mit Anstieg des SPIP (rot gestrichelt) und der des unteren Zweigs (grün gestrichelt) sowie (c) Intensität der Verlustpeaks für den Fall $\gamma_0/\gamma_P = 0.30$, $\omega_P/\gamma_P = 0.62$.

ung 5.13 mit einer höheren Steigung in (b) von $\omega/\omega_P = 1.03$ an. Durch den stark überdämpften Drude-Term liegt bereits bei $\omega_P < 500 \text{ cm}^{-1}$ eine Halbwertsbreite von über 2000 cm^{-1} vor. Dies veranschaulicht deutlich wie, auch bei geringer $n_{e,2D} \sim \omega_P^2$ des 2DEGs, im HREELS Verluste bis zu 4000 cm^{-1} auftreten können. Zudem zeigt

sich für den asymmetrischen Drude-Term aufgrund des breiten SPIP-Verlusts in (c) keine Intensitätserhöhung analog des bereits gezeigten Dotierungsfalls.

5.6.2. Anwendung auf STO(001)

Im Folgenden werden die, in den letzten Kapiteln, diskutierten Effekte in Kombination mit den SPPs der STO(001) diskutiert. Hierfür wird der Dotierungsfall ($\gamma_0/\gamma_P = 1$, $\omega_P/\gamma_P = 10$) und der 2DEG-Fall ($\gamma_0/\gamma_P = 0.30$, $\omega_P/\gamma_P = 0.62$) näher betrachtet. Als Grundlage für die SPPs werden die Phononenparameter bei 300 K aus Tabelle E.1 genutzt.

Im Dotierungsfall, wie in Abbildung 5.35 dargestellt, zeigt sich mit steigender ω_P in (b) eine Verschiebung der Quasiteilchenenergie zur ω_{TO} des nächst höheren SPPs sowie in (c) eine Intensitätsabnahme der unteren drei Zweige (graublau, hellblau, blau). Der obere Zweig (orange) zeigt für geringe ω_P das SPP-Verhalten und nähert sich für große ω_P der Steigung des SPIP an. Somit kann die Elektron-Phonon-Kopplung für diesen Fall als Prozess betrachtet werden, indem drei SPPs und ein SPIP bei hohen ω_P in ein System mit einem SPIP und drei SPPs übergehen.

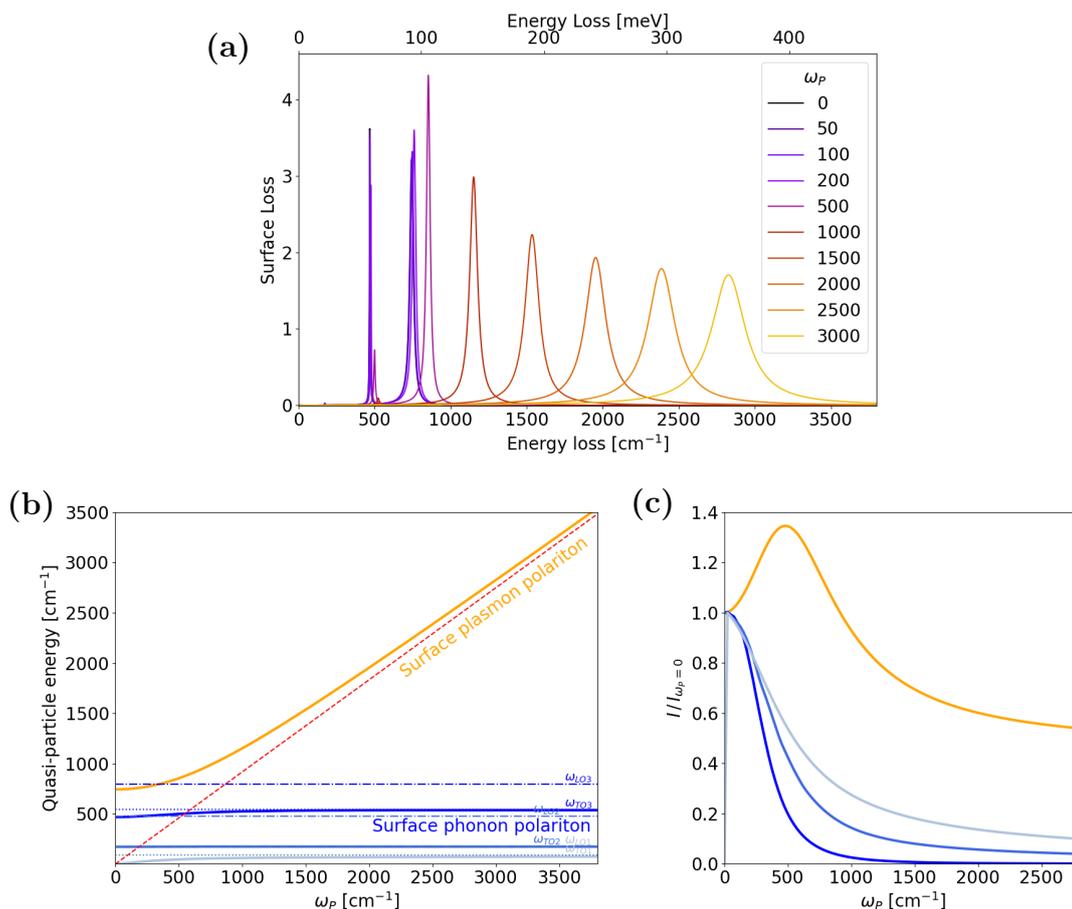


Abbildung 5.35.: Berechnete Kopplung der SPPs der STO(001) mit Drude-Term in Abhängigkeit der Plasmafrequenz. Aufgetragen als ausgewählte Spektren der (a) SL sowie extrahierte (b) Wellenzahl mit Anstieg des SPIP (rot gestrichelt) und (c) Intensität der Verlustpeaks für den Fall $\gamma_0/\gamma_P = 1$, $\omega_P/\gamma_P = 10$.

In Abbildung 5.36 (a) ist die SL des 2DEGs auf STO(001) mit stark gedämpften $\omega_P/\gamma_P = 0.30$ und stark asymmetrischen $\gamma_0/\gamma_P = 0.62$ Drude-Term aufgetragen. In (b) ist das extrahierte Frequenzverhalten gezeigt. Der obere Zweig (blau) nähert sich für hohe ω_P der Steigung von $\omega/\omega_P = 1.03$ und somit der SPIP-Lösung an. Die unteren drei Zweige konvergieren je gegen die Quasipartikelenergie der ω_{TO} des nächst höheren SPPs. Die in (c) aufgetragenen Intensitäten zeigen eine deutliche Abnahme mit steigender ω_P . Diese erscheint für die unteren Zweige deutlich kleiner, allerdings kann aus (a) entnommen werden, dass sich die Verluste bei höheren ω_P kaum vom Untergrund, durch die verbreiterte Form das SPIPs, abheben.

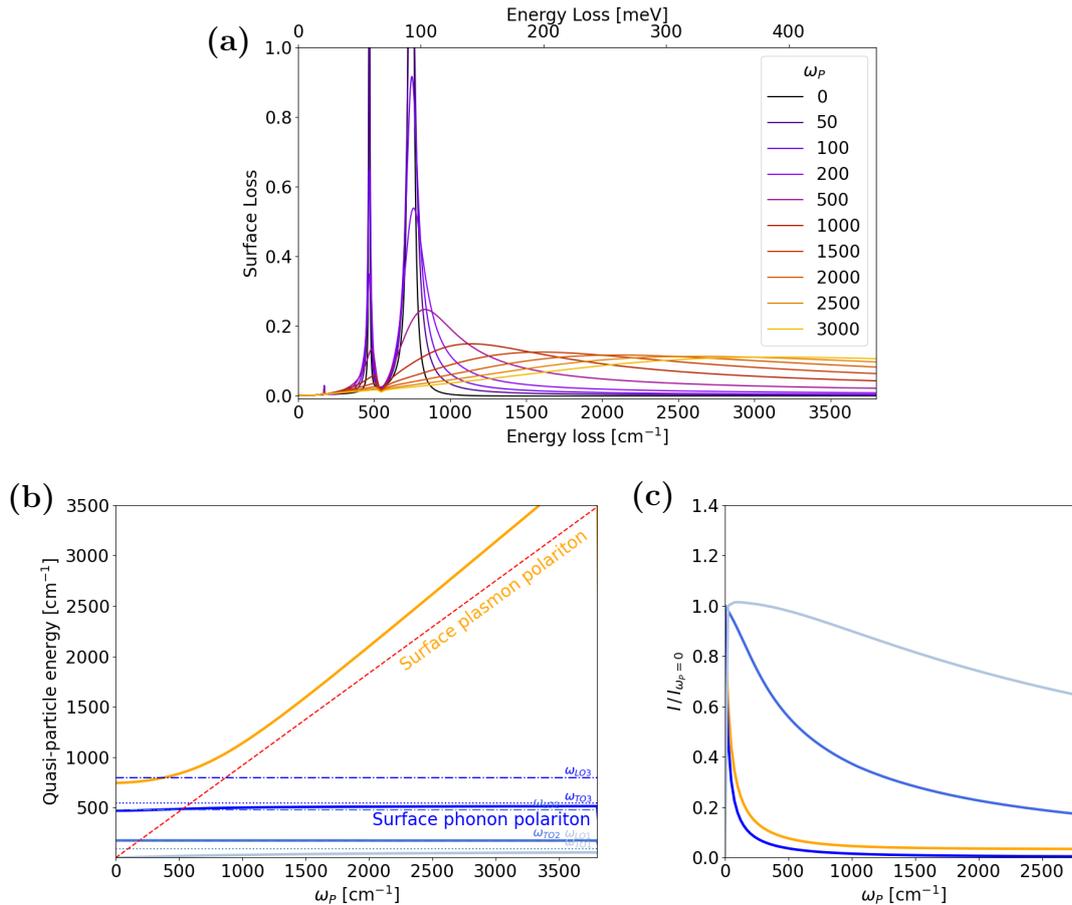


Abbildung 5.36.: Berechnete Kopplung der SPPs der STO(001) mit Drude-Term in Abhängigkeit der Plasmafrequenz. Aufgetragen als ausgewählte Spektren der (a) SL sowie extrahierte (b) Wellenzahl mit Anstieg des SPIP (rot gestrichelt) und (c) Intensität der Verlustpeaks für den Fall $\gamma_0/\gamma_P = 0.30$, $\omega_P/\gamma_P = 0.62$.

2DEG-Systeme auf KTO(001) und KTO(111)

6

6.1. Oberflächen-Phonon-Polaritons der KTO(001) und KTO(111)

Durch die Perowskit-Einheitszelle des KTO, weist das Phononenspektrum große Ähnlichkeit zu dem des STO auf. Für die KTO(001) und KTO(111) liegen die SPPs bei 185 cm^{-1} (SPP1, Last-Mode), 410 cm^{-1} (SPP2, Slater-Mode) und 776 cm^{-1} (SPP3, Axe-Mode), siehe Abbildung 4.4. Da im Fall des KTO(001) allerdings eine tetragonale Verzerrung senkrecht zur Oberfläche auftritt, führt dies zur Ausbildung eines zusätzlichen SPP bei 712 cm^{-1} . Die HREELS-Spektren der KTO(001)- und KTO(111)-Oberfläche nach dem Ätzprozess und UHV-Heizen sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Die Verluste oberhalb von 1000 cm^{-1} lassen sich analog Gleichung 4.1 als Mehrfachverluste identifizieren. Das KTO(001)-Spektrum kann mit den vier Phononenmoden modelliert werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle E.4 aufgetragen. Die modellierten Phononenparameter unterscheiden sich deutlich von bereits publizierten IR-Untersuchungen [125]. Dies ist auf die Wahl des Phononenmodells zurück zu führen, da Jandl et al. [125] alle Phononenmoden als symmetrisch ($\gamma_{\text{TO}} = \gamma_{\text{LO}}$) beschreiben.

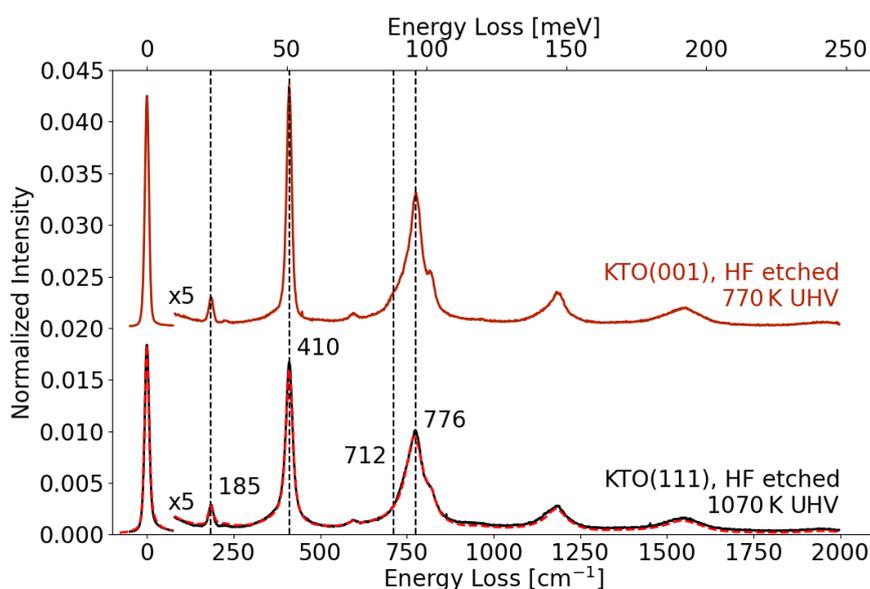


Abbildung 6.1.: HREELS-Spektren hoch geordneter KTO(001)- und KTO(111)-Oberflächen nach HF-Ätzprozedur und Heizschritt sowie das modellierte Spektrum für KTO(111) (rot gestrichelt) und Verlustenergien der SPPs (schwarz gestrichelt).

Daher wird die zweite und dritte asymmetrische Phononenmode eher ungewöhnlich mit $\omega_{\text{TO}} > \omega_{\text{LO}}$ erklärt. Trotz der unterschiedlichen Beschreibung fallen die Unterschiede in der Oberflächenverlustfunktion, dargestellt in Abbildung 6.2, gering aus.

In den Modellierungen dieser Arbeit werden die Phononenmoden prinzipiell mit einem asymmetrischen Ansatz ($\gamma_{\text{TO}} \neq \gamma_{\text{LO}}$) beschrieben. Mithilfe dieser Trennung der Dämpfungen, kann zum Beispiel das SPP3 der KTO(001) mit $\gamma_{\text{TO}3} = 131.79 \text{ cm}^{-1}$ und $\gamma_{\text{TO}3} = 39.28 \text{ cm}^{-1}$ exakt modelliert werden.

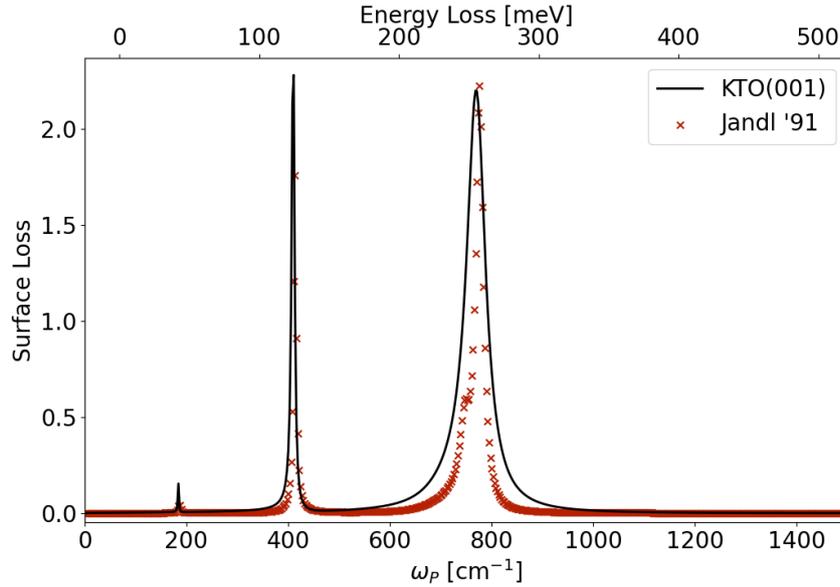


Abbildung 6.2.: Vergleich der Oberflächenverlustfunktion der KTO(001) anhand der Phononenparameter aus dieser Arbeit (schwarz) und nach Jandl et al. [125] (orange).

6.2. Depositions-induziertes 2DEG an der Grenzfläche $\text{EuO}_x/\text{KTO}(001)$

HREELS

Analog zu der Betrachtung auf STO(001) (siehe Kapitel 5.4) kann die Entstehung des 2DEGs durch Deposition von metallischem Eu und die Reduktion der Ladungsträgerdichte durch langsame Oxidation beobachtet werden. Die HREELS-Spektren für diesen Prozess sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Hierfür wird die geätzte KTO(001)-Oberfläche bei 770 K geordnet (schwarz) und anschließend 1.3 nm metallisches Eu deponiert (dunkel purpur). Durch die hohe O-Reaktivität des Eu-Films entstehen V_{O} und somit ein 2DEG an der Grenzfläche $\text{EuO}_x/\text{KTO}(001)$. Die Elektron-Phonon-Wechselwirkung geht erneut einher mit einer starken asymmetrischen Dämpfung der Phononenmoden um einen Faktor 60 in der Intensität und einer Frequenzverschiebung der SPP2 und SPP3 zu höheren Wellenzahlen. Diese Verschiebung ist, wie bereits in den Untersuchungen auf STO(001) gezeigt, ein Indiz für eine asymmetrische Dämpfung im Drude-Term.

Die Positionierung im Phasenraum ist in Abbildung 6.4 verglichen mit dem 2DEG an der Grenzschicht $\text{EuO}_x/\text{STO}(001)$ dargestellt. So kann gezeigt werden, dass sowohl auf $\text{STO}(001)$ als auch auf $\text{KTO}(001)$ und $\text{KTO}(111)$ die Modellierung des 2DEGs nach Deposition von metallischem Eu mit einer leichten Asymmetrie $0.05 < \gamma_0/\gamma_P < 0.2$ und einem geringen Dämpfungsverhältnis $0.3 < \omega_P/\gamma_P < 0.6$ beschrieben werden kann.

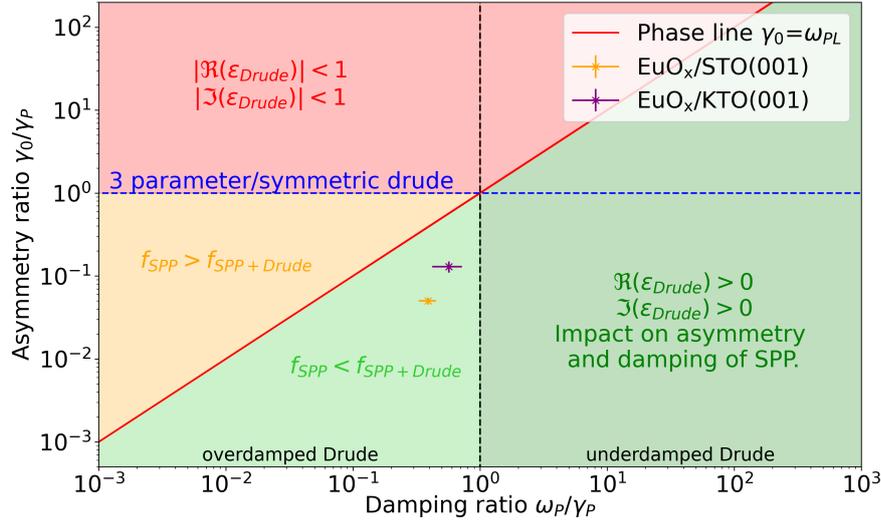


Abbildung 6.4.: Phasenraum für das Tripel $\omega_P, \gamma_0, \gamma_P$ des Drude-Terms. Markierte Punkte zeigen die Wertepaare und Unsicherheiten für die 2DEGs an den Grenzflächen $\text{EuO}_x/\text{STO}(001)$ sowie $\text{EuO}_x/\text{KTO}(001)$.

Interessanterweise bewegen sich die in Tabelle E.5 und Abbildung E.4 gezeigten Ergebnisse ungeachtet der Oberfläche (001) oder (111) im angegebenen Unsicherheitsintervall. Der Vergleich der beiden Oberflächen ist in Abbildung A.2 dargestellt. Dies unterstreicht einmal mehr, dass die Oberflächenorientierung für die Ausbildung eines 2DEGs eine untergeordnete Rolle spielt.

Im Anschluss an die Deposition des Eu eröffnet sich die Frage, ob die Dämpfung der Phononenmoden nicht auch durch die Abschirmung eines metallischen Films beschrieben werden kann. Wie in Kapitel 5.6 beschrieben und später in Abbildung 6.9 demonstriert, verhalten sich unterschiedliche Kombinationen der Drude-Parameter deutlich verschieden. Im Fall eines metallischen Eu Films ist eine Asymmetrie von $\gamma_0/\gamma_P = 1$ und ein schwaches Dämpfungsverhältnis $\omega_P/\gamma_P > 100$ erwartbar. In Kombination mit der $\omega_{P, \text{Eu}} = 8.66 \text{ eV} = 69847 \text{ cm}^{-1}$ [129], wäre das SPP3 des KTO zu Frequenzen weit oberhalb von 3500 cm^{-1} verschoben. Dies ist allerdings in den gezeigten Messungen nicht der Fall. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Modellierung mit starker Asymmetrie und somit das 2DEG den entscheidenden Dämpfungsfaktor im Phononenspektrum darstellt.

LEED

Im Anschluss an den Ätzprozess und Transfer in die UHV-Kammer, kann aufgrund von Aufladungseffekten kein LEED-Bild aufgenommen werden. Nach dem ersten Heizschritt bei 770 K im UHV ist eine (1×1) -Struktur mit (1×5) -Überstruktur erkennbar. Diese ist in Abbildung 6.5 (a) gezeigt. Die (1×1) -Struktur wird in Literatur als typische Oberflächenrekonstruktion angeführt [33].

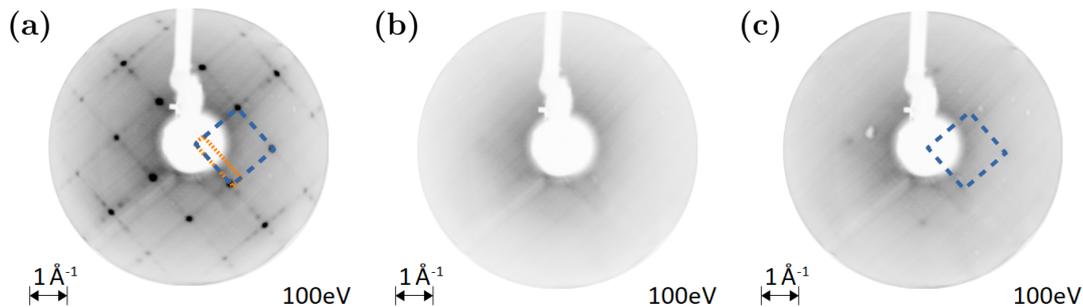


Abbildung 6.5.: LEED-Messung einer hoch geordneten KTO(001)-Oberfläche nach (a) HF-Ätzprozedur und 770 K UHV-Heizen, (b) der Deposition von 1.3 nm metallischen Eu und (c) nach 770 K UHV-Heizschritt. (1×5) -LEED-Struktur orange und (1×1) -Reflexen blau markiert.

Die (1×5) -Überstruktur ist in der Literatur nicht beschrieben, ähnelt allerdings der im Fall von STO(001) beschriebenen Streifenstruktur aus Abbildung 5.3 (d). Daher wird im Weiteren davon ausgegangen, dass es sich hierbei um C-Verunreinigungen im Verlauf des Ätzprozesses/Probenhalterung/Transfers an Luft handelt. Nach der Deposition von 1.3 nm metallischen Eu (b) erhöht sich die Untergrundintensität und es können keine Maxima aufgelöst werden. Dies und die Intensitätsabnahme von 34 600 auf 310 cnts/s im elastischen Peak des HREELS bestätigt die Annahme, dass die Deposition einen geschlossenen amorphen Film erzeugt. Der EuO_x -Film ordnet sich auch nach 5 d bei 300 K im UHV nicht. Durch einen UHV-Heizschritt bei 770 K kann erneut eine schwache (1×1) -Struktur im LEED aufgenommen werden. Diese ist in Abbildung 6.5 (c) dargestellt.

XPS

Die Deposition von 1.3 nm metallischen Eu auf KTO(001) erzeugt eine deutliche Dämpfung der Linien der Elemente nach dem Lambert-Beerschen Gesetz, sowie eine Änderung der Oxidationszustände des Eu und Ta. Dieser Verlauf ist in Abbildung 6.6 aufgetragen.

Wie im Fall $\text{EuO}_x/\text{STO}(001)$ weist der Eu-Film direkt nach der Deposition (purpurne Kurve) eine Superposition von mehreren Oxidationszuständen auf. Die einzelnen Komponenten Eu^0 (magenta Fläche), Eu^{2+} (orange Fläche) und Eu^{3+} (grüne Fläche) sind in Abbildung 6.6 (a) für den Zustand direkt nach der Deposition markiert. Zur besseren Vergleichbarkeit der Kurven sind diese in Abbildung A.4 ohne Flächen aufgetragen. Durch die anschließende Oxidation mittels des Restgases konvertiert dieser Film in ein Gemisch von Eu^{2+} und Eu^{3+} . Dieser Effekt ist quantisiert über die Flächenanteile der einzelnen Oxidationszustände

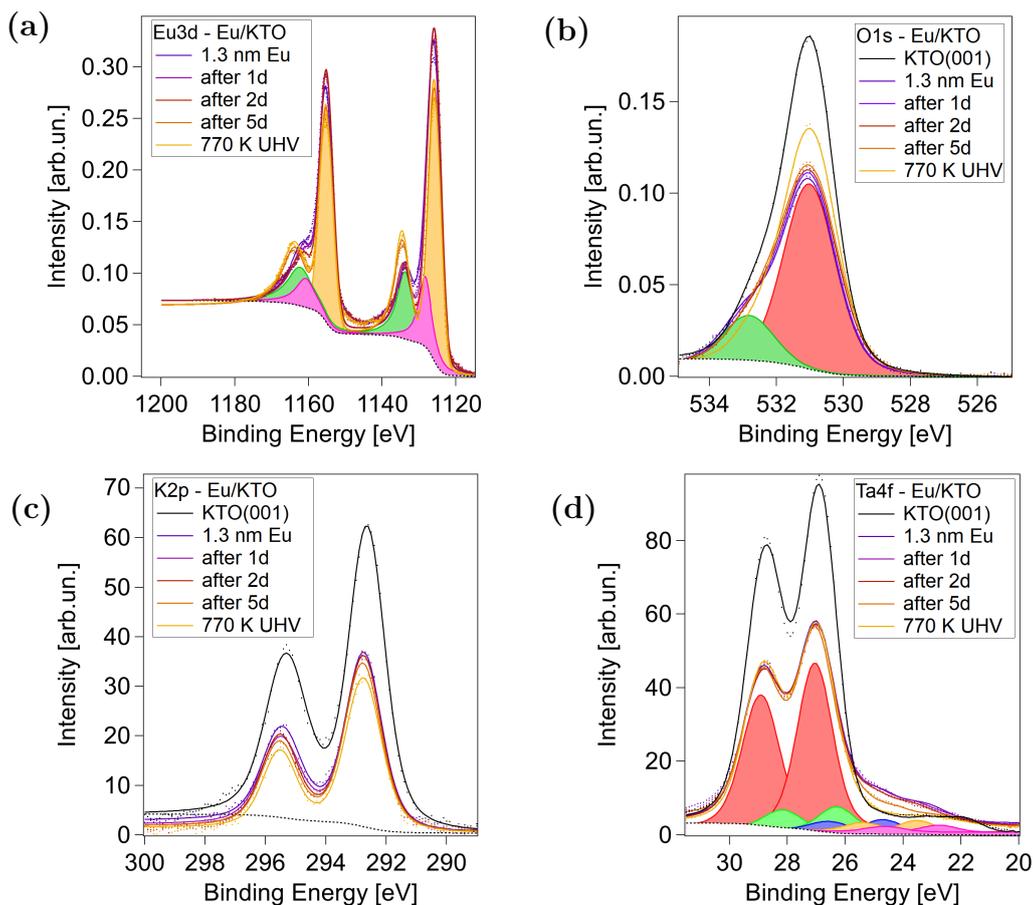


Abbildung 6.6.: XPS-Spektren der (a) $\text{Eu } 3d$ -, (b) $\text{O } 1s$ -, (c) $\text{K } 2p$ - und (d) $\text{Ta } 4f$ -Linien. Es sind jeweils die Datenpunkte und gefittete Kurvenform in gleicher Farbe, sowie gestrichelt ein beispielhafter Shirleyuntergrund für das erste Spektrum aufgetragen. Die farbigen Flächen stellen die Komponenten nach der Deposition von 1.3 nm metallischen Eu für (a) Eu^0 in magenta, Eu^{2+} in orange, Eu^{3+} in grün, (b) O_{surf} in grün, $\text{O}_{\text{lattice}}$ in rot und (d) Ta^{5+} in rot, Ta^{4+} in grün, Ta^{3+} in blau, Ta^{2+} in orange, Ta^{1+} in magenta dar.

in Abbildung 6.7 aufgetragen. Die Berechnung der Flächenverhältnisse erfolgt erneut anhand Gleichung 5.1. Analog zur $\text{EuO}/\text{STO}(001)$ - zeigen Messungen in streifender Emissionsrichtung (nicht gezeigt), dass die Lagen am $\text{EuO}/\text{KTO}(001)$ -Grenzfläche einen Eu^{2+} -Zustand zeigen, während die Lagen an der Oberfläche Eu^{3+} zugeordnet werden. Durch die fortschreitende Oxidation erhöht sich der Flächenanteil der Eu^{3+} -Phase (relativ zur gesamten Fläche unter der $\text{Eu } 3d$ -Linie) von 25 % nach der Deposition auf 48 % nach 5 d. Dies ist durch eine vollständigen Oxidation des anfänglich vorhandenen 18 % Eu^0 zu erklären. Der Flächenanteil des Eu^{2+} -Zustands verändert sich über die gesamte Zeit der Oxidation nur leicht von 55 auf 52 %. Daher ist davon auszugehen, dass nur direkt am Grenzfläche der Eu^{2+} -Zustand erhalten bleibt. Zusammengefasst wandelt sich der EuO_x -Film von $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Eu}/\text{EuO}/\text{KTO}(001)$ in eine $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{EuO}/\text{KTO}(001)$ -Stapelfolge.

In Abbildung 6.6 (b) zeigt sich neben der leichten Asymmetrie der $\text{O } 1s$ -Linie im Anschluss an die Deposition eine deutliche Schulter bei 533 eV, die im Verlauf der Oxidation in Intensität und Bindungsenergie konstant bleibt. Daher wird diese

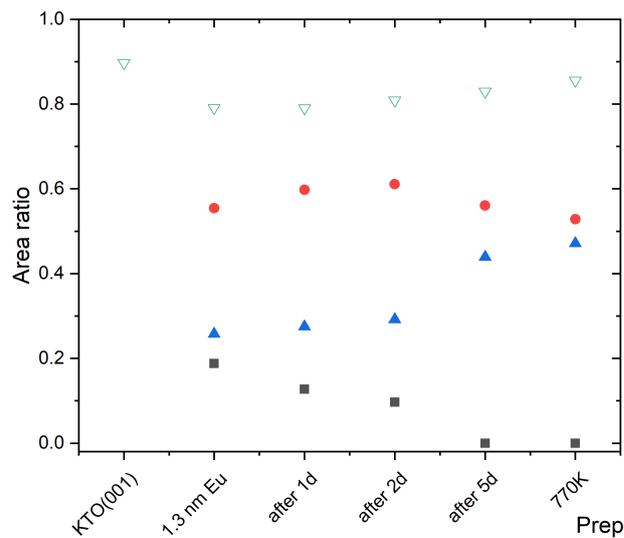


Abbildung 6.7.: Flächenverhältnisse der Eu-Oxidationszustände Eu^0 in schwarz, Eu^{2+} in rot und Eu^{3+} in blau von der Gesamtfläche unter der $\text{Eu } 3d$ -Linie, sowie das Flächenverhältniss des Ta^{5+} -Oxidationszustands von der Gesamtfläche unter der $\text{Ta } 4f$ -Linie in grün nach der Deposition von 1.3 nm metallischen Eu und der Oxidation über 5 d im UHV.

spektrale Komponente einer O-Spezies (grüne Fläche) an der Oberfläche analog [130] zugeordnet. Erst im Anschluss an den 770 K UHV-Heizschritt verliert die Schulter an Intensität und liefert einen Hinweis darauf, dass sich die Bindungen der O-Atome an die Oberfläche mit der Ordnung (vgl. Abbildung 6.5) verändert haben.

In der Literatur wird diese Schulter oftmals fälschlicher Weise den V_{O} zugeordnet [131, 132]. Diese Betrachtung kann aufgrund der bereits auf $\text{STO}(001)$ gezeigten $\text{O } 1s$ -Verläufe (vgl. Abbildung 5.4, 5.11, 5.25) ausgeschlossen werden, da in diesen Systemen genug V_{O} existieren um ein 2DEG im HREELS zu erzeugen, allerdings keine Veränderung in der Schulter in den $\text{O } 1s$ -Spektren erkennbar ist. Im Weiteren werden die beiden Spezies als $\text{O}_{\text{lattice}}$ (rote Fläche in Abbildung 6.6 (b)) für die im Gitter eingebauten O und $\text{O}_{\text{surface}}$ (grüne Fläche) für die O an der Oberfläche des EuO_x -Films bezeichnet.

In der $\text{Ta } 4f$ -Region, dargestellt in Abbildung 6.6 (d), zeigen sich im Anschluss an die Deposition neben der $\text{Ta } 4f_{7/2}$ -Hauptlinie ($5+$) bei 27.04 eV (rote Fläche) weitere reduzierte Zustände bei 26.2 eV ($4+$, grüne Fläche), 24.62 eV ($3+$, blaue Fläche), 23.41 eV ($2+$, orange Fläche) und 22.6 eV ($1+$, magenta Fläche). Die gemessenen Abstände zwischen der Ta^{5+} -Linie und den weiteren Hauptlinien (-0.84, -2.42, -3.63, -4.44 eV) ähneln bereits publizierten Oxidationszuständen (-1.3, -2.9, -3.9, -4.6 eV) der $\text{Ta } 4f$ -Region [133, 134]. Die absoluten Bindungsenergien können aufgrund der Bandverbiegung an der Oberfläche nicht mit den hier präsentierten Messungen verglichen werden.

Vergleich mit depositions-induzierten 2DEG an der Grenzfläche EuO_x/STO(001)

Die Bindungsenergieverschiebung durch den EuO_x-Film zeigt auf KTO(001) deutliche Unterschiede verglichen mit den bereits gezeigten Daten eines ähnlichen Films auf STO(001). Auf STO(001) fällt die Bindungsenergieverschiebung in allen Linien mit jeweils 250 meV für das thermisch induzierte 2DEG an der STO(001) und 200 meV für den Fall EuO_x/STO(001) ähnlich aus. Wie in Abbildung 6.8 aufgetragen ist diese Bindungsenergieverschiebung in der Ta 4*f*- (grün) und K 2*p*-Linie (schwarz) mit 100 meV im System EuO_x/KTO(001) deutlich geringer als auf STO(001). Dies ist ein Indiz für eine geringere Bandverbiegung an der Grenzfläche EuO_x/KTO(001), die sich auch in der geringeren Flächenladungsdichten $n_{e,2D}$ von 2.88×10^{14} (EuO_x/KTO(001)) verglichen mit $5.92 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (EuO_x/STO(001)) zeigt. Interessanterweise verschiebt die O 1*s*-Linie (rot) nur um ± 30 meV durch die Deposition und die Oxidation und kann daher im Rahmen der Ungenauigkeiten der XPS-Fitroutine als konstant angenommen werden.

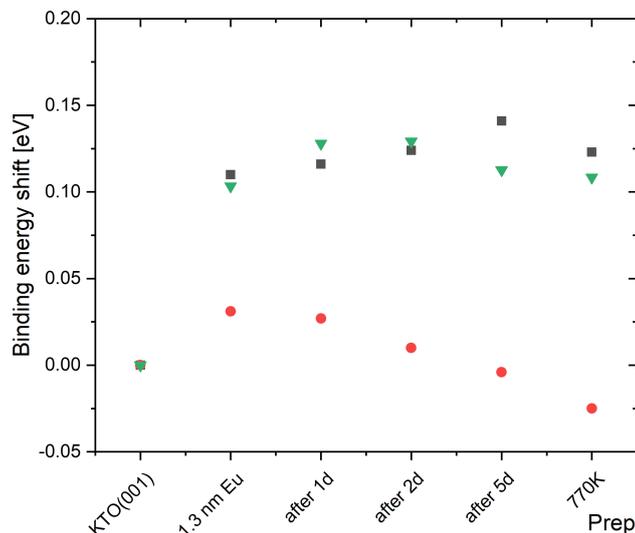


Abbildung 6.8.: Bindungsenergieverschiebungen der O 1*s*- (rot), K 2*p*-(schwarz), Ta 4*f*-Linien (grün) im XPS nach der Deposition von 1.3 nm metallischen Eu und der Reoxidation über 5 d im UHV.

6.3. Elektron-Phonon-Wechselwirkung auf KTO(001)

Analog der Betrachtungen auf STO(001), wird das 2DEG auf KTO(001) anhand der Elektron-Phonon-Kopplung modelliert. Hierfür wird der Dotierungsfall ($\gamma_0/\gamma_P = 1$, $\omega_P/\gamma_P = 10$) und der 2DEG-Fall ($\gamma_0/\gamma_P = 0.30$, $\omega_P/\gamma_P = 0.62$) näher betrachtet. Als Grundlage für die SPPs werden die Phononenparameter bei 300 K aus Tabelle E.4 genutzt.

Für den in Abbildung 6.9 aufgetragenen Dotierungsfall mit $\gamma_0/\gamma_P = 1$ und $\omega_P/\gamma_P = 10$, kann erneut gezeigt werden, dass sich der obere Verlustzweig (orange)

dem SPIP-Grenzfall aus Gleichung 5.13 (mit $\epsilon_\infty = 4.6$) von $\omega/\omega_P = 0.906$ annähert. Im Vergleich zu der Betrachtung des STO(001) sind in diesem Fall nicht alle erwartbaren Zweige auflösbar, da das SPP3 und SPP4 einen deutlichen Überlapp aufweisen und daher als ein verbreiteter Verlust auftreten.

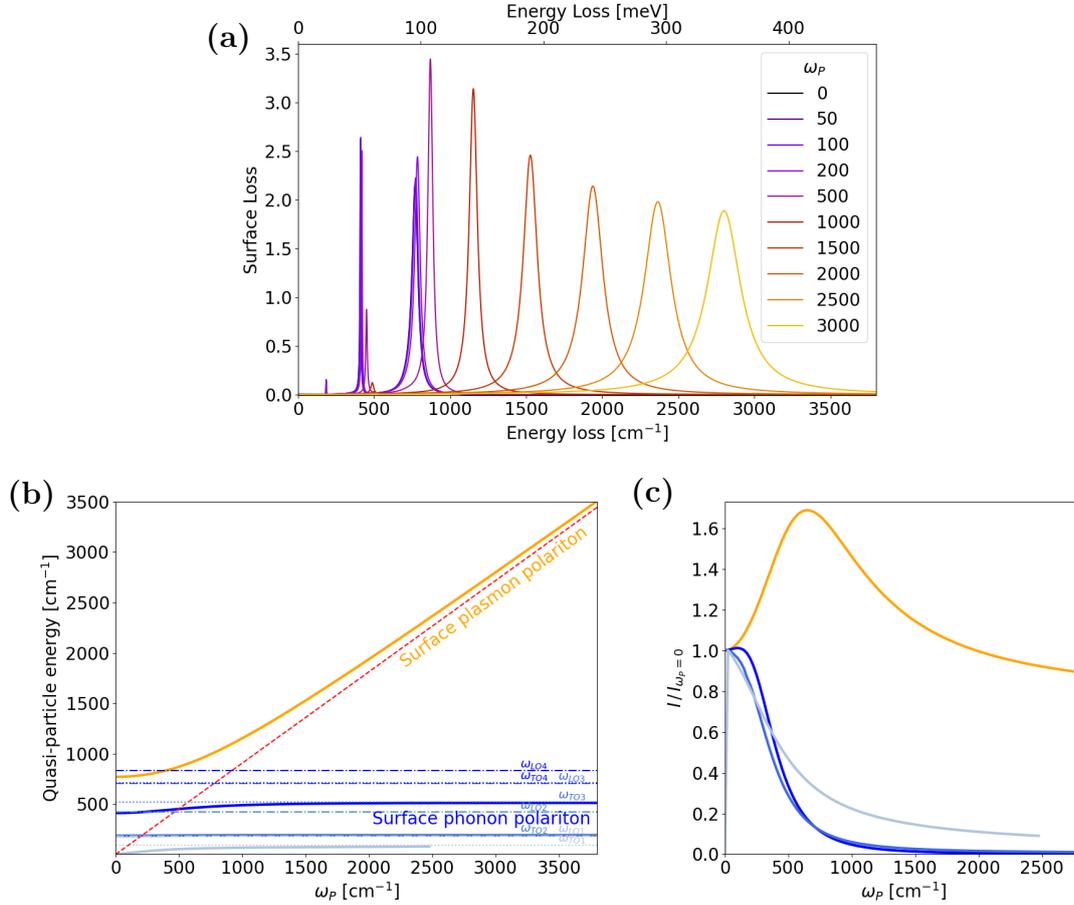


Abbildung 6.9.: Berechnete Kopplung der SPPs der KTO(001) mit Drude-Term in Abhängigkeit der Plasmafrequenz. Aufgetragen als ausgewählte Spektren der (a) SL sowie extrahierte (b) Wellenzahl mit Anstieg des SPIP (rot gestrichelt) und (c) Intensität der Verlustpeaks für den Fall $\gamma_0/\gamma_P = 1$, $\omega_P/\gamma_P = 10$.

Der untere Zweig (blaugrau), der bei niedrigen ω_P SPIP-Charakter aufweist, ist im Fall des 2DEGs auf KTO(001) gut zu erkennen und konvergiert ebenso wie die zwei mittleren Zweige (hellblau und blau) an die ω_{TO} des nächst höheren SPPs. Die Änderung der Intensitäten in (c) zeigen für den oberen Zweig zunächst eine Erhöhung, solange ein Überlapp des SPIP mit dem SPP besteht und einen deutlichen Abfall auf einen konstanten Wert bei höheren ω_P . Dieser Überlapp ist im Anhang in Abbildung D.10 (a) mit kleinerer ω_P -Schrittweite aufgetragen. Die unteren drei Zweige zeigen mit steigender ω_P einen vergleichbaren Abfall, wobei der untere Zweig für $\omega_P = 0$ keine Ausgangsintensität aufweist. Daher ist die gezeigte Intensität auf den ersten Wert bei 25 cm^{-1} normiert. Oberhalb von 2500 cm^{-1} ist die Verlustintensität des unteren Zweigs so gering, dass die Quasiteilchenenergie nicht mehr angegeben werden kann.

In Abbildung 6.10 ist die Elektron-Phonon-Kopplung im 2DEG-Fall mit $\gamma_0/\gamma_P = 0.30$, $\omega_P/\gamma_P = 0.62$ aufgetragen. Wie in (b) gezeigt, konvergieren die drei unteren

Zweige (graublau, hellblau und blau) erneut gegen die ω_{TO} des nächst höheren SPPs. Der obere Zweig (orange) konvergiert hingegen gegen den SPIP-Grenzfall nach Gleichung 5.13 von $\omega/\omega_{\text{P}} = 1.02$. In der normierten Intensität in (c) zeigen alle Zweige eine deutliche Abnahme. Da in diesem Fall kein scharfer SPIP-Verlust vorliegt, kommt es nicht zu der Intensitätserhöhung im bereits gezeigten Dotierungsfall. Dies ist in Abbildung D.10 (b) mit kleiner ω_{P} -Schrittweite aufgetragen.

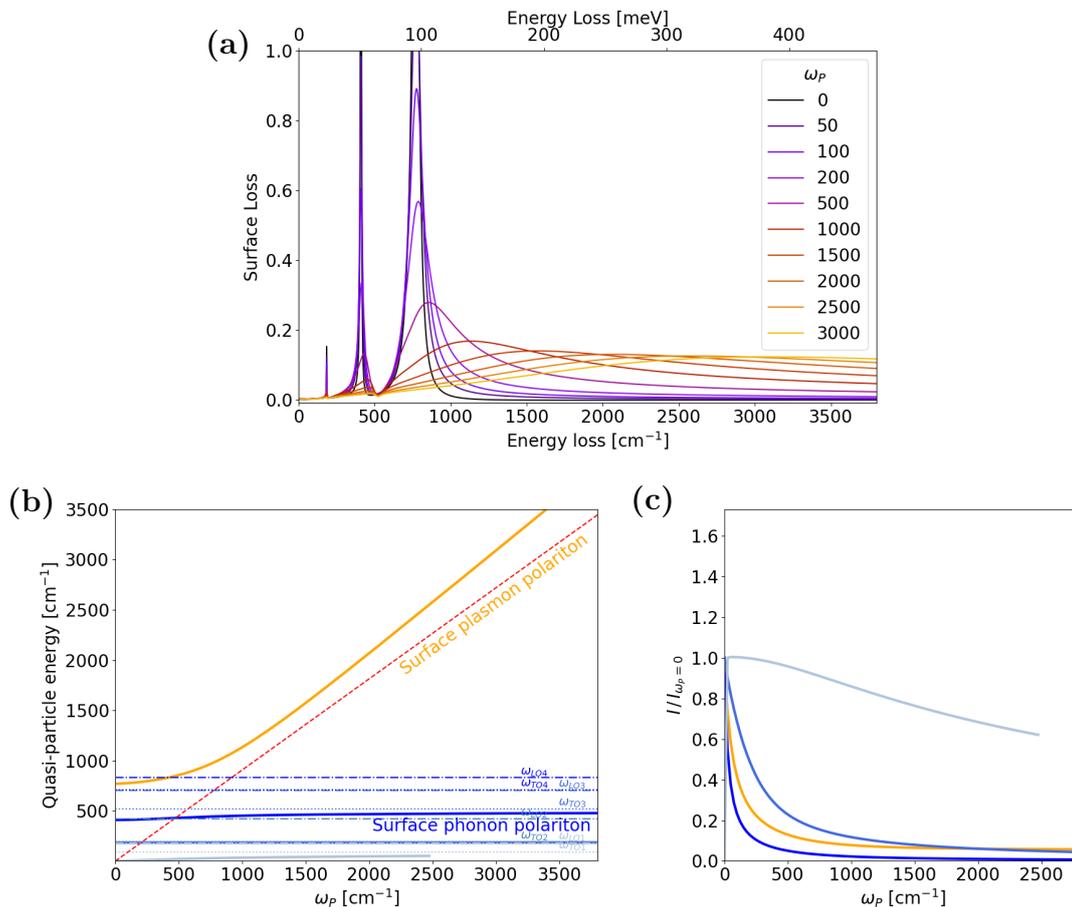


Abbildung 6.10.: Berechnete Kopplung der SPPs der KTO(001) mit Drude-Term in Abhängigkeit der Plasmafrequenz. Aufgetragen als ausgewählte Spektren der (a) SL sowie extrahierte (b) Wellenzahl mit Anstieg des SPIP (rot gestrichelt) und (c) Intensität der Verlustpeaks für den Fall $\gamma_0/\gamma_{\text{P}} = 0.30$, $\omega_{\text{P}}/\gamma_{\text{P}} = 0.62$.

Phononen dünner TiO_x -Filme

7

In dem letzten Jahren haben aperiodische Strukturen in der Oberflächenphysik der ultradünnen Filme zunehmend an Bedeutung gewonnen [135]. In 2013 wurde der erste zwölfzählige oxidische Quasikristall (engl. Oxide quasicrystal, OQC) in zweidimensionalen, Ba-Ti-O Schichten auf einer Pt(111) entdeckt [136]. Seit der Entdeckung ist die Bildung des OQC auf verschiedenen Substraten untersucht worden [137]. Oberflächenröntgenbeugungsuntersuchungen (engl. Surface x-ray diffraction, SXRD) bestätigen, dass sich oxidische Quasikristalle auf Basis einer Ti_2O_3 -Honigwabenstruktur (engl. Honeycomb, HC) durch das Aufdampfen von Erdalkalimetallen erzeugen lassen [138]. Zu diesem Bildungsprozess liefert die Schwingungsspektroskopie mittels HREELS Aussagen über die Modifikation der Bindungslängen und Koordination der Ti-Atome.

7.1. TiO_x -Strukturen auf Pt(111)

Ultradünne HC-Strukturen auf Oberflächen bilden bevorzugte Umgebungen für strukturierte Nanopartikel und spezielle Kristallstrukturen. Neben Graphen als ideales Modellsystem für eine Monolage einer HC-Struktur auf Basis eines Elements [139], wurden in den letzten Jahren auch solche mit zwei Elementen untersucht. Zu diesen zählen die Vanadium- (V_2O_3) [140], Mangan- (Mn_2O_3) [141] und Titanoxide (Ti_2O_3) [142]. In dem folgenden Kapiteln liegt der Fokus auf den Ti_2O_3 -Systemen.

Mit Rastertunnelmikroskopie (engl. Scanning tunneling microscopy, STM) wurde die lokale Atomanordnung und mit LEED die langreichweitige Ordnung dieses System auf hexagonal dicht gepackten Metalloberflächen (Pd(111), Rh(111), Pt(111)) bereits untersucht [142]. Verschiedene TiO_x -Phasen lassen sich nach der langreichweitigen Ordnung, der Ti-Flächendichte und dem O-Gehalt der Schichten kategorisieren. Eine Zusammenfassung dieser Kategorisierung zeigt Abbildung 7.1. Unterschieden wird zwischen der O-reichsten Konfiguration Rectangular (rect- TiO_2), der Honigwabenstruktur kagome (k- TiO_x) und der O-ärmsten Zigzag (z- TiO_x) Konfiguration.

Durch die sehr schmalen Phasenräume erfordert die Präparation solcher Systeme eine hohe Genauigkeit. Geringe Mengen an O_2 genügen, um eine Phasenkonversion durchzuführen oder eine Phase ungewollt zu überspringen. Die Umwandlungsprozesse sind im LEED nur schwer nachzuverfolgen, da der Übergang von der O-reichsten Rectangular-Phase in die O-ärmste Zigzag-Phase erfolgen kann, ohne dass im LEED deutliche Reflexe der Phase des HC-System beobachtbar sind. Im HREELS ist es möglich, kleine Veränderung an den Phononen zu detektieren, bevor diese im LEED als dominante Phase auftreten.

Zur Untersuchung der TiO_x -Phasen wird auf einem Pt(111)-Kristall 100 pm metallisches Ti (0.43 MLE) mittels MBE aufgedampft. Durch Variieren der Präparationschritte, dem Abgleich mit bekannten LEED-Strukturen (siehe Abbildung 7.2) und

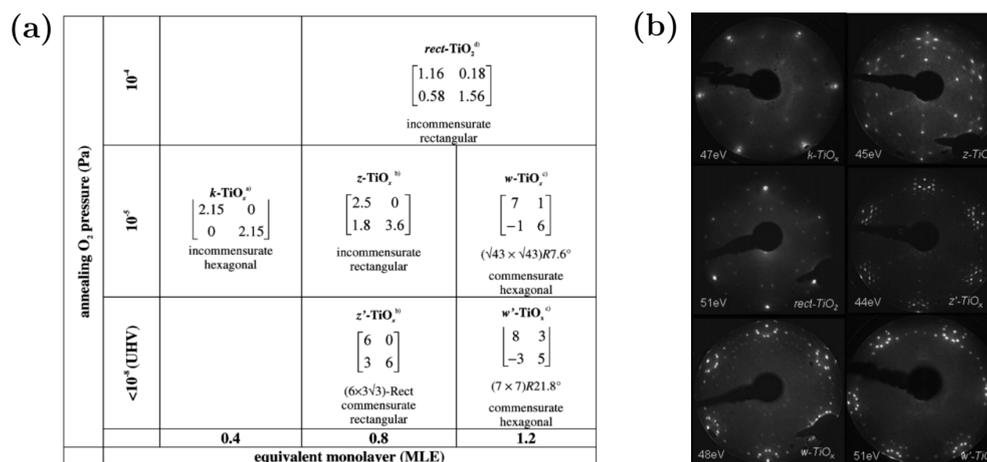


Abbildung 7.1.: Kategorisierung verschiedener Ti_2O_3 -Strukturen: Kagome/Honeycomb (k), Zigzag (z), Wagenrad (w) und Rectangular (rect) nach Sedona [142] aufgestellt (a) in Tabellenform mit (b) LEED-Untersuchungen.

den Oxidationszuständen im XPS, erfolgt die Zuordnung der HREELS-Spektren. Diese sind in Abbildung 7.3 aufgetragen. Die Zigzag-Struktur (links in Abbildung 7.2) zeichnet sich im LEED durch eine Gruppierung von fünf Spots um die Substratreflexe aus. Diese entstehen durch die Rotation einer drei-domänigen rechteckigen Einheitszelle mit $690 \times 870 \text{ pm}^2$. Durch die mannigfaltigen Winkelmöglichkeiten in dieser Struktur erscheinen die Reflexe stark verbreitert auf dem gleichen Radius. Die HC-Struktur (mittig in Abbildung 7.2) lässt sich auf Au(111) als (2×2) -Überstruktur beschreiben [143]. Durch die unterschiedlichen Gitterkonstanten der Unterlage treten die HC-Überstrukturreflexe auf Pt(111) neben

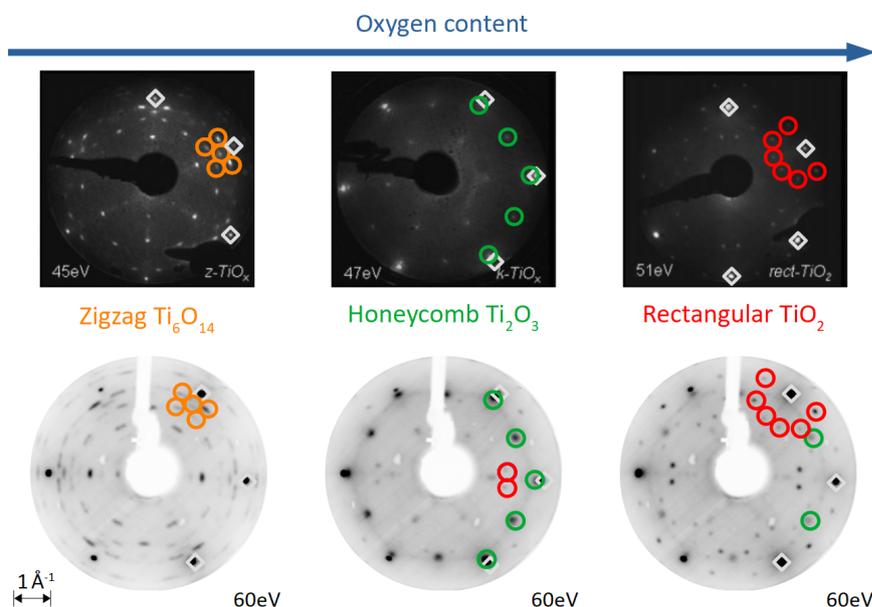


Abbildung 7.2.: LEED-Untersuchungen der Ti_2O_3 -Phasen auf (untere Reihe) Pt(111) mit den (obere Reihe) Daten von Sedona et al. [142], aufgetragen nach dem O-Anteil im Film mit markierten Substratreflexen (graue Rauten) und Reflexen der TiO_x -Schicht (farbige Kreise).

den Substrat-Reflexen auf. In der gezeigten LEED-Untersuchung des HC (grün) sind zusätzlich Reflexe der Rectangular-Struktur (rot) erkennbar und markiert. Das LEED-Bild der Rectangular-Struktur (links in Abbildung 7.2) lässt sich über eine Superposition von um 15° gedrehten rechteckigen Einheitszellen erklären. In Abbildung 7.2 (c) ist erneut eine Mischphase aus der Rectangular-Struktur und der des HC dargestellt.

Es zeigt sich, dass jedes HREELS-Spektrum der Ti₂O₃-Filme als eine Superposition aus den drei Phasen (Rectangular, HC, Zigzag) beschreiben werden kann. Die O-arme Zigzag-Struktur (gelb, orange in Abbildung 7.3) zeigt drei charakteristische Moden bei 105, 365 und 497 cm⁻¹. Da die Zigzag-Struktur aus einer Mischung von drei- und vierfach koordinierten Ti-Atomen besteht, fällt hierbei die Modenanzahl dementsprechend höher aus.

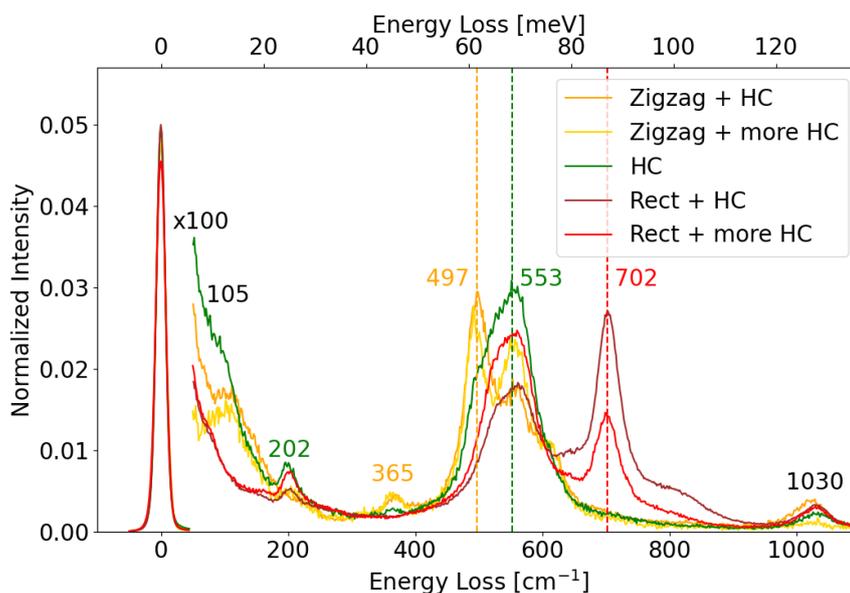


Abbildung 7.3.: HREELS-Spektren der TiO_x-Filme mit Zuordnung über die LEED-Untersuchungen aus Abbildung 7.2, (gelb) Zigzag-verwandte Strukturen, (grün) HC und (rot) Rectangular-verwandte Mischphasen.

Die HC-Struktur (grün in Abbildung 7.3) zeigt eine schwache Mode bei 202 und eine stark verbreiterte um 535 cm⁻¹. Letztere kann nur durch eine Kombination aus zwei nahe beieinander liegenden Moden bei 525 und 553 cm⁻¹ erklärt werden. Der geringen Unterschiede der beiden Moden in Frequenz und Breite ist auf eine zweite Phase mit unterschiedlicher Koordination der Ti-Atome zurück zu führen. Obwohl die Reflexe der Zigzag-Struktur im LEED (mittig in Abbildung 7.2) nicht erkennbar sind, könnte es sich hierbei ebenso um flächenmäßig kleine Zigzag-Flächen zusätzlich zum HC handeln. Die XPS-Daten der Mischphase zeigen einen deutlichen Ti⁴⁺-Anteil, der die Vermutung nahe legt, dass sich neben dem HC amorphe Inseln gebildet haben, die im LEED nicht zu erkennen sind. Während im idealen HC nur dreifach-koordinierte Ti-Atome auftreten, können durch geringfügig erhöhte O-Mengen (≤ 0.5 L) oder Inselwachstum bereits vierfach-koordinierte Ti-Atome auftreten. Ein Beispiel für ein vollständig planares (mit Ba dekoriertes) HC ohne zusätzliche Inselbildung wird im folgenden Kapitel in Abbildung 7.6 gezeigt. Im

Vergleich zum undekorierten HC aus Abbildung 7.3, zeigt das dekorierte HC eine deutlich geringere FWHM.

Die Rectangular-Phase weist eine scharfe Mode bei 702 cm^{-1} auf. Die asymmetrische stark verbreiterte Linie um 800 cm^{-1} ist den TiO-Inseln zuzuordnen. Während der Ausbildung der Rectangular Phase verliert der Verlustpeak bei 105 cm^{-1} seine komplette Intensität.

Die zusätzliche Mode bei $1\,030\text{ cm}^{-1}$ lässt sich der Streckschwingung einer Titanyl-Gruppe ($\text{T}=\text{O}$) zuordnen. Die Zuordnung ist plausibel, da in Experimenten mit V_2O_3 eine vergleichbare Mode bei $1\,040\text{ cm}^{-1}$ gefunden wurde [144] und Streckschwingungen in TiO_2 -Volumenkristallen ($\omega_{\text{m}} \text{ BPP} < \omega_{\text{SPP}}$) die $\text{T}=\text{O}$ bei 950 cm^{-1} zeigen [145]. In der Zuordnung der Verlustpeaks lassen sich Gemeinsamkeiten zwischen den einzelnen Phasen ablesen, die auf die Schwingungseigenschaften der Systeme hindeuten. So zeigen vor allem die Zigzag- und HC-Phase Verlustpeaks zwischen 490 und 535 cm^{-1} , die sich auf eine Ti-O-Streckschwingung mit dreifach koordinierten Ti-Atomen zurückführen lässt. Ähnliche Verluste finden sich im V_2O_3 um 624 cm^{-1} [140]. Des Weiteren zeigen die Zigzag- und HC-Phase einen Verlust bei 105 cm^{-1} der nicht zusammen mit dem Verlust der Rectangular-Phase bei 702 cm^{-1} auftritt. Somit kann es sich hierbei nur um eine Schwingung mit vorwiegend Biegeschwingscharakter aus der Ebene heraus handeln, die durch eine dichtere Packung und zweite Lage der Rectangular-Struktur in eine Schwingung mit vorwiegend Streckschwingscharakter in der Ebene überführt wird. Diese Überlegungen sind in Abbildung 7.4 anhand einer Skizze der Atompositionen verdeutlicht.

Die identifizierten Moden erlauben einen Fingerabdruck der einzelnen Systeme abzuleiten, der in den kommenden Kapiteln als Hilfe zur Identifikation des Strukturmodells dienen kann.

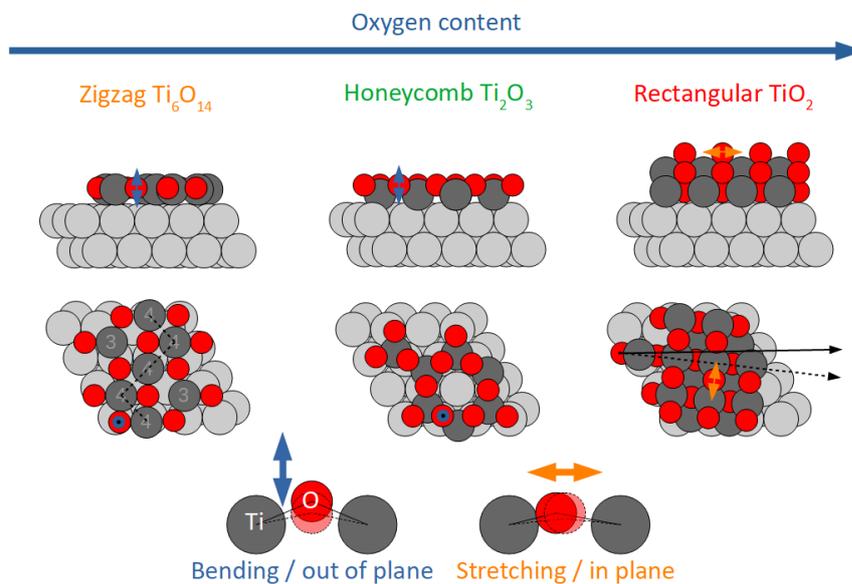


Abbildung 7.4.: Modell der Atompositionen der TiO_x -Phasen und deren vorherrschenden Schwingungscharakter der Ti-O-Phononenmoden.

7.2. Umwandlung einer TiO_x -Struktur in einen OQC

Die Bildung des OQC auf Basis eines TiO_x -Netzwerk wird im folgenden Kapitel schwingungsspektroskopisch untersucht. Hierfür wird auf ein bereits präparierte Ti_2O_3 -HC eine geringe Menge von 160 pm (0.8 Ba-Atome/HC-Ring) metallisches Barium (Ba) aufgebracht. Die Präparationsschritte vom HC zum OQC sind zusammen mit den LEED-Messungen in Abbildung 7.5 aufgetragen. In Abbildung 7.6 sind die korrespondierenden HREELS-Spektren dargestellt.

Nach dem Aufdampfen des Ba, verschlechtert sich die Ordnung des Systems deutlich, da die Ba-Atome nach der Deposition als amorpher Film vorliegen. Dies ist an der Zunahme des diffusen Untergrund im LEED und an der Abnahme der Zählrate im elastische Peak des HREELS zu erkennen. Nach dem UHV-Heizen bei 670 K sind im LEED erneut sechszähliger Reflexe des HC erkennbar. Durch Heizen bei 920 K in O_2 -Atmosphäre und erneuten UHV-Heizen bei 1 120 K kann die Schicht in den OQC mit charakteristischem LEED-Muster überführt werden.

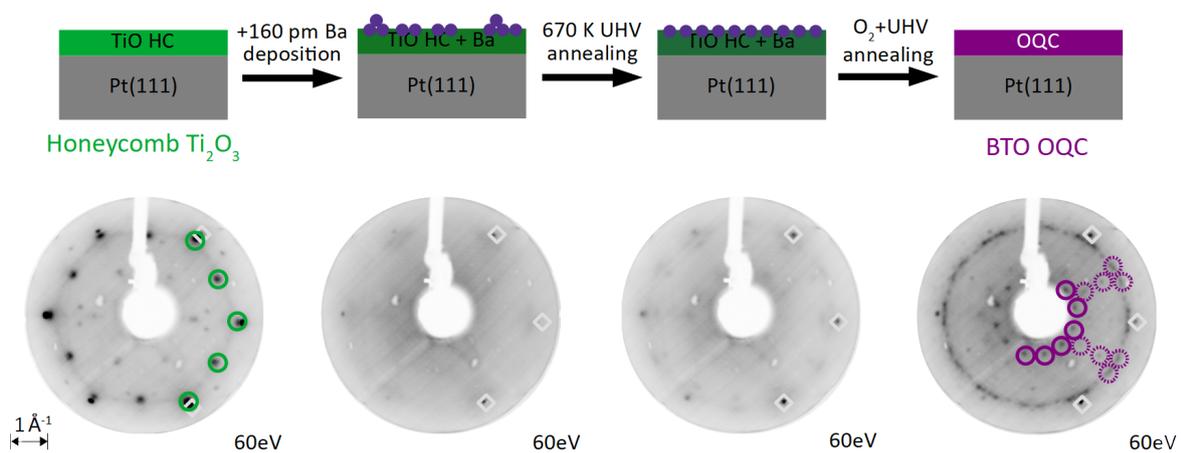


Abbildung 7.5.: LEED-Untersuchungen und schematische Darstellung der Bildung des OQCs beginnend mit dem (grün) Ti_2O_3 -HC und endend mit dem (purpur) zwölfzähligen LEED-Bild des OQC.

Das HREELS-Spektrum weist nach der Deposition bei 209 und 611 cm^{-1} zwei sehr breite Moden auf, von denen die höherfrequente auch nach einem 670 K Heizschritt erhalten bleibt. Mit diesem Heizschritt bildet sich eine sehr scharfe und intensive Mode bei 69 cm^{-1} aus. Diese kann dem schwingenden Ba-Atom in einem Ti-Ring zugeordnet werden. Die niedrige Frequenz der Mode stützt diese Zuordnung, da bei einem schwach gebundenen und schweren Atom, die Schwingungsfrequenz deutlich unter denen des stark gebundenen Ti-O-Netzwerks erwartbar ist.

Bemerkenswert ist, dass die Mode bei 69 cm^{-1} nicht direkt nach dem Aufdampfen des Ba scharf ausgeprägt ist. Dies deutet daraufhin, dass die Ba-Atome nach der Deposition nicht gleichmäßig auf die Ringe des HC verteilt vorliegen. Erst mit dem Heizschritt bei 670 K und der damit verbundenen Mobilität der Ba-Atome

stellt sich diese Ordnung ein. Diese Erkenntnis konnte bisher mit keiner anderen Methode in solch überzeugender Weise aufgenommen werden.

Diese Messreihe zeigt zudem eine Verschiebung der HC-Mode von 553 auf 611 nach der Deposition und auf 583 cm^{-1} für den OQC. Diese Erhöhung der Schwingungsfrequenz ist auf das Aufweiten der Ti-O-Ringe zurück zu führen. Bei diesem Prozess sinkt das Ba-Atom im HC-Ring leicht ein und dehnt somit die Ti-O-Bindungslängen. Im OQC liegen deutlich größere Ti-O-Ringe vor, wodurch sich die Verringerung der Ringspannung erklären lässt.

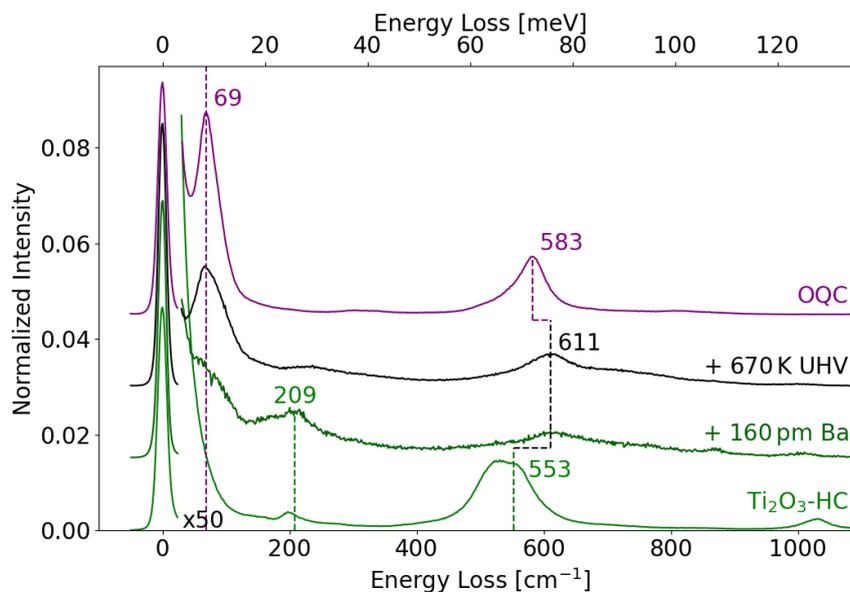


Abbildung 7.6.: HREELS-Spektren der Bildung des OQC beginnend mit dem (grün) $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-HC}$, (dunkelgrün) nach der Deposition von 160 pm Ba , nach dem anschließenden (schwarz) 670 K UHV -Heizschritt und nach der (purpur) vollständigen Konversion in einen OQC.

Zusammenfassung 8

In dieser Arbeit wird die Elektron-Phonon-Kopplung unter Veränderung der elektronischen Struktur an Perowskit-Oberflächen untersucht. Es wird gezeigt, dass sich durch die Kopplung der dipol-aktiven Phononen im Volumen an eine elektromagnetische Welle ein Oberflächen-Phonon-Polariton (engl. Surface phonon-polariton, SPP) ausbildet. Das SPP koppelt mit einem, durch die Elektronen eines 2DEGs hervorgerufenen, Oberflächen-Plasmon-Polariton (engl. Surface plasmon-polariton, SPIP) zu einem neuen Quasiteilchen. Dieses zeigt ein charakteristisches Frequenzverhalten, das maßgeblich von den Parametern der elektronischen Struktur und Phononen abhängt. Hierfür werden die dipolaktiven SPPs mit HREELS gemessen, die in Anwesenheit eines 2DEGs an der Oberfläche eine deutliche asymmetrische Dämpfung der Oberflächenphononenmoden zeigen. Die Modellierung der HREELS-Spektren erfolgt anhand der komplexen dielektrischen Funktion über die Kurosawa-Form (Phononen) mit Drude-Anteil (2DEG), einer dünnen Schicht mit erhöhter Ladungsträgerdichte auf einem Volumenkristall. Hierbei kann gezeigt werden, dass das klassische Drude-Modell mit Plasmafrequenz ω_P und Plasmadämpfung γ_P nicht genügt und für eine exakte Beschreibung eine zusätzliche Dämpfung $\gamma_0 \neq \gamma_P$ eingeführt werden muss. Mithilfe dieses Zusatzes kann die asymmetrische Dämpfung der Phononen mit 2DEG quantifiziert werden. Ebenso ermöglicht es diese Beschreibung, die 2DEGs nach ihrer Asymmetrie γ_0/γ_P , Dämpfungsverhältnis ω_P/γ_P und Ladungsträgerdichte $n_e \sim \omega_P^2$ zu klassifizieren.

Anhand verschieden präparierter 2DEGs durch UHV-Heizen, Elektronenstrahl-Beschuss und Deposition von O-reaktiven Materialien, wird gezeigt, dass die Beschreibung für alle 2DEGs einer zusätzlichen Dämpfung im Drude-Term bedarf. XPS-Untersuchungen belegen, dass die Ladungsträgerdichte eines 2DEGs sowohl mit der Bandverbiegung als auch mit der Bildung von Sauerstoffleerstellen an der Ober-/Grenzfläche einhergeht. Anhand der Deposition von 1.3 nm Eu auf STO(001), KTO(001) und KTO(111) wird gezeigt, dass sowohl Asymmetrie als auch Dämpfungsverhältnis der 2DEGs nah beieinander liegen. Zudem bilden sich auf KTO(001) und KTO(111) identisch gedämpfte Phononenmoden, im Anschluss an die Deposition, aus.

Das thermisch induzierte 2DEG auf STO(001) nach Tempern bei 970 K im UHV zeigt einen reversiblen Schaltprozess. Hierbei lässt sich der 2DEG-Zustand mittels 610 K Heizen im UHV ein- und in O₂-Atmosphäre reversibel ausschalten. Dies ermöglicht es, über gezielte O₂-Adsorption den 2DEG-Zustand mit unterschiedlichen Ladungsträgerdichten schrittweise zu untersuchen und die Adsorption an der Oberfläche von der Diffusion ins Volumen zu unterscheiden.

Die Modellierung der 2DEGs erfolgt anhand der dielektrischen Funktion einer Schicht mit zusätzlichen Ladungsträgern (Phononen + Drude-Anteil) auf einem Volumenkristall (nur Phononen). Als Grundlage für die Modellierung des Schichtsystems werden in dieser Arbeit die Phononenparameter der SPPs auf STO(001),

KTO(001) und KTO(111) bestimmt. Über den Isotopenaustausch mit ^{18}O können die Phononen den dielektrischen Eigenmoden der Einheitszelle zugeordnet werden.

Auf Basis der deutlich unterschiedlichen Positionen der Phononenmoden der TiO_x -Mischphasen auf Pt(111), lassen sich die Spektren als eine Superposition der drei prominenten Phasen: Zigzag (Ti_6O_{14}), Honeycomb (Ti_2O_3) und Rectangular (TiO_2) interpretieren. Die deutlich höhere Schwingungsfrequenz der Ti-O-Schwingung im Rectangular verglichen mit Zigzag und Honeycomb lässt sich durch einen erhöhten Streckenschwingscharakter aufgrund der Doppellage erklären.

Es wird aufgezeigt, dass die Mode bei 69 cm^{-1} nicht wie bisher angenommen charakteristisch für den oxidischen Quasikristall ist, sondern auf die Schwingung der Ba-Atome in den Ti-O-Ringen zurück zu führen ist. Die Ti-O-Schwingungsmode der Honeycomb-Struktur bei 553 zeigt eine deutliche Erhöhung auf 611 nach der Deposition und einen leichten Rückgang auf 583 cm^{-1} im Quasikristall. Dies deutet auf eine erhöhte Ringspannung der Ti-O-Ringe nach der Deposition hin, die durch die Erhöhung der Ringgröße im Quasikristall erneut abnimmt.

Appendix

A. Weitere Datensätze

Schaltprozess des thermisch-induzierten 2DEGs auf STO(001)

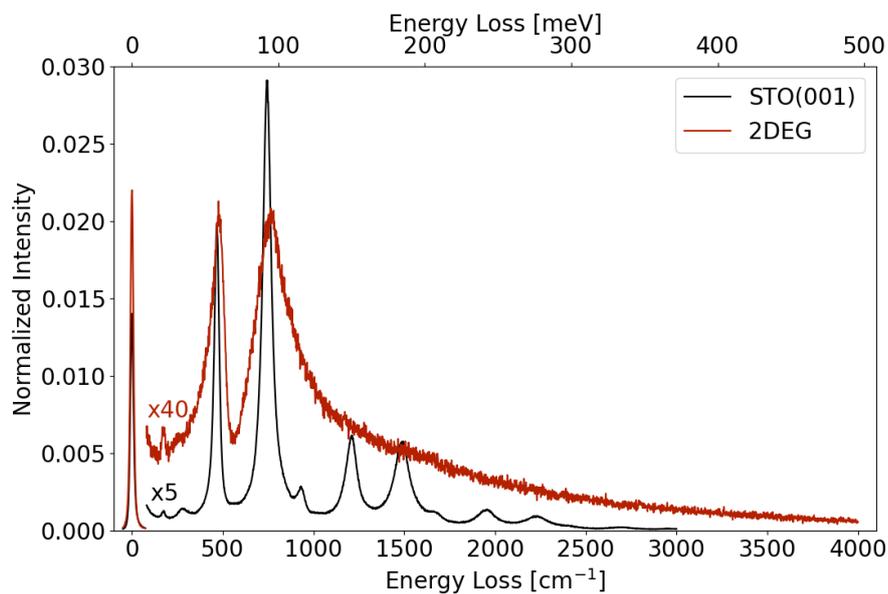


Abbildung A.1.: Weiterer Wellenzahlbereich der HREELS-Spektren einer STO(001) (schwarz) mit einem thermisch-induzierten 2DEGs (orange) an der Oberfläche.

2DEG auf KTO(001) und KTO(111) nach Eu-Deposition

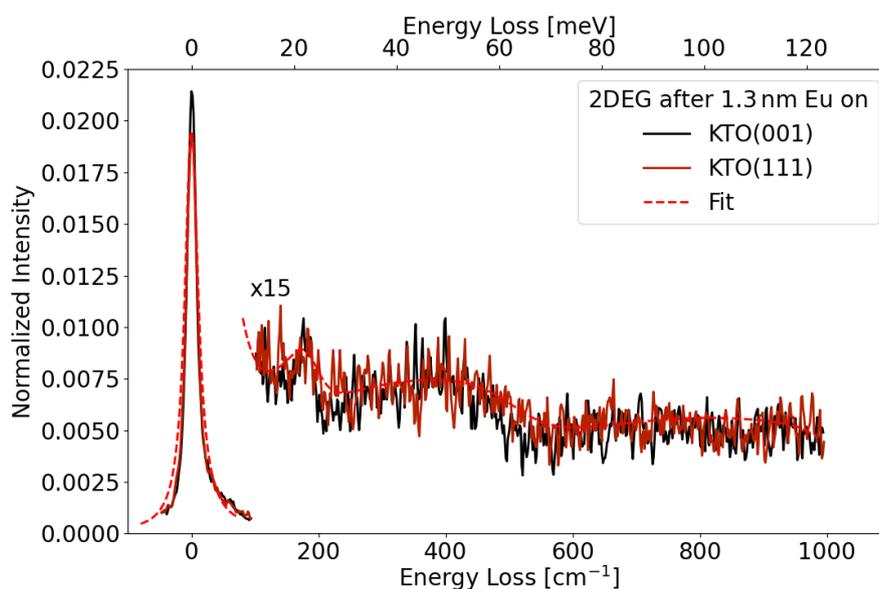


Abbildung A.2.: HREELS-Spektren nach Deposition von 1.3 nm metallischen Eu auf KTO(001) (schwarz) und KTO(111) (orange) sowie die Modellierung in rot gestrichelt.

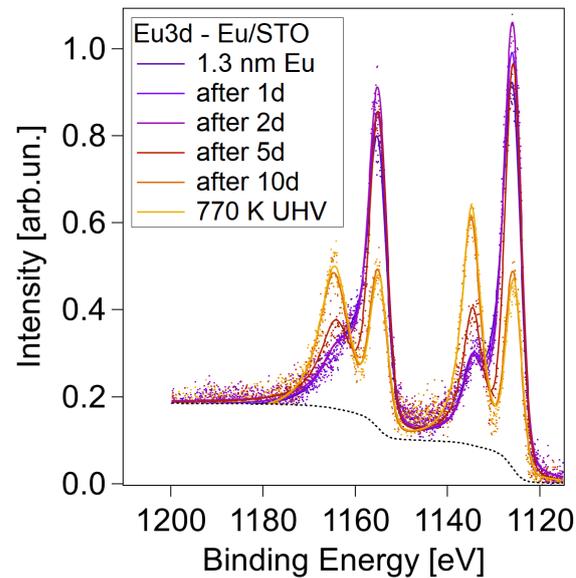
Eu 3*d*-Linie von EuO_x auf STO(001) und KTO(001)

Abbildung A.3.: XPS-Spektren der Eu 3*d*-Linie nach Deposition von 1.3 nm metallischem Eu auf STO(001). Es sind jeweils die Datenpunkte und gefittete Kurvenform in gleicher Farbe, sowie gestrichelt ein beispielhafter Shirleyuntergrund für das erste Spektrum aufgetragen.

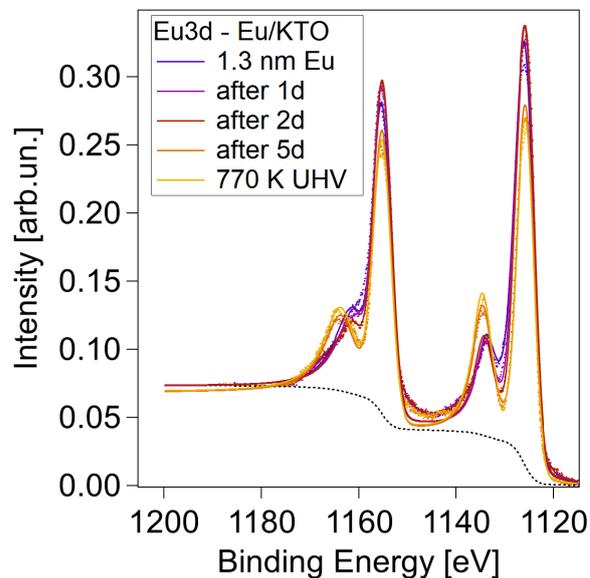


Abbildung A.4.: XPS-Spektren der Eu 3*d*-Linie nach Deposition von 1.3 nm metallischem Eu auf KTO(001). Es sind jeweils die Datenpunkte und gefittete Kurvenform in gleicher Farbe, sowie gestrichelt ein beispielhafter Shirleyuntergrund für das erste Spektrum aufgetragen.

B. Komposition Phononen und Drudeanteil

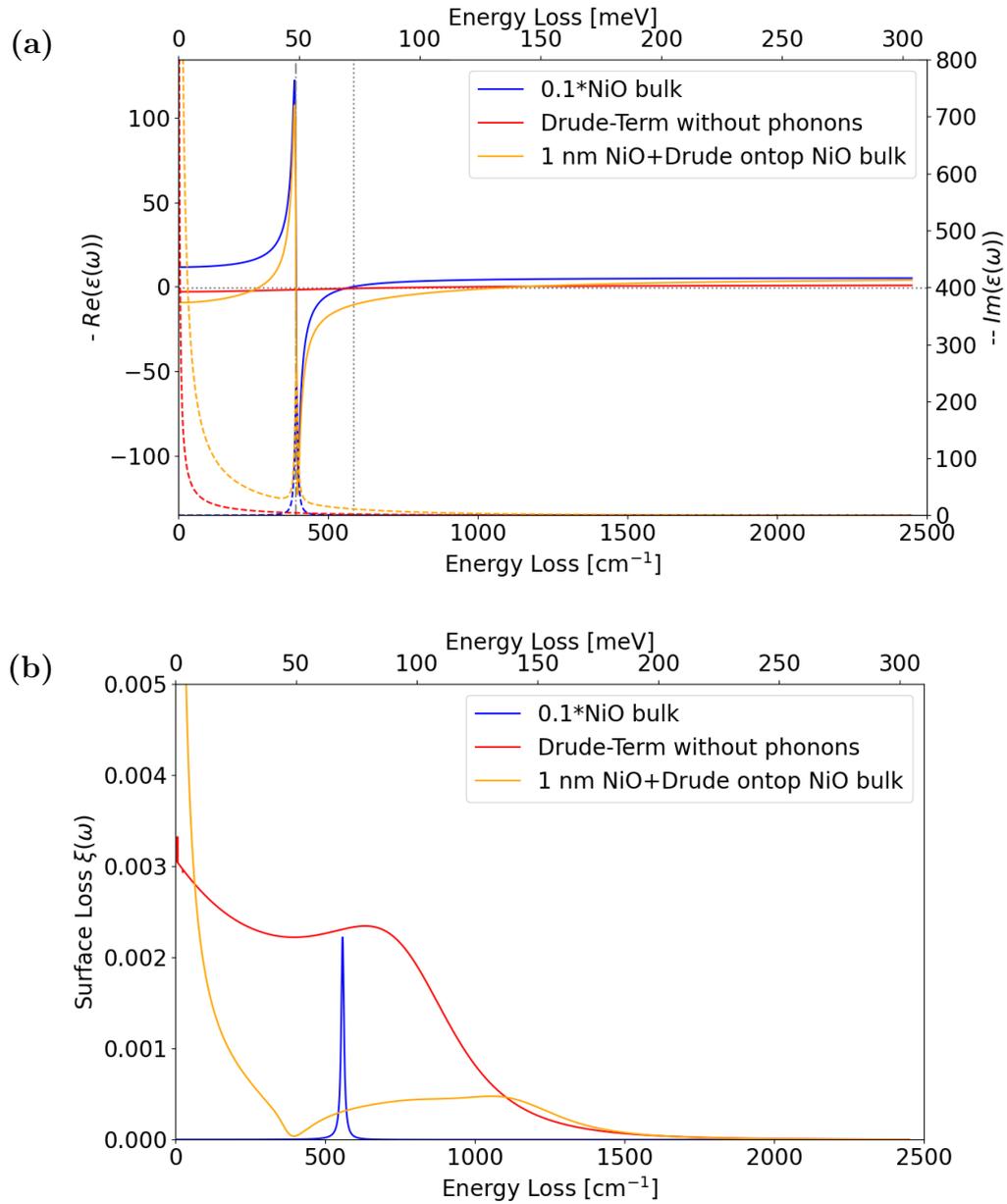


Abbildung B.1.: (a) Dielektrische Funktion und (b) Oberflächenverlustfunktion eines NiO-Volumenkristalls (blau), eines stark gedämpften Drude-Terms (rot) und eines NiO-Volumenkristalls mit einer 1 nm dicken NiO-Schicht mit zusätzlichen Ladungsträger (orange).

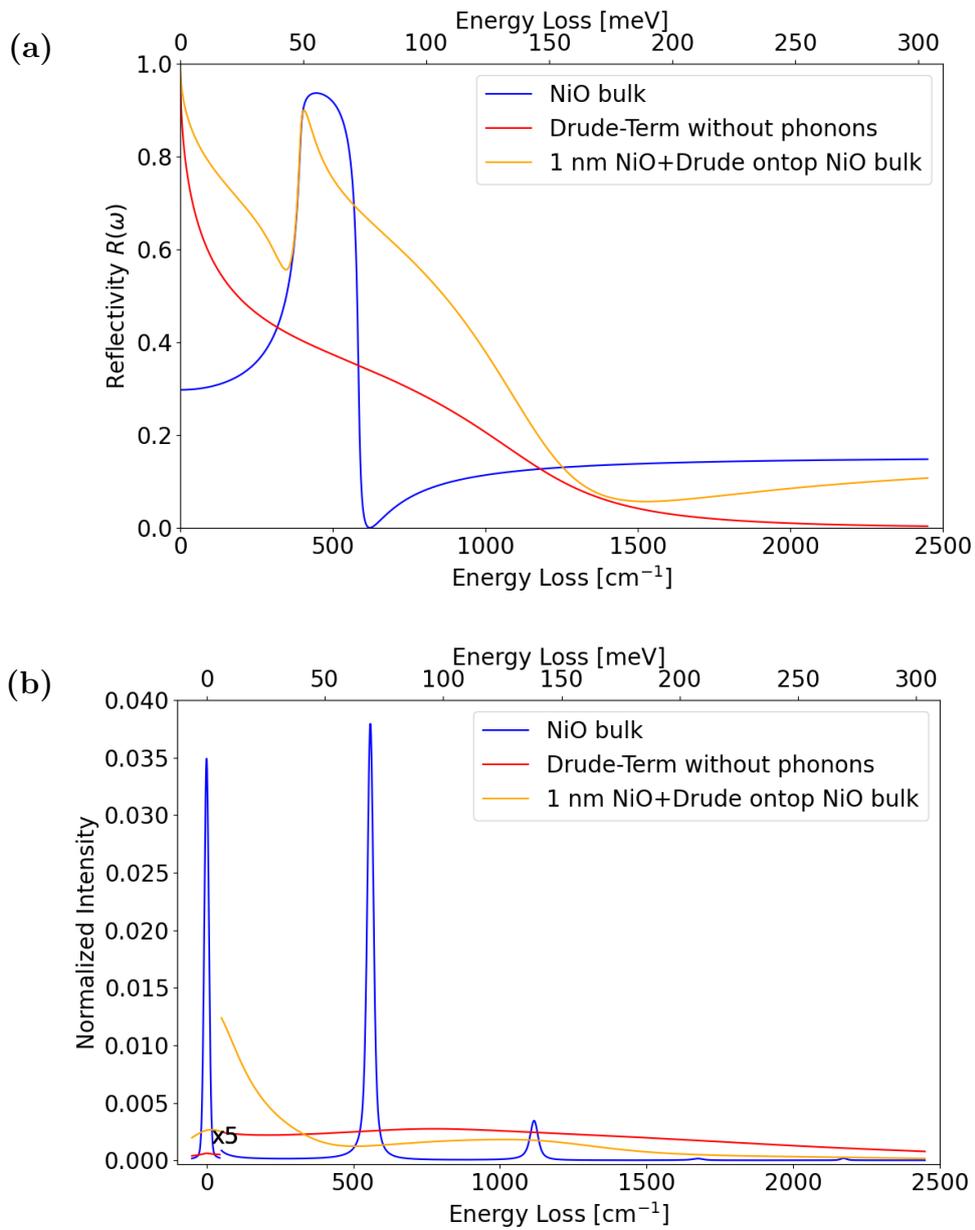


Abbildung B.2.: (a) Reflektivität und (b) HREELS-Spektrum eines NiO-Volumenkristalls (blau), eines stark gedämpften Drude-Terms (rot) und eines NiO-Volumenkristalls mit einer 1 nm dicken NiO-Schicht mit zusätzlichen Ladungsträger (orange).

C. Drude-Term-Phasenraum, weitere Ausschnitte

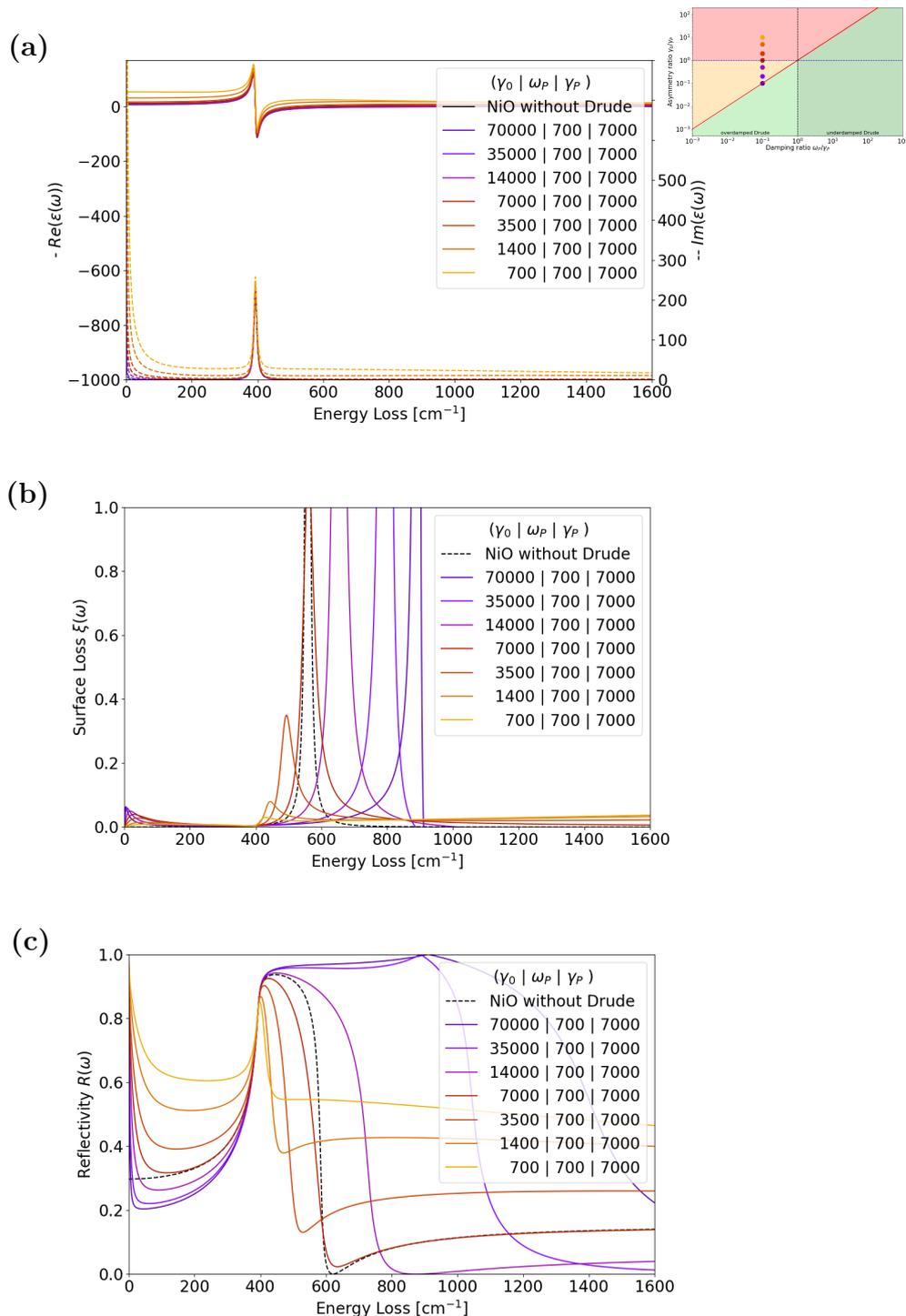


Abbildung C.1.: Variation der Asymmetrie γ_0/γ_p bei fester Dämpfungsrelation $\omega_p/\gamma_p = 0.1$ und $\omega_p = 700 \text{ cm}^{-1}$ eines NiO-Oszillators mit Drude-Anteil. Die Lage im Phasenraum ist rechts oben gezeigt. Aufgetragen sind (a) die dielektrische Funktion mit Realteil als durchgezogene und Imaginärteil als gestrichelte Linien, (b) die SL und (c) die Reflektivität sowie in (b) und (c) als Referenz die Spektren des NiO-Kristalls ohne Drude-Term.

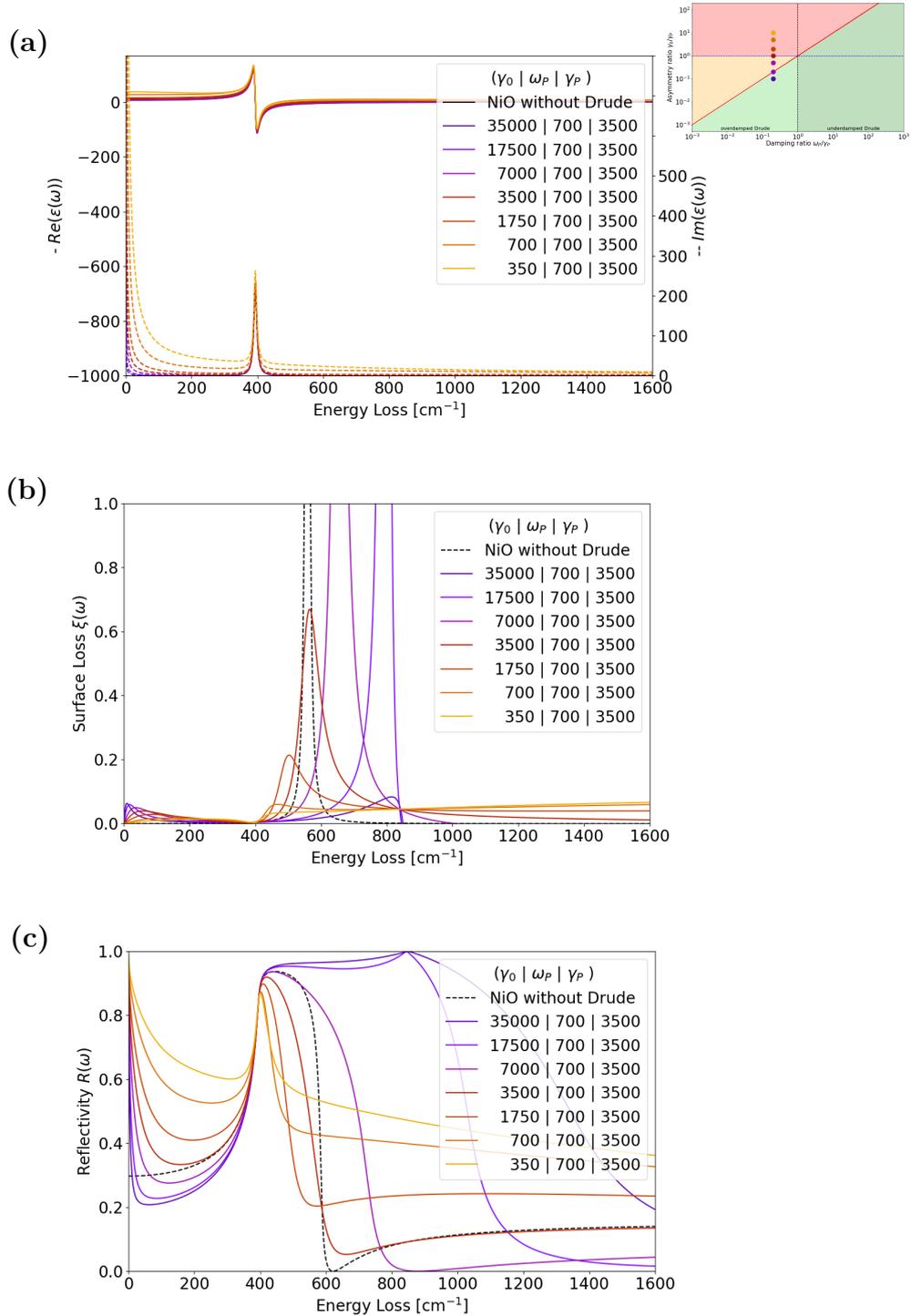


Abbildung C.2.: Variation der Asymmetrie γ_0/γ_p bei fester Dämpfungsrelation $\omega_p/\gamma_p = 0.2$ und $\omega_p = 700 \text{ cm}^{-1}$ eines NiO-Oszillators mit Drude-Anteil. Die Lage im Phasenraum ist rechts oben gezeigt. Aufgetragen sind (a) die dielektrische Funktion mit Realteil als durchgezogene und Imaginärteil als gestrichelte Linien, (b) die SL und (c) die Reflektivität sowie in (b) und (c) als Referenz die Spektren des NiO-Kristalls ohne Drude-Term.

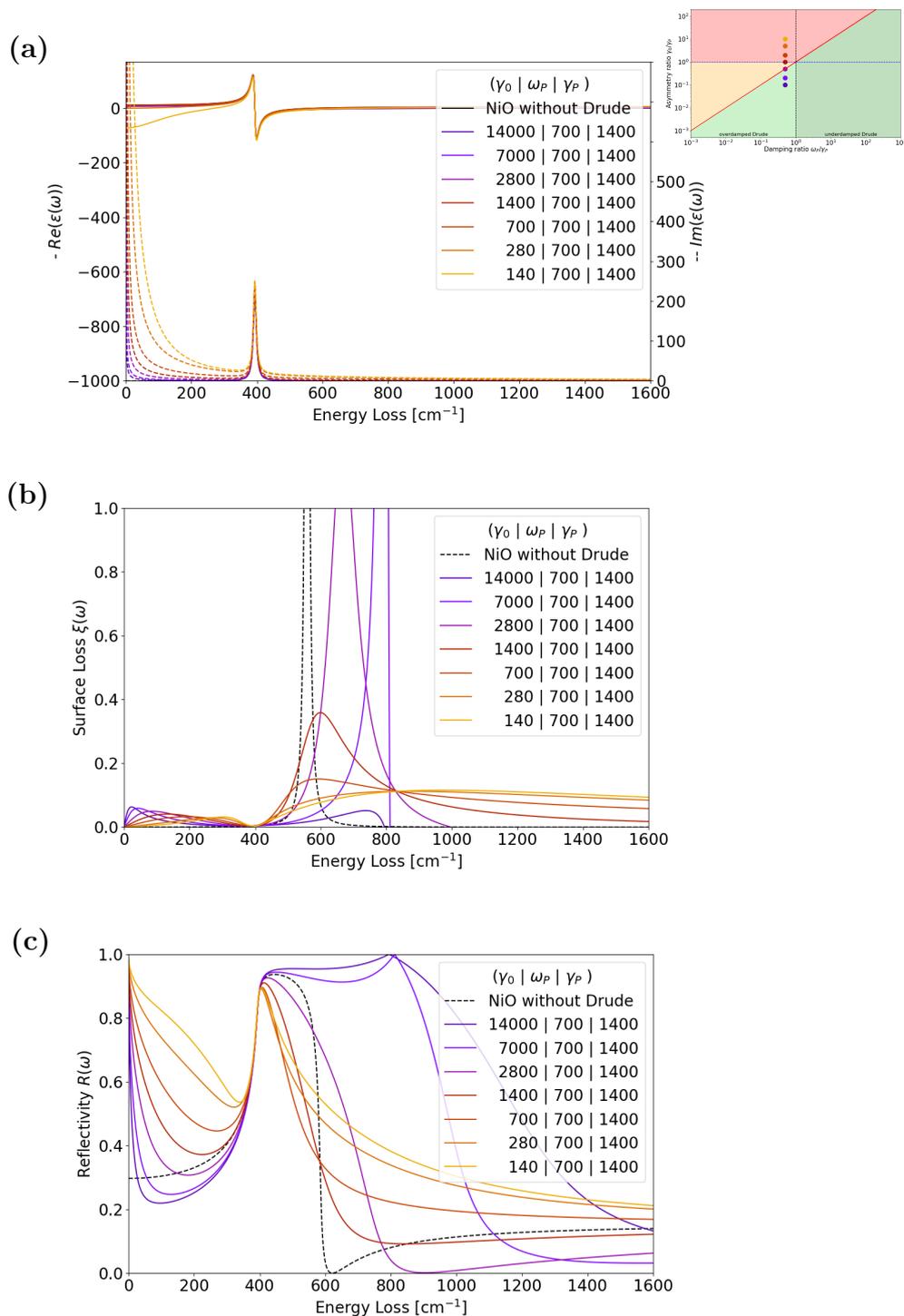


Abbildung C.3.: Variation der Asymmetrie γ_0/γ_P bei fester Dämpfungsrelation $\omega_P/\gamma_P = 0.5$ und $\omega_P = 700 \text{ cm}^{-1}$ eines NiO-Oszillators mit Drude-Anteil. Die Lage im Phasenraum ist rechts oben gezeigt. Aufgetragen sind (a) die dielektrische Funktion mit Realteil als durchgezogene und Imaginärteil als gestrichelte Linien, (b) die SL und (c) die Reflektivität sowie in (b) und (c) als Referenz die Spektren des NiO-Kristalls ohne Drude-Term.

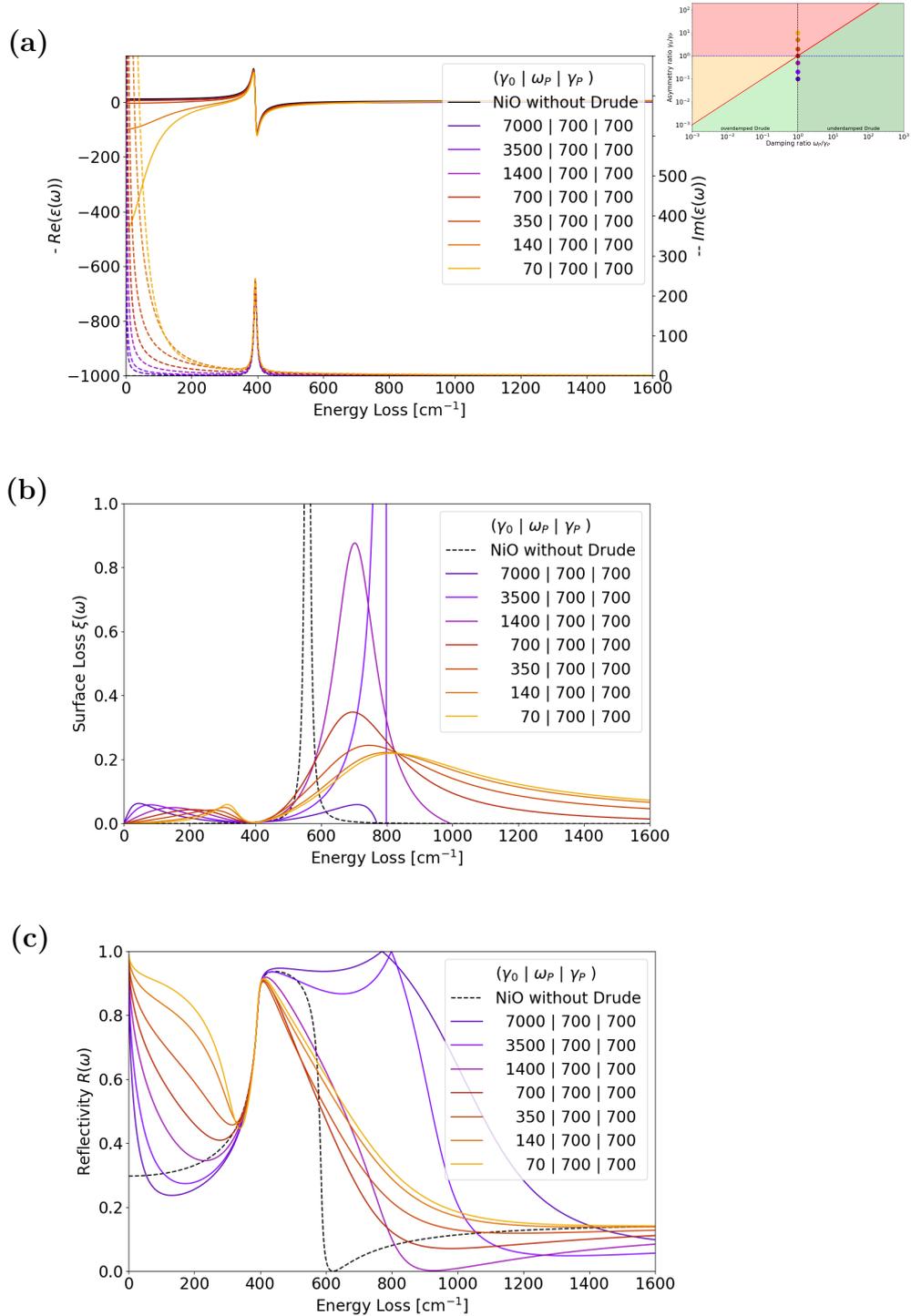


Abbildung C.4.: Variation der Asymmetrie γ_0/γ_p bei fester Dämpfungsrelation $\omega_p/\gamma_p = 1$ und $\omega_p = 700 \text{ cm}^{-1}$ eines NiO-Oszillators mit Drude-Anteil. Die Lage im Phasenraum ist rechts oben gezeigt. Aufgetragen sind (a) die dielektrische Funktion mit Realteil als durchgezogene und Imaginärteil als gestrichelte Linien, (b) die SL und (c) die Reflektivität sowie in (b) und (c) als Referenz die Spektren des NiO-Kristalls ohne Drude-Term.

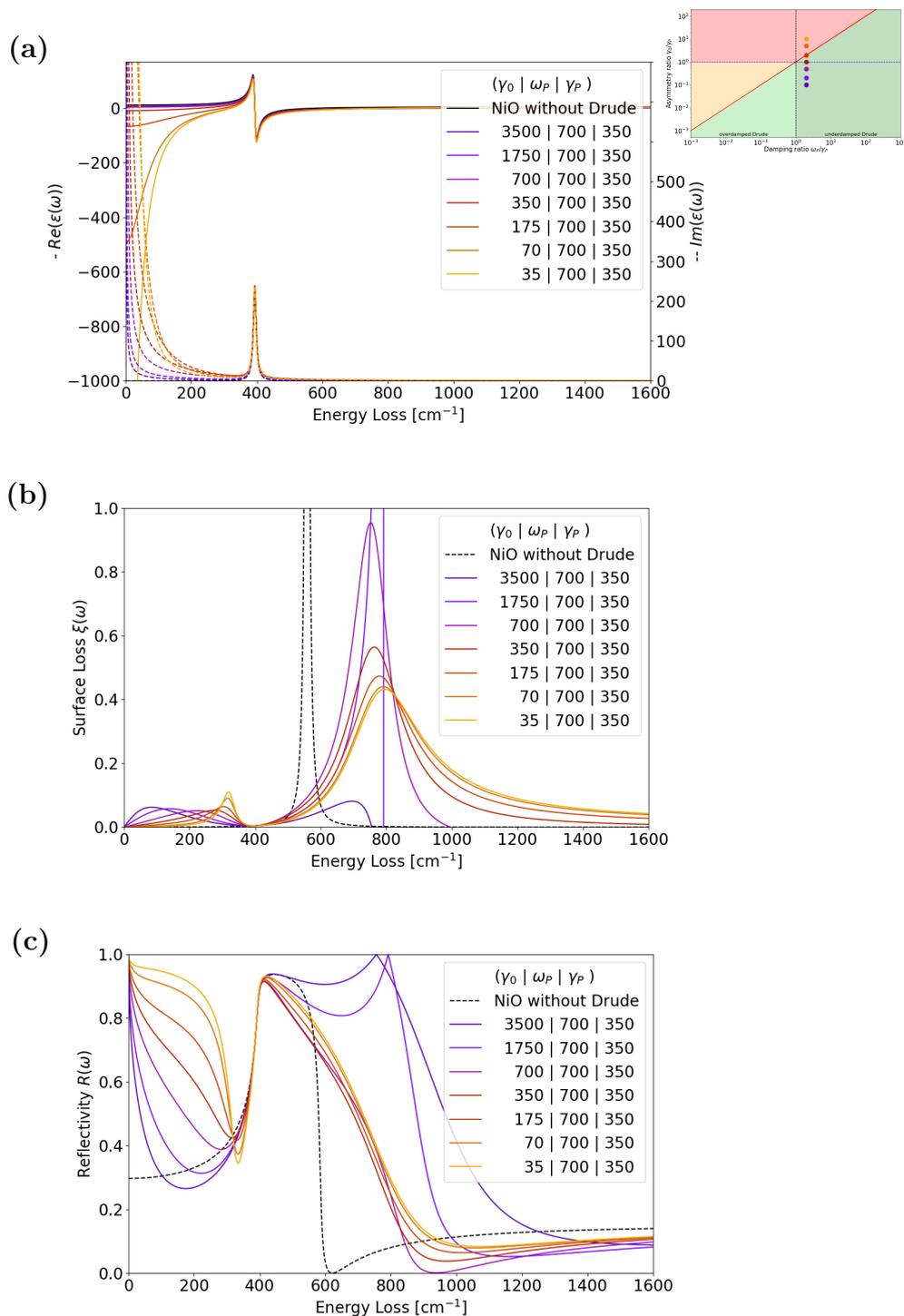


Abbildung C.5.: Variation der Asymmetrie γ_0/γ_P bei fester Dämpfungsrelation $\omega_P/\gamma_P = 2$ und $\omega_P = 700 \text{ cm}^{-1}$ eines NiO-Oszillators mit Drude-Anteil. Die Lage im Phasenraum ist rechts oben gezeigt. Aufgetragen sind (a) die dielektrische Funktion mit Realteil als durchgezogene und Imaginärteil als gestrichelte Linien, (b) die SL und (c) die Reflektivität sowie in (b) und (c) als Referenz die Spektren des NiO-Kristalls ohne Drude-Term.

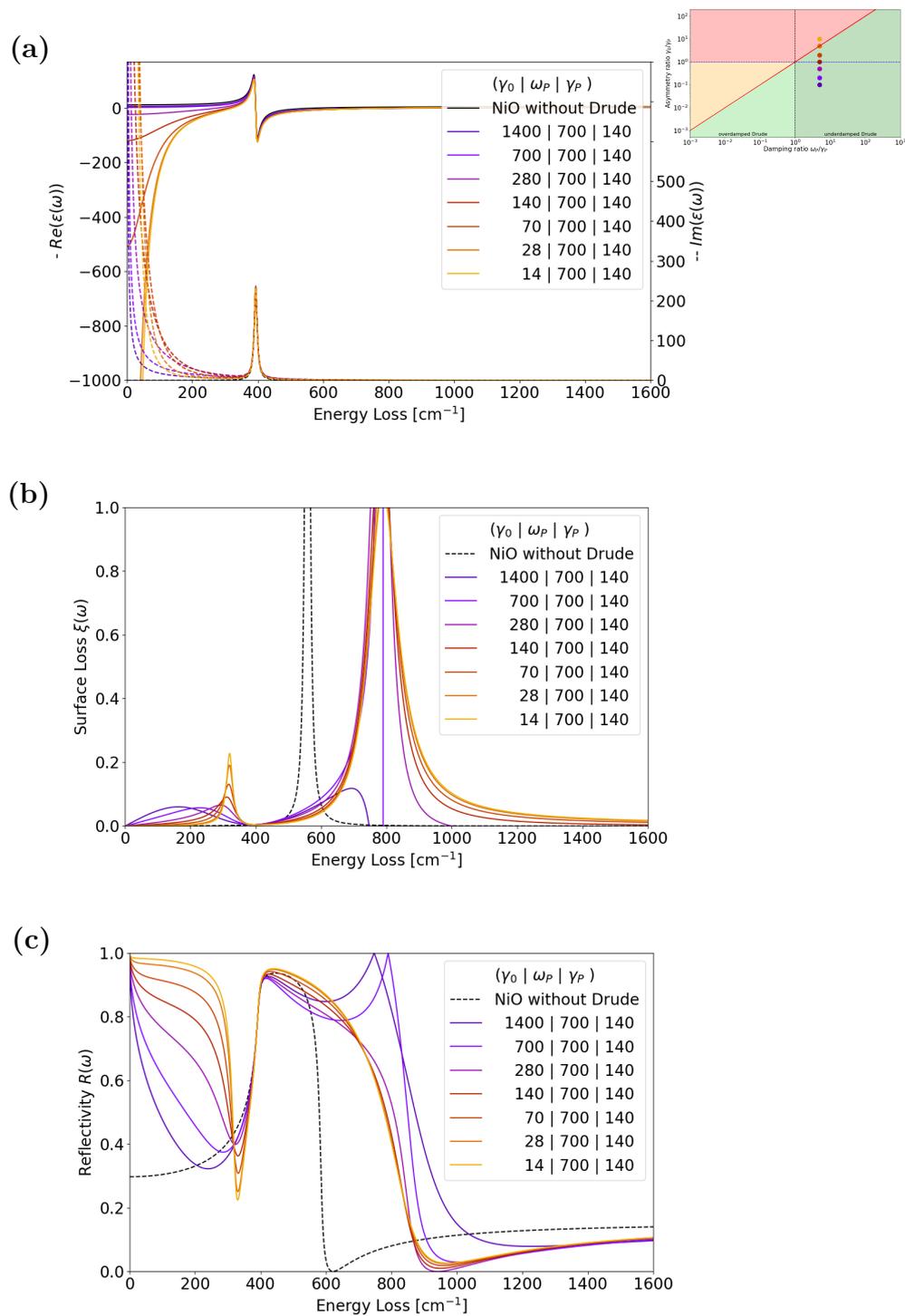


Abbildung C.6.: Variation der Asymmetrie γ_0/γ_p bei fester Dämpfungsrelation $\omega_p/\gamma_p = 5$ und $\omega_p = 700 \text{ cm}^{-1}$ eines NiO-Oszillators mit Drude-Anteil. Die Lage im Phasenraum ist rechts oben gezeigt. Aufgetragen sind (a) die dielektrische Funktion mit Realteil als durchgezogene und Imaginärteil als gestrichelte Linien, (b) die SL und (c) die Reflektivität sowie in (b) und (c) als Referenz die Spektren des NiO-Kristalls ohne Drude-Term.

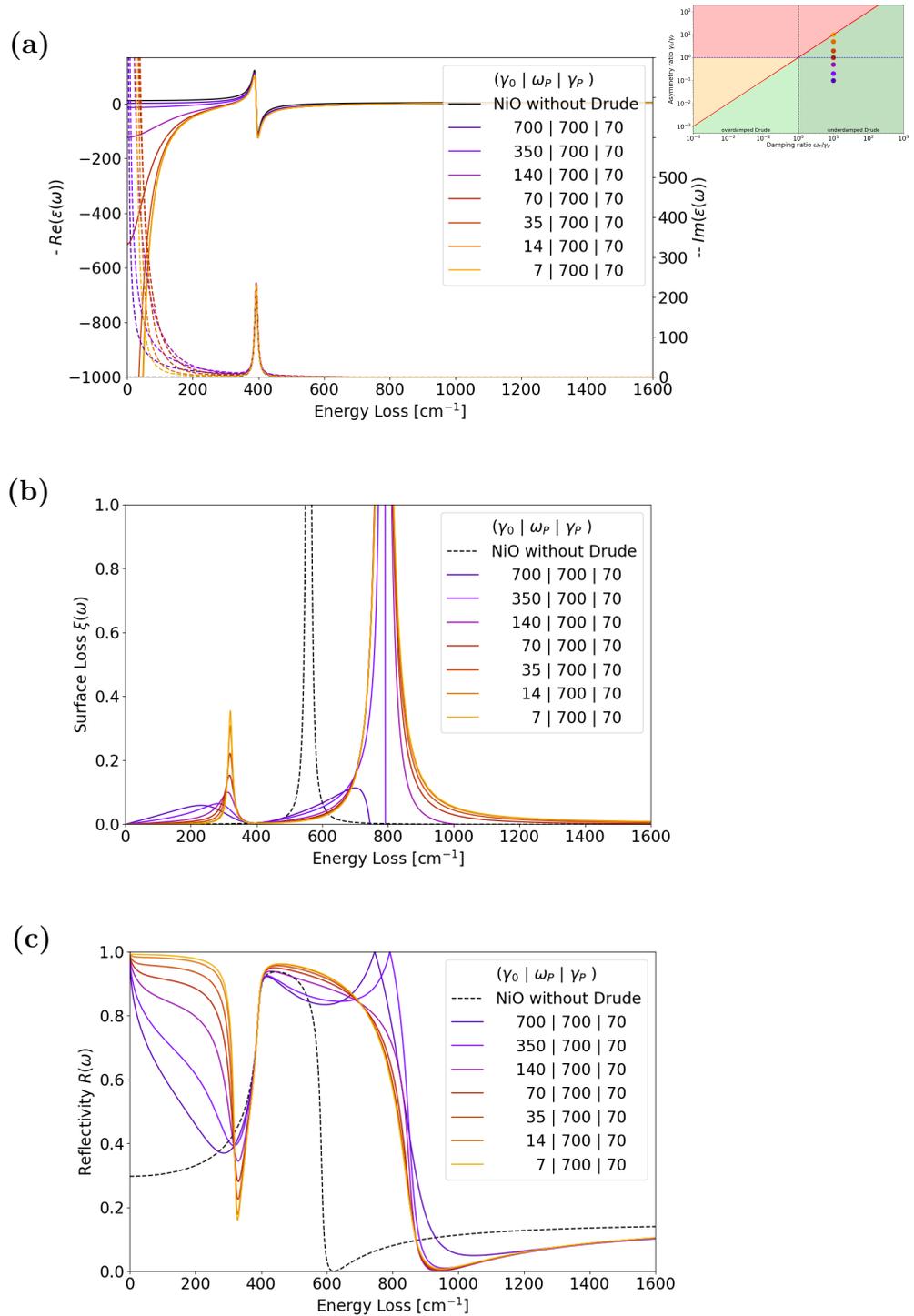


Abbildung C.7.: Variation der Asymmetrie γ_0/γ_P bei fester Dämpfungsrelation $\omega_P/\gamma_P = 10$ und $\omega_P = 700 \text{ cm}^{-1}$ eines NiO-Oszillators mit Drude-Anteil. Die Lage im Phasenraum ist rechts oben gezeigt. Aufgetragen sind (a) die dielektrische Funktion mit Realteil als durchgezogene und Imaginärteil als gestrichelte Linien, (b) die SL und (c) die Reflektivität sowie in (b) und (c) als Referenz die Spektren des NiO-Kristalls ohne Drude-Term.

D. Oberflächenverlustfunktion der Elektron-Phonon-Kopplung

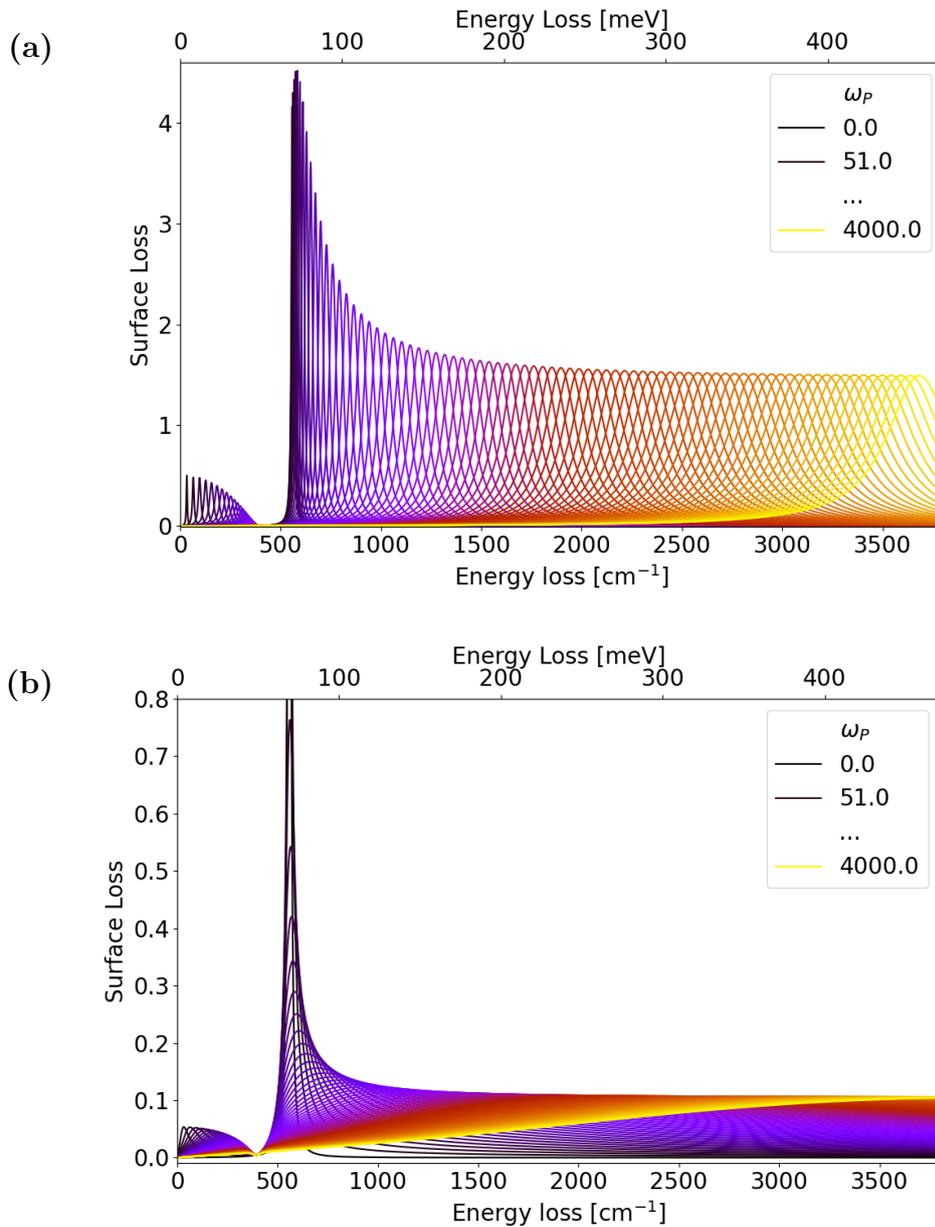


Abbildung D.8.: Kopplung eines NiO-Oszillators mit Drude-Term in Abhängigkeit von der Plasmafrequenz. Aufgetragen als einzelne Spektren in der SL für (a) $\gamma_0/\gamma_P = 1$, $\omega_P/\gamma_P = 10$ und (b) $\gamma_0/\gamma_P = 0.30$, $\omega_P/\gamma_P = 0.62$.

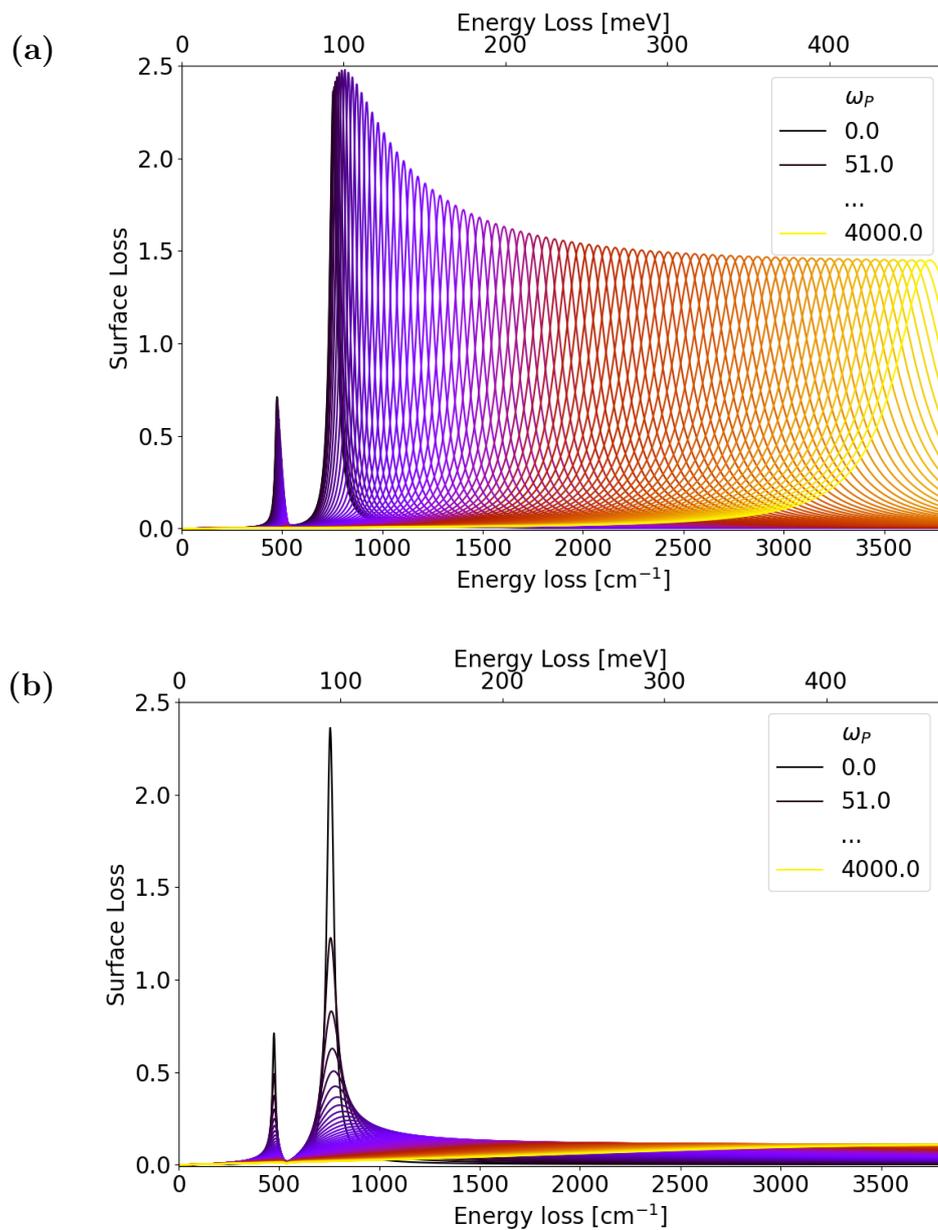


Abbildung D.9.: Kopplung der STO(001)-SPPs mit Drude-Term in Abhängigkeit von der Plasmafrequenz. Aufgetragen als einzelne Spektren in der SL für (a) $\gamma_0/\gamma_P = 1$, $\omega_P/\gamma_P = 10$ und (b) $\gamma_0/\gamma_P = 0.30$, $\omega_P/\gamma_P = 0.62$.

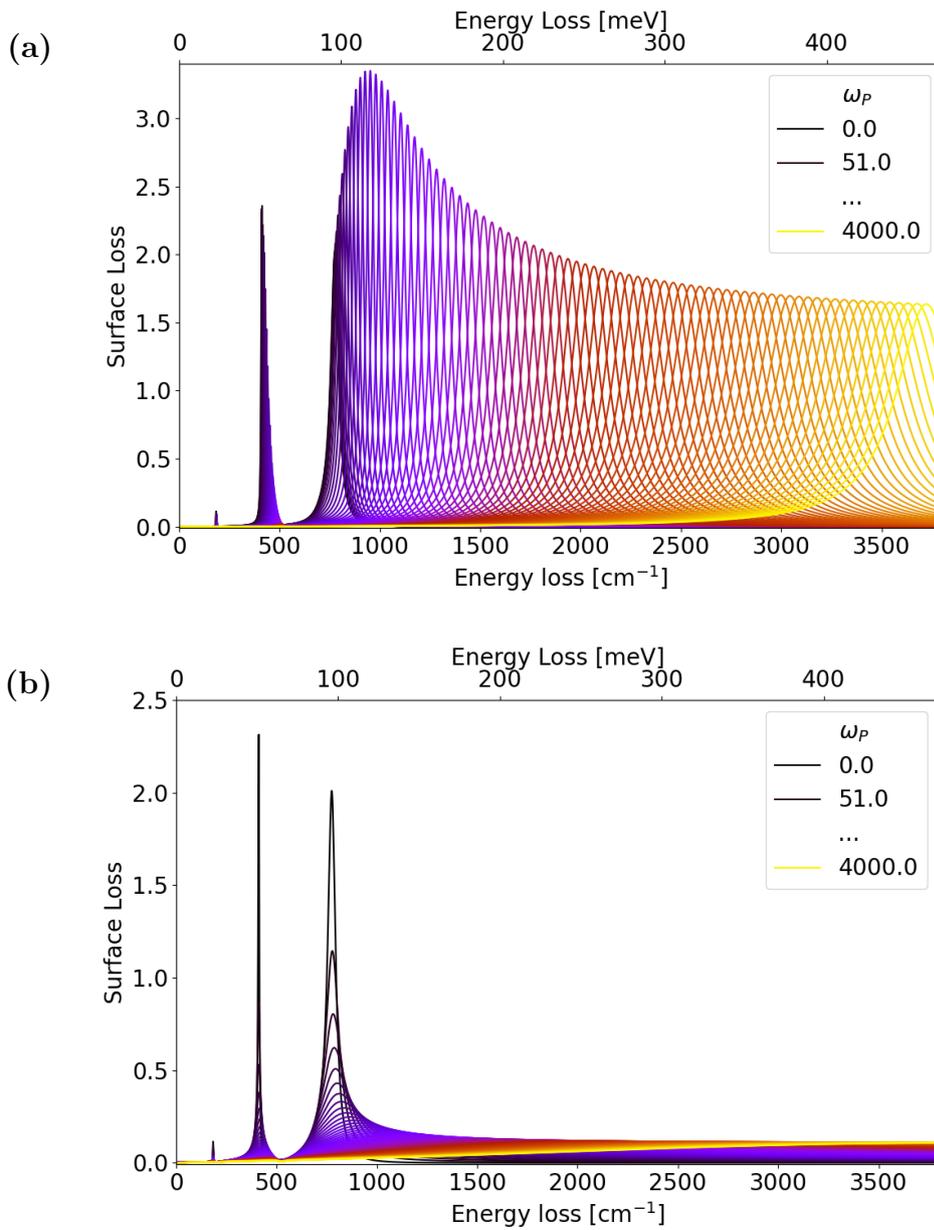


Abbildung D.10.: Kopplung der KTO(001)-SPPs mit Drude-Term in Abhängigkeit von der Plasmafrequenz. Aufgetragen als einzelne Spektren in der SL für (a) $\gamma_0/\gamma_P = 1$, $\omega_P/\gamma_P = 10$ und (b) $\gamma_0/\gamma_P = 0.30$, $\omega_P/\gamma_P = 0.62$.

E. Modellierung der HREELS-Daten

In den folgenden Tabellen gelten die Grundeinheiten: Temperaturen T in K, Schichtdicken d in nm, Dotierungen in %gew, ϵ_∞ einheitenlos, ω_i in cm^{-1} und γ_i in cm^{-1} .

STO(001)-Phononen bei unterschiedlichen Temperaturen

| Modell | T [K] | ϵ_∞ | ω_{TO1} | γ_{TO1} | ω_{LO1} | γ_{LO1} |
|--------|----------|-------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | | ω_{TO2} | γ_{TO2} | ω_{LO2} | γ_{LO2} |
| | | | ω_{TO3} | γ_{TO3} | ω_{LO3} | γ_{LO3} |
| VF | 300 | 3.02 | 148 | 5 | 169 | 10 |
| | | | 175 | 14 | 475 | 20 |
| | | | 531 | 19 | 834 | 61 |
| VF | 82 | 4.56 | 50 | 1 | 172 | 13 |
| | | | 174 | 12 | 482 | 21 |
| | | | 534 | 13 | 820 | 59 |

Tabelle E.1.: Gefittete Phononenparameter für eine STO(001) mit Volumendotierung von 0.05 gew%Nb bei verschiedenen Temperaturen.

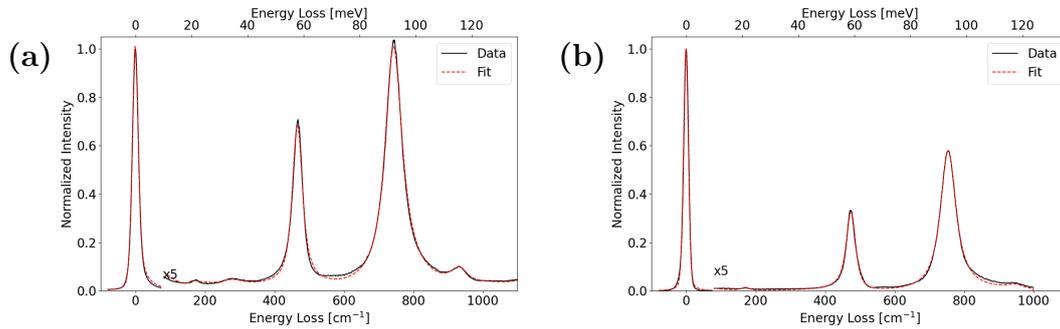


Abbildung E.1.: HREELS-Spektren und VF-Modellierung der STO(001) 0.05 gew%Nb dotierten Kristall bei (a) 300 K und (b) 82 K.

STO(001)-Phononen mit unterschiedlichen Dotierungen VF

| Modell | Nb [gew%] | ϵ_∞ | ω_{TO1} | γ_{TO1} | ω_{LO1} | γ_{LO1} |
|--------|--------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | | ω_{TO2} | γ_{TO2} | ω_{LO2} | γ_{LO2} |
| | | | ω_{TO3} | γ_{TO3} | ω_{LO3} | γ_{LO3} |
| | | | | | | |
| VF | 0.05 | 3.06 | 151 | 3 | 156 | 20 |
| | | | 172 | 33 | 475 | 19 |
| | | | 533 | 20 | 831 | 57 |
| VF | 0.1 | 3.69 | 161 | 17 | 162 | 20 |
| | | | 257 | 32 | 471 | 15 |
| | | | 540 | 21 | 790 | 69 |
| VF | 0.5 | 4.48 | 148 | 5 | 155 | 20 |
| | | | 172 | 65 | 476 | 26 |
| | | | 533 | 26 | 813 | 68 |

Tabelle E.2.: Gefittete Phononenparameter für unterschiedlich hoch dotierte STO(001)-Einkristalle mit VF.

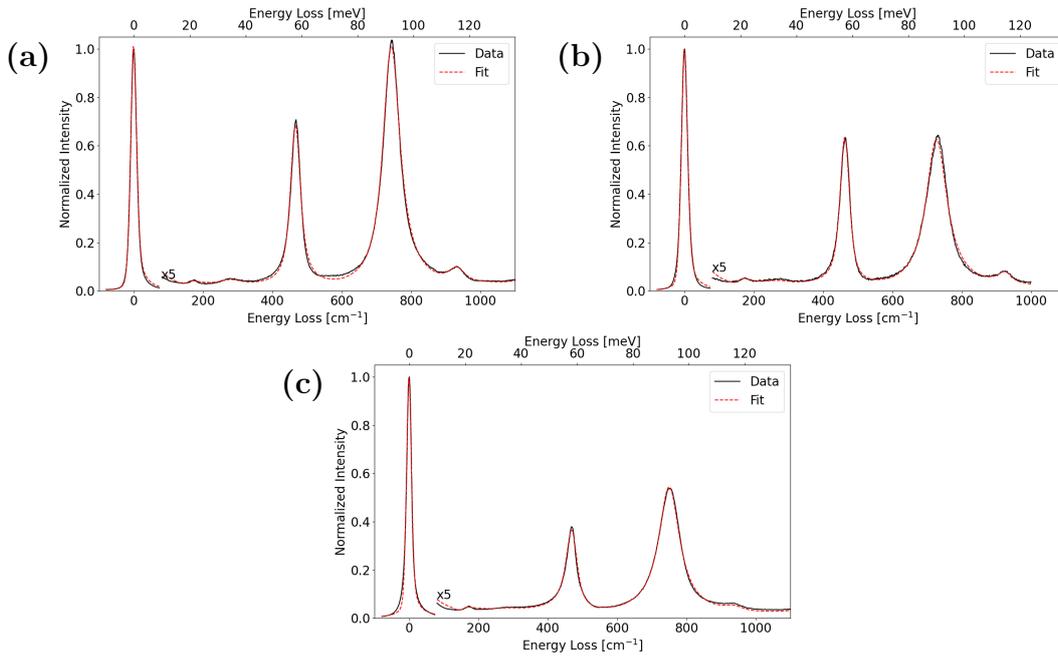


Abbildung E.2.: HREELS-Spektren und VF-Modellierung der STO(001) mit (a) 0.05, (b) 0.1 und (c) 0.5 gew%Nb-Dotierung.

2DEGs auf STO(001) ZSF+D

| Modell | 2DEG | ϵ_∞ | ω_{TO1} | γ_{TO1} | ω_{LO1} | γ_{LO1} |
|--------|-----------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | | ω_{TO2} | γ_{TO2} | ω_{LO2} | γ_{LO2} |
| | | | ω_{TO3} | γ_{TO3} | ω_{LO3} | γ_{LO3} |
| | | | d [nm] | γ_0 | ω_P | γ_P |
| ZSF+D | thermal induced | 5.2 | 89 | 9 | 172 | 50 |
| | | | 182 | 57 | 481 | 30 |
| | | | 535 | 34 | 813 | 89 |
| | | | 49 | 159 | 395 | 634 |
| ZSF+D | 3 keV e-beam | 5.2 | 89 | 15 | 172 | 34 |
| | | | 182 | 35 | 481 | 102 |
| | | | 535 | 86 | 813 | 5 |
| | | | 5 | 101 | 684 | 194 |
| ZSF+D | 1.3 nm Eu | 5.2 | 89 | 2 | 172 | 50 |
| | | | 182 | 51 | 481 | 29 |
| | | | 535 | 42 | 813 | 5 |
| | | | 10 | 447 | 1 107 | 1 949 |

Tabelle E.3.: Gefittete Phononenparameter für unterschiedlich erzeugte 2DEGs auf STO(001).

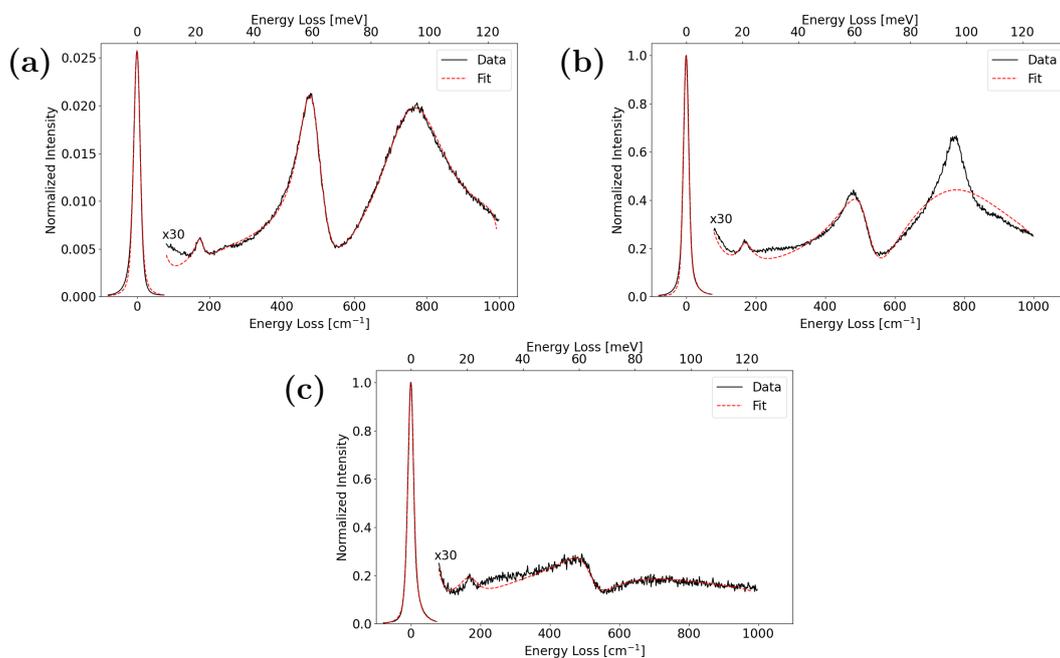


Abbildung E.3.: HREELS-Spektren und ZSF+D-Modellierung der STO(001) mit (a) thermisch induzierten, (b) Elektronenstrahl-induzierten 2DEG und (c) 2DEG nach Deposition von 1.3 nm Eu.

KTO(001)-Phononen

| Modell | T [K] | ϵ_∞ | ω_{TO1} | γ_{TO1} | ω_{LO1} | γ_{LO1} |
|--------|----------|-------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | | ω_{TO2} | γ_{TO2} | ω_{LO2} | γ_{LO2} |
| | | | ω_{TO3} | γ_{TO3} | ω_{LO3} | γ_{LO3} |
| | | | ω_{TO4} | γ_{TO4} | ω_{LO4} | γ_{LO4} |
| | | | VF | 300 | 4.6 | 90 |
| 194 | 6 | 418 | | | | 6 |
| 520 | 23 | 705 | | | | 131 |
| 709 | 132 | 830 | | | | 39 |

Tabelle E.4.: Gefittete Phononenparameter für KTO(001).

KTO(001)-2DEG

| Modell | 2DEG | ϵ_∞ | ω_{TO1} | γ_{TO1} | ω_{LO1} | γ_{LO1} |
|--------|-----------|-------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | | ω_{TO2} | γ_{TO2} | ω_{LO2} | γ_{LO2} |
| | | | ω_{TO3} | γ_{TO3} | ω_{LO3} | γ_{LO3} |
| | | | ω_{TO4} | γ_{TO4} | ω_{LO4} | γ_{LO4} |
| | | | d [nm] | γ_0 | ω_P | γ_P |
| ZSF+D | 1.3 nm Eu | 4.6 | 90 | 50 | 184 | 2 |
| | | | 194 | 6 | 418 | 6 |
| | | | 520 | 23 | 705 | 131 |
| | | | 709 | 132 | 830 | 39 |
| | | | 9 | 156 | 664 | 1167 |

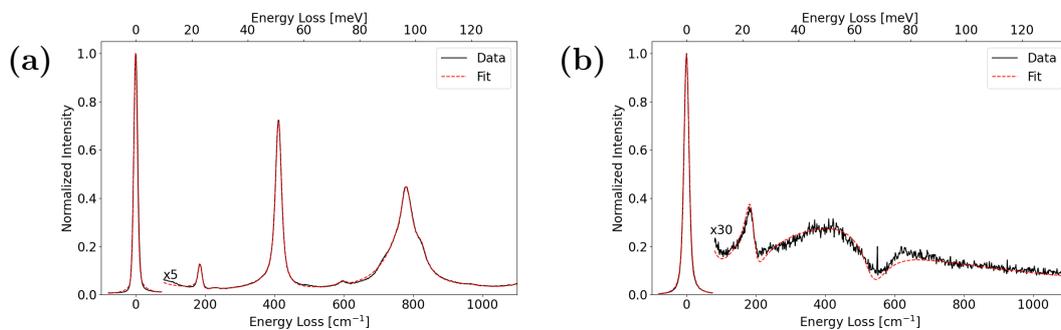
 Tabelle E.5.: Gefittete Phononenparameter für 2DEG an der Grenzfläche $\text{EuO}_x/\text{KTO}(001)$.


Abbildung E.4.: HREELS-Spektrum und Modellierung der (a) KTO(001) und (b) des 2DEGs nach Deposition von 1.3 nm metallischen Eu.

F. Elektronische Anregungen bei $E_i = 36$ eV

Für die Detektion von elektronischen Übergängen muss die kinetische Energie im HREELS-Spektrometer angepasst werden. Die in dieser Arbeit gewählte Energie für die Bestimmung der Phononen beträgt 4 eV, während für elektronische Übergänge eine initiale Energie von 36 eV gewählt wird. Durch diese Änderung müssen im Spektrometer alle Linsensysteme neu justiert werden. Da die Intensität der Linien der elektronischen Übergänge im Bereich von wenigen Counts pro Sekunde liegen, wird im Zuge der Justage der Integrationsbereich und somit die Zählrate erhöht. Dieser erhöhte Akzeptanzwinkel geht auf Kosten der Energieauflösung (von ≈ 16 auf 70 cm^{-1}). Im Gegenzug ermöglicht dieser, größere Verlustenergien (von $0-2000 \text{ cm}^{-1}$ auf $0-80000 \text{ cm}^{-1}$) verglichen mit der Messung mit 4 eV Elektronen abzubilden. Die Analyse der Verlustenergien einer Bandkante erfolgt für große Verluste im Gegensatz zu der Analyse der Phononenmoden nicht mittels des Peak-Schwerpunkts, sondern mit der energetischen Kante eines Übergangs. Hierfür wird die ansteigende Flanke eines Zustands zu niedrigen Energien hin extrapoliert und der Schnittpunkt mit dem Untergrund ermittelt. Diese Energie liefert die Position der Bandkante. Die Energieumrechnung im Folgenden lautet: $1 \text{ eV} = 8065.54 \text{ cm}^{-1}$. Alle folgenden Spektren werden auf die Leitungsbandkante bei 44000 cm^{-1} normiert.

Erzeugung des thermisch induzierten 2DEGs auf STO(001)

Einige ausgewählte Präparationsschritte gemessen bei 300 K bis hin zur Erzeugung des thermisch induzierten 2DEGs, analog zu Abbildung 5.2, sind in Abbildung F.1 aufgetragen. Die Phononenverluste in Abbildung F.1 (a) wurden bereits diskutiert und dienen der besseren Zuordnung der elektronischen Übergänge in (b). Die Messserie zeigt das Entstehen von Intrabandübergänge unterhalb von 20000 cm^{-1} bzw. 2.48 eV und die Bandlücke bei 29800 cm^{-1} bzw. 3.7 eV .

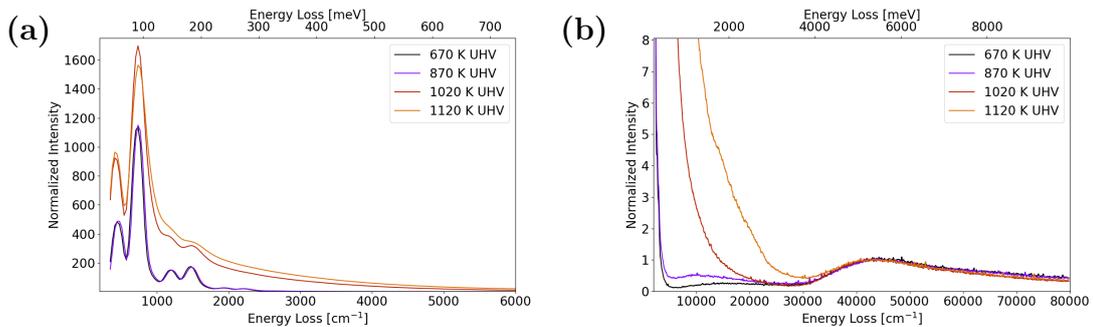


Abbildung F.1.: HREELS-Spektren mit $E_i = 36$ eV der Präparation des thermisch induzierten 2DEG-Zustands auf STO(001) nach schrittweisen Heizen eines frisch geätzten STO(001)-Kristalls im UHV. Getrennt nach (a) Phononenanteil und (b) elektronische Übergänge. Intensität normiert auf die Leitungsbandflanke bei 44000 cm^{-1} .

Schaltvorgang des thermisch induzierten 2DEGs auf STO(001)

In Abbildung F.2 ist eine Messserie aufgetragen, bei der ein 2DEG-Zustand mittels kontrollierter O_2 -Dosis in den O-reichen STO-Zustand analog Abbildung 5.8 überführt wird.

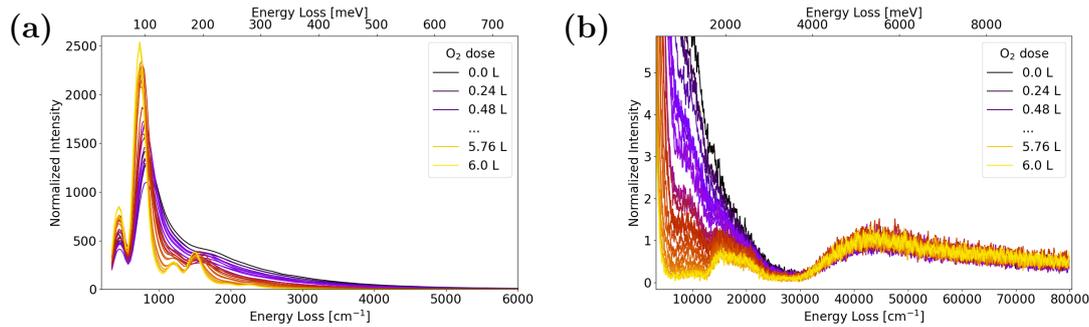


Abbildung F.2.: HREELS-Spektren mit $E_i = 36$ eV von der Konversion des thermisch induzierten 2DEG-Zustands (schwarz) auf STO(001) in den O-reichen Zustand (gelb) bei 82 K. Getrennt nach (a) Phononenanteil und (b) elektronische Übergänge. Intensität normiert auf die Leitungsbandflanke bei $44\,000\text{ cm}^{-1}$.

Die Messung bis $6\,000\text{ cm}^{-1}$ in (a) zeigt die Phononenmoden und deren enorme Verbreiterung durch das 2DEG. Oberhalb dieses Messbereichs treten elektronische Übergänge auf (b). Sehr prominent erscheinen diese über der Bandlücke ab 3.7 eV und Intrabandübergänge ins Leitungsband um $1.4\text{--}1.5\text{ eV}$ und 0.8 eV . Die Verluste um $1.4\text{--}1.5\text{ eV}$ können dem Übergang von einem $\text{Ti}3d(t_{2g})$ mit d_{z^2} -Charakter in einen $\text{Ti}3d(eg)$ mit $d_{x^2-y^2}$ -Charakter zugeordnet [146]. Dieser kann ebenso als Ti^{3+} -Polaron in der Nähe einer V_O betrachtet werden [147–149]. Die Verluste um 0.8 eV beschreiben die Übergänge von den $\text{Ti}3d(eg)$ in die Zustände des 2DEGs, die in der Literatur oftmals mit V_O assoziiert werden [150]. Dies wird in der Messung verdeutlicht, da mit steigender Ausprägung des 2DEGs ebenso dieser Übergang an Intensität gewinnt.

Interbandübergänge durch Bestrahlung mit hoch-energetischen Elektronen auf STO(001)

Im Fall der 2DEG-Erzeugung mittels eines 3 keV -Elektronenstrahls, kann erneut die essentielle Rolle der V_O -Zustände bei 0.8 eV gezeigt werden [150]. Der Vergleich für die elektronischen Übergänge von STO(001) vor und nach der Anregung mit 3 keV -Elektronenstrahl ist in Abbildung F.3 aufgetragen. Während durch das erzeugte

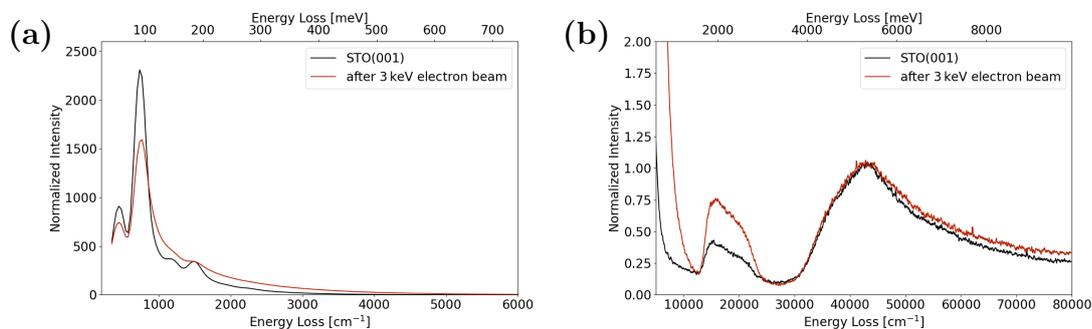


Abbildung F.3.: HREELS-Spektren mit $E_i = 36$ eV der STO(001) vor (schwarz) und nach (rot) der Bestrahlung mit 3 keV -Elektronenstrahl. Getrennt nach (a) Phononenanteil und (b) elektronische Übergänge. Intensität normiert auf die Leitungsbandflanke bei $44\,000\text{ cm}^{-1}$.

2DEG die Intrabandübergänge zwischen 1.4–1.5 eV ihre Intensität verdoppeln, ist der Intensitätszuwachs der V_O -assoziierten Zustände um 0.8 eV deutlich größer und geht für niedrigere Frequenzen in den verbreiterten Ausläufer der asymmetrisch gedämpften Phononen über.

Interbandübergänge durch Deposition von metallischen Eu auf STO(001)

In Abbildung F.4 sind die Interbandübergänge nach der Deposition von 1.3 nm metallischen Eu auf STO(001) aufgetragen. Es zeigen sich zwei sehr definierte Maxima bei $26\,500\text{ cm}^{-1}$ und $31\,000\text{ cm}^{-1}$, die dem stark oxidierten EuO_x -Film zugeordnet werden können. Da diese Übergänge nach einem anschließenden UHV-Heizschritt an Intensität verlieren, ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um Übergänge im Eu_2O_3 handeln muss.

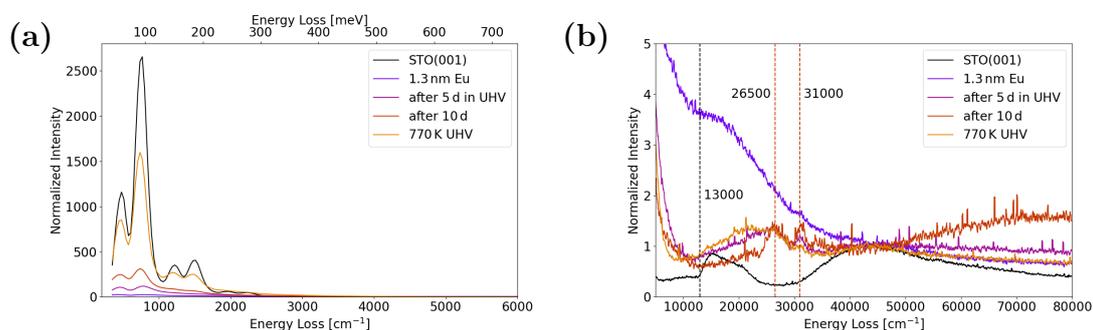


Abbildung F.4.: HREELS-Spektren mit $E_i = 36\text{ eV}$ nach der Deposition von 1.3 nm metallischen Eu. Getrennt nach (a) Phononenanteil und (b) elektronische Übergänge. Die Zustände der V_O sind in schwarz und Interbandübergänge des Eu in rot markiert. Intensität normiert auf die Leitungsbandflanke bei $44\,000\text{ cm}^{-1}$.

Interbandübergänge durch Deposition von Eu auf KTO(001)

Bei der Betrachtung der Interbandübergänge, dargestellt in Abbildung F.5, zeigen sich bei den KTO-Oberflächen bereits deutliche Unterschiede. Die K-reduzierte

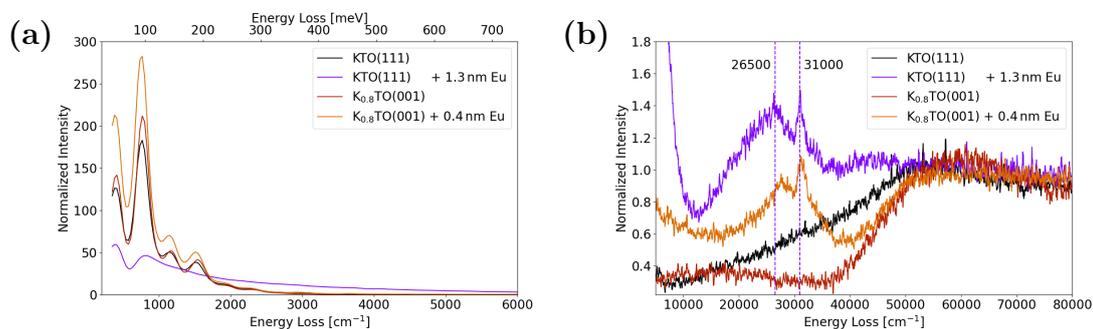


Abbildung F.5.: HREELS-Spektren mit $E_i = 36\text{ eV}$ unterschiedlicher KTO-Oberflächen nach der Deposition von 0.4 und 1.3 nm metallischen Eu. Getrennt nach (a) Phononenanteil und (b) elektronische Übergänge. Die Interbandübergänge des Eu sind mit magenta gestrichelten Linien markiert. Intensität normalisiert auf die Leitungsbandoberkante bei $52\,000\text{ cm}^{-1}$.

(001)-Oberfläche zeigt eine deutliche Bandlücke von $37\,000 \text{ cm}^{-1}$ bzw. 4.6 eV . Diese Bandlücke entspricht weder der experimentell bestimmten indirekten Bandlücke von 3.6 eV [73], noch der direkten am Γ -Punkt von 4.35 eV [151] und verdeutlicht erneut, wie wichtig die korrekte chemische Zusammensetzung der Oberfläche für Interbandübergänge ist. Die (111)-Oberfläche hingegen zeigt einen Übergang bei $10\,000 \text{ cm}^{-1}$ bzw. 1.25 eV in den HREELS-Messungen. In der Literatur ist die indirekte Bandlücke mit 3.55 eV angegeben [152].

Ungeachtet der Oberfläche, sind auf KTO die Eu-Interbandübergänge bei $26\,500 \text{ cm}^{-1}$ und $31\,000 \text{ cm}^{-1}$ deutlich ausgeprägt. Auf der (111)-Oberfläche ist zudem ein zusätzlicher Übergang des EuO_x -Films oberhalb von $12\,400 \text{ cm}^{-1}$ bzw. 1.5 eV gefunden.

Literatur

- [1] V. Masson-Delmotte, P. Zhai, A. Pirani, S. L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M. Gomis et al. „Climate change 2021: the physical science basis“. In: *Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change 2* (2021).
- [2] M. Hannan, F. Azidin und A. Mohamed. „Hybrid electric vehicles and their challenges: A review“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 29 (2014), S. 135–150.
- [3] J. Mohtasham. „Review Article-Renewable Energies“. In: *Energy Procedia* 74 (2015). The International Conference on Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability – TMREES15, S. 1289–1297.
- [4] E. T. Sayed, A. G. Olabi, A. H. Alami, A. Radwan, A. Mdallal, A. Rezk und M. A. Abdelkareem. „Renewable Energy and Energy Storage Systems“. In: *Energies* 16.3 (2023).
- [5] N. S. Pearre, W. Kempton, R. L. Guensler und V. V. Elango. „Electric vehicles: How much range is required for a day’s driving?“ In: *Transportation Research Part C: Emerging Technologies* 19.6 (2011), S. 1171–1184.
- [6] S. Sharma, A. K. Panwar und M. Tripathi. „Storage technologies for electric vehicles“. In: *Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)* 7.3 (2020). Special Issue: Clean Alternative Fuels for Transport Vehicles, S. 340–361.
- [7] G. E. Moore. „Cramming more components onto integrated circuits“. In: *Proceedings of the IEEE* 86.1 (1998), S. 82–85.
- [8] D. Goldhaber-Gordon, M. Montemerlo, J. Love, G. Opiteck und J. Ellenbogen. „Overview of nanoelectronic devices“. In: *Proceedings of the IEEE* 85.4 (1997), S. 521–540.
- [9] 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.
- [10] T. Ito und S. Okazaki. „Pushing the limits of lithography“. In: *Nature* 406.6799 (2000), S. 1027–1031.
- [11] N. Reyren et al. „Superconducting interfaces between insulating oxides“. In: *Science* 317.5842 (2007), S. 1196–1199.
- [12] H. Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa und Y. Tokura. „Emergent phenomena at oxide interfaces“. In: *Nature Materials* 11.2 (2012), S. 103–113.

- [13] J. Mannhart und D. G. Schlom. „Oxide interfaces—an opportunity for electronics“. In: *Science* 327.5973 (2010), S. 1607–1611.
- [14] 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.
- [15] O. A. Jaramillo-Quintero, R. S. Sanchez, M. Rincon und I. Mora-Sero. „Bright visible-infrared light emitting diodes based on hybrid halide perovskite with Spiro-OMeTAD as a hole-injecting layer“. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 6.10 (2015), S. 1883–1890.
- [16] X. Y. Chin, D. Cortecchia, J. Yin, A. Bruno und C. Soci. „Lead iodide perovskite light-emitting field-effect transistor“. In: *Nature Communications* 6.1 (2015), S. 7383.
- [17] C. Chen, A. Cho, K. Cheng, T. Pearsall, P. O’Connor und P. Garbinski. „Depletion mode modulation doped Al_{0.48}In_{0.52}As-Ga_{0.47}In_{0.53}As heterojunction field effect transistors“. In: *IEEE Electron Device Letters* 3.6 (1982), S. 152–155.
- [18] B. Hughes und P. J. Tasker. „Bias dependence of the MODFET intrinsic model elements values at microwave frequencies“. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 36.10 (1989), S. 2267–2273.
- [19] A. B. Posadas, K. J. Kormondy, W. Guo, P. Ponath, J. Geler-Kremer, T. Hadamek und A. A. Demkov. „Scavenging of oxygen from SrTiO₃ during oxide thin film deposition and the formation of interfacial 2DEGs“. In: *Journal of Applied Physics* 121.10 (2017), S. 105302.
- [20] P. M. Solomon und H. Morkoc. „Modulation-doped GaAs/AlGaAs heterojunction field-effect transistors (MODFET’s), ultrahigh-speed device for supercomputers“. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 31.8 (1984), S. 1015–1027.
- [21] Y. Jin. „Ohmic contact to n-type bulk and d doped Al_{0.3}Ga_{0.7}As/GaAs MODFET type heterostructures and its applications“. In: *Solid-State Electronics* 34.2 (1991), S. 117–121.
- [22] J. J. Liou, A. Ortiz-Conde und F. Garcia-Sanchez. *Analysis and design of MOSFETs: modeling, simulation, and parameter extraction*. Springer Science & Business Media, 1998.
- [23] A. Ortiz-Conde, F. G. Sánchez und J. J. Liou. „An overview on parameter extraction in field effect transistors“. In: *Acta Científica Venezolana* 51.3 (2000), S. 176–187.
- [24] D. K. Schroder. *Carrier and Doping Density*. John Wiley & Sons, 2015. Kap. 2, S. 61–125.
- [25] H. Rohdin und P. Roblin. „A MODFET dc model with improved pinchoff and saturation characteristics“. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 33.5 (1986), S. 664–672.
- [26] D. Delagebeaudeuf und N. T. Linh. „Metal-(n) AlGaAs-GaAs two-dimensional electron gas FET“. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 29.6 (1982), S. 955–960.

- [27] A. Ohtomo und H. Y. Hwang. „A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface“. In: *Nature* 427.6973 (2004), S. 423–426.
- [28] A. Gupta, H. Silotia, A. Kumari, M. Dumen, S. Goyal, R. Tomar, N. Wadehra, P. Ayyub und S. Chakraverty. „KTaO₃ -The New Kid on the Spintronics Block“. In: *Advanced Materials* 34.9 (2022).
- [29] S.-I. Kim et al. „Non-volatile control of 2DEG conductivity at oxide interfaces“. In: *Advanced Materials* 25.33 (2013), S. 4612–4617.
- [30] C. Bareille et al. „Two-dimensional electron gas with six-fold symmetry at the (111) surface of KTaO₃“. In: *Scientific Reports* 4 (2014), S. 3586.
- [31] F. Y. Bruno, S. McKeown Walker, S. Riccò, A. de La Torre, Z. Wang, A. Tamai, T. K. Kim, M. Hoesch, M. S. Bahramy und F. Baumberger. „Band Structure and Spin–Orbital Texture of the (111)–KTaO₃ 2D Electron Gas“. In: *Advanced Electronic Materials* 5.5 (2019).
- [32] H. Zhang et al. „Unusual Electric and Optical Tuning of KTaO₃-Based Two-Dimensional Electron Gases with 5d Orbitals“. In: *ACS Nano* 13.1 (2019), S. 609–615.
- [33] L. M. Vicente-Arche et al. „Spin-Charge Interconversion in KTaO₃ 2D Electron Gases“. In: *Advanced Materials* 33.43 (2021), e2102102.
- [34] N. Wadehra, R. Tomar, R. M. Varma, R. K. Gopal, Y. Singh, S. Dattagupta und S. Chakraverty. „Planar Hall effect and anisotropic magnetoresistance in polar-polar interface of LaVO₃-KTaO₃ with strong spin-orbit coupling“. In: *Nature Communications* 11.1 (2020), S. 874.
- [35] D. C. Vaz et al. „Mapping spin-charge conversion to the band structure in a topological oxide two-dimensional electron gas“. In: *Nature Materials* 18.11 (2019), S. 1187–1193.
- [36] A. Johansson, B. Göbel, J. Henk, M. Bibes und I. Mertig. „Spin and orbital Edelstein effects in a two-dimensional electron gas: Theory and application to SrTiO₃ interfaces“. In: *Physical Review Research* 3.1 (2021).
- [37] S. Varotto et al. „Direct visualization of Rashba-split bands and spin/orbital-charge interconversion at KTaO₃ interfaces“. In: *Nature Communications* 13.1 (2022), S. 6165.
- [38] R. Heid. „15 Electron-Phonon Coupling“. In: *The Physics of Correlated Insulators, Metals, and Superconductors* (2017).
- [39] Göran Grimvall. *The electron-phonon interaction in metals*. 1981. URL: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:92794220> (zuletzt aufgerufen am: 26.02.2024).
- [40] P. Hofmann, I. Y. Sklyadneva, E. D. L. Rienks und E. V. Chulkov. „Electron–phonon coupling at surfaces and interfaces“. In: *New Journal of Physics* 11.12 (2009), S. 125005.
- [41] S. M. Walker, F. Y. Bruno, Z. Wang, A. de La Torre, S. Riccò, A. Tamai, T. K. Kim, M. Hoesch, M. Shi, M. S. Bahramy, P. D. C. King und F. Baumberger. „Carrier-Density Control of the SrTiO₃(001) Surface 2D Electron Gas studied by ARPES“. In: *Advanced Materials* 27.26 (2015), S. 3894–3899.

- [42] J.-J. Zhou, O. Hellman und M. Bernardi. „Electron-Phonon Scattering in the Presence of Soft Modes and Electron Mobility in SrTiO₃ Perovskite from First Principles“. In: *Physical Review Letters* 121.22 (2018), S. 226603.
- [43] T. K. Truttmann, J.-J. Zhou, I.-T. Lu, A. K. Rajapitamahuni, F. Liu, T. E. Mates, M. Bernardi und B. Jalan. „Combined experimental-theoretical study of electron mobility-limiting mechanisms in SrSnO₃“. In: *Communications Physics* 4.1 (2021).
- [44] A. Lanzara et al. „Evidence for ubiquitous strong electron-phonon coupling in high-temperature superconductors“. In: *Nature* 412.6846 (2001), S. 510–514.
- [45] J. D. Jackson und R. F. Fox. „Classical Electrodynamics, 3rd ed“. In: *American Journal of Physics* 67.9 (1999), S. 841–842.
- [46] H. Ibach und H. Lüth. *Solid-state physics: An introduction to principles of materials science*. 4th extensively updated and enlarged ed. Advanced texts in physics. Berlin, Heidelberg und New York: Springer, 2009.
- [47] S. Stemmer und S. James Allen. „Two-Dimensional Electron Gases at Complex Oxide Interfaces“. In: *Annual Review of Materials Research* 44.1 (2014), S. 151–171.
- [48] J. H. Davies. *The Physics of Low-dimensional Semiconductors: An Introduction*. Cambridge University Press, 1997.
- [49] A. F. Santander-Syro et al. „Two-dimensional electron gas with universal subbands at the surface of SrTiO₃“. In: *Nature* 469.7329 (2011), S. 189–193.
- [50] H. Lüth. *Solid surfaces, interfaces and thin films*. 4th ed., rev. New York: Springer-Verlag, 2001.
- [51] E. Y. Tsybal. *Physics 927 - Section 5: Lattice Vibrations*. 2011. URL: <https://unlcms.unl.edu/cas/physics/tsybal/teaching/SSP-927/index.shtml> (zuletzt aufgerufen am: 26.02.2024).
- [52] 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.
- [53] D. T. Ha, D. T. Thuy, V. T. Hoa, T. T. T. Van und N. A. Viet. „On the theory of three types of polaritons (phonon, exciton and plasmon polaritons)“. In: *Journal of Physics: Conference Series* 865 (2017), S. 012007.
- [54] R. Colombelli, F. Capasso, C. Gmachl, A. L. Hutchinson, D. L. Sivco, A. Tredicucci, M. C. Wanke, A. M. Sergent und A. Y. Cho. „Far-infrared surface-plasmon quantum-cascade lasers at 21.5 μm and 24 μm wavelengths“. In: *Applied Physics Letters* 78.18 (2001), S. 2620–2622.
- [55] H. Ibach. *Physics of surfaces and interfaces*. Berlin: Springer, 2010.
- [56] K. S. Cole und R. H. Cole. „Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics“. In: *The Journal of Chemical Physics* 9.4 (Apr. 1941), S. 341–351.
- [57] D. W. Davidson und R. H. Cole. „Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n-Propanol“. In: *The Journal of Chemical Physics* 19.12 (Dez. 1951), S. 1484–1490.

- [58] H. Ibach und H. Lüth. *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*. 6. Aufl. Springer-Lehrbuch. Berlin u. a.: Springer, 2002.
- [59] 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.
- [60] F. Gervais, J. L. Servoin, A. Baratoff, J. G. Bednorz und G. Binnig. „Temperature dependence of plasmons in Nb-doped SrTiO₃“. In: *Physical Review. B, Condensed Matter* 47.13 (1993), S. 8187–8194.
- [61] F. Wooten und S. P. Davis. „Optical Properties of Solids“. In: *American Journal of Physics* 41.7 (1973), S. 939–940.
- [62] T. Kurosawa. „Polarization Waves in Solids“. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 16.7 (1961), S. 1298–1308.
- [63] P. W. Hawkes und H. Ibach. *Electron Energy Loss Spectrometers*. Bd. 63. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1991.
- [64] 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.
- [65] A. A. Lucas, J. P. Vigneron, P. H. 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* 28.S19 (1985), S. 687–705.
- [66] 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.
- [67] F. O. Schumann. „Experimentelle Bestimmung der Phononen von Perowskit-Oberflächen“. Dissertation. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2017.
- [68] G. Koster, G. Rijnders, D. H. Blank und H. Rogalla. „Surface morphology determined by (001) single-crystal SrTiO₃ termination“. In: *Physica C: Superconductivity* 339.4 (2000), S. 215–230.
- [69] W. Zhong und D. Vanderbilt. „Effect of quantum fluctuations on structural phase transitions in SrTiO₃ and BaTiO₃“. In: *Physical Review. B, Condensed Matter* 53.9 (1996), S. 5047–5050.
- [70] M. Cardona. „Optical Properties and Band Structure of SrTiO₃ and BaTiO₃“. In: *Physical Review* 140.2A (1965), A651–A655.
- [71] K. van Benthem, C. Elsässer und R. H. French. „Bulk electronic structure of SrTiO₃: Experiment and theory“. In: *Journal of Applied Physics* 90.12 (2001), S. 6156–6164.
- [72] Crystek Berlin. *CrysTec GmbH Spezialist für Kristallbearbeitung*. 2023. URL: <http://www.crystec.de/crystec-d.html> (zuletzt aufgerufen am: 26.02.2024).

- [73] G. E. Jellison, I. Paulauskas, L. A. Boatner und D. J. Singh. „Optical functions of KTaO₃ as determined by spectroscopic ellipsometry and comparison with band structure calculations“. In: *Physical Review B* 74.15 (2006).
- [74] J. Kaswan, V. N. Thakur, S. Singh, P. Kushwaha, K. K. Maurya, A. Kumar und A. K. Shukla. „High temperature impedance spectroscopy study of KTaO₃ (001) single crystal“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 863 (2021), S. 158317.
- [75] J. Kubacki, A. Molak, M. Rogala, C. Rodenbücher und K. Szot. „Metal–insulator transition induced by non-stoichiometry of surface layer and molecular reactions on single crystal KTaO₃“. In: *Surface Science* 606.15-16 (2012), S. 1252–1262.
- [76] 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.
- [77] H. Bae, J. Sigman, D. P. Norton und L. A. Boatner. „Surface treatment for forming unit-cell steps on the (001) KTaO₃ substrate surface“. In: *Applied Surface Science* 241.3-4 (2005), S. 271–278.
- [78] N. Nakagawa, H. Y. Hwang und D. A. Muller. „Why some interfaces cannot be sharp“. In: *Nature Materials* 5.3 (2006), S. 204–209.
- [79] S. Cook, M. T. Dylla, R. A. Rosenberg, Z. R. Mansley, G. J. Snyder, L. D. Marks und D. D. Fong. „The Vacancy–Induced Electronic Structure of the SrTiO₃–d Surface“. In: *Advanced Electronic Materials* 5.1 (2019), S. 1800460.
- [80] 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 SrTiO₃ surface“. In: *Nature Materials* 10.2 (2011), S. 114–118.
- [81] Z. Wang, Z. Zhong, X. Hao, S. Gerhold, B. Stöger, M. Schmid, J. Sánchez-Barriga, A. Varykhalov, C. Franchini, K. Held und U. Diebold. „Anisotropic two-dimensional electron gas at SrTiO₃(110)“. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 111.11 (2014), S. 3933–3937.
- [82] M. D’Angelo, R. Yukawa, K. Ozawa, S. Yamamoto, T. Hirahara, S. Hasegawa, M. G. Silly, F. Sirotti und I. Matsuda. „Hydrogen-induced surface metallization of SrTiO₃(001)“. In: *Physical Review Letters* 108.11 (2012), S. 116802.
- [83] F. V. E. Hensling, C. Baeumer, M.-A. Rose, F. Gunkel und R. Dittmann. „SrTiO₃ termination control: a method to tailor the oxygen exchange kinetics“. In: *Materials Research Letters* 8.1 (2020), S. 31–40.
- [84] S. Goyal, N. Wadehra und S. Chakraverty. „Tuning the Electrical State of 2DEG at LaVO₃ –KTaO₃ Interface: Effect of Light and Electrostatic Gate“. In: *Advanced Materials Interfaces* 7.16 (2020).

- [85] V. A. Trepakov, A. I. Gubaev, S. E. Kapphan, P. Galinetto, F. Rossella, L. A. Boatner, P. P. Syrnikov und L. Jastrabik. „UV Light-Induced IR Absorption and Photoconductivity in $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ “. In: *Ferroelectrics* 334.1 (2006), S. 113–123.
- [86] S. Goyal, R. Tomar und S. Chakraverty. „Photodynamics Study of KTaO_3 -Based Conducting Interfaces“. In: *ACS Applied Electronic Materials* 3.2 (2021), S. 905–911.
- [87] X. Hua, F. Meng, Z. Huang, Z. Li, S. Wang, B. Ge, Z. Xiang und X. Chen. „Tunable two-dimensional superconductivity and spin-orbit coupling at the $\text{EuO}/\text{KTaO}_3(110)$ interface“. In: *npj Quantum Materials* 7.1 (2022).
- [88] N. Kumar, N. Wadehra, R. Tomar, Shama, S. Kumar, Y. Singh, S. Dattagupta und S. Chakraverty. „Observation of Shubnikov–de Haas Oscillations, Planar Hall Effect, and Anisotropic Magnetoresistance at the Conducting Interface of $\text{EuO}-\text{KTaO}_3$ “. In: *Advanced Quantum Technologies* 4.1 (2021).
- [89] H. Zhang et al. „High-Mobility Spin-Polarized Two-Dimensional Electron Gases at EuO/KTaO_3 Interfaces“. In: *Physical Review Letters* 121.11 (2018), S. 116803.
- [90] M. Dumen, A. Singh, S. Goyal, C. Bera und S. Chakraverty. „Photoconductivity of the $\text{EuO}-\text{KTO}$ Interface: Effect of Intrinsic Carrier Density and Temperature“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 125.28 (2021), S. 15510–15515.
- [91] K.-M. Schindler. *XPS-Fitting: Igor procedures for fitting XPS spectra*. 2024. URL: <https://gitlab.informatik.uni-halle.de/phy-ogf/analysis-tools/xps-fitting> (zuletzt aufgerufen am: 26.02.2024).
- [92] D. A. Shirley. „High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold“. In: *Physical Review B* 5.12 (1972), S. 4709.
- [93] W. Widdra. *libhreeels: HREELS data handling and simulation*. 2024. URL: <https://gitlab.informatik.uni-halle.de/e3fm8/libhreeels> (zuletzt aufgerufen am: 26.02.2024).
- [94] J. Hlinka, J. Petzelt, S. Kamba, D. Noujni und T. Ostapchuk. „Infrared dielectric response of relaxor ferroelectrics“. In: *Phase Transitions* 79.1-2 (2006), S. 41–78.
- [95] J. D. Axe. „Apparent Ionic Charges and Vibrational Eigenmodes of BaTiO_3 and Other Perovskites“. In: *Physical Review* 157.2 (1967), S. 429–435.
- [96] J. C. Slater. „The Lorentz Correction in Barium Titanate“. In: *Physical Review* 78.6 (1950), S. 748–761.
- [97] J. T. Last. „Infrared-Absorption Studies on Barium Titanate and Related Materials“. In: *Physical Review* 105.6 (1957), S. 1740–1750.
- [98] 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 SrTiO_3-x “. In: *Physical Review. B, Condensed Matter* 59.20 (1999), S. 12842–12846.

- [99] J. Van Mechelen, D Van der Marel, C Grimaldi, A. Kuzmenko, N. Armitage, N. Reyren, H Hagemann und I. Mazin. „Electron-phonon interaction and charge carrier mass enhancement in SrTiO₃“. In: *Physical Review Letters* 100.22 (2008), S. 226403.
- [100] J. Devreese, S. Klimin, J. L. M. van Mechelen und D. Van Der Marel. „Many-body large polaron optical conductivity in SrTi(1-x)Nb(x)O₃“. In: *Physical Review B* 81.12 (2010), S. 125119.
- [101] J. L. M. Van Mechelen. „Charge and Spin electrodynamics of SrTiO₃ and EuTiO₃ studied by optical spectroscopy“. PhD thesis. University of Geneva, 2010.
- [102] S. Klimin, J. Tempere, J. T. Devreese, C. Franchini und G. Kresse. „Optical response of an interacting polaron gas in strongly polar crystals“. In: *Applied Sciences* 10.6 (2020), S. 2059.
- [103] J. Philibert. *Atom movements: Diffusion and mass transport in solids*. Monographies de physique. Les Ulis, Frankreich: Les Éditions de physique, 1991.
- [104] M. Kilo, C. Argirusis, G. Borchardt und R. A. Jackson. „Oxygen diffusion in yttria stabilised zirconia-experimental results and molecular dynamics calculations“. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5.11 (2003), S. 2219–2224.
- [105] D. Wrana, C. Rodenbücher, W. Belza, K. Szot und F. Krok. „In situ study of redox processes on the surface of SrTiO₃ single crystals“. In: *Applied Surface Science* 432 (2018), S. 46–52.
- [106] M. Yazdi-Rizi, P. Marsik, B. P. P. Mallett, K. Sen, A. Cerreta, A. Dubroka, M. Scigaj, F. Sánchez, G. Herranz und C. Bernhard. „Infrared ellipsometry study of photogenerated charge carriers at the (001) and (110) surfaces of SrTiO₃ crystals and at the interface of the corresponding LaAlO₃/SrTiO₃ heterostructures“. In: *Physical Review B* 95.19 (2017).
- [107] D. M. Kienzle, A. E. Becerra-Toledo und L. D. Marks. „Vacant-site octahedral tilings on SrTiO₃(001), the (sqrt13×sqrt13)R33.7° surface, and related structures“. In: *Physical Review Letters* 106.17 (2011), S. 176102.
- [108] Y.-f. Liu, Y.-n. Lu, M. Xu und L.-f. Zhoun. „Formation Mechanisms of Platelet Sr₃Ti₂O₇ Crystals Synthesized by the Molten Salt Synthesis Method“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 90.6 (2007), S. 1774–1779.
- [109] M. A. Mccoy, R. W. Grimes und W. E. Lee. „Phase stability and interfacial structures in the SrO–SrTiO₃ system“. In: *Philosophical Magazine A* 75.3 (1997), S. 833–846.
- [110] D. C. Meyer, A. A. Levin, T. Leisegang, E. Gutmann, P. Paufler, M. Reibold und W. Pompe. „Reversible tuning of a series of intergrowth phases of the Ruddlesden–Popper type SrO(SrTiO₃)_n in an (001) SrTiO₃ single-crystalline plate by an external electric field and its potential use for adaptive X-ray optics“. In: *Applied Physics A* 84.1-2 (2006), S. 31–35.
- [111] C. Noguera. „Theoretical investigation of the Ruddlesden-Popper compounds Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}(n=1-3)“. In: *Philosophical Magazine Letters* 80.3 (2000), S. 173–180.

- [112] T. Riedl, T. Gemming, T. Weissbach, G. Seifert, E. Gutmann, M. Zschornak, D. C. Meyer und S. Gemming. „ELNES study of chemical solution deposited SrO(SrTiO₃)(n) Ruddlesden-Popper films: experiment and simulation“. In: *Ultramicroscopy* 110.1 (2009), S. 26–32.
- [113] M. Zschornak, S. Gemming, E. Gutmann, T. Weißbach, H. Stöcker, T. Leisegang, T. Riedl, M. Tränkner, T. Gemming und D. C. Meyer. „Surface modeling and chemical solution deposition of SrO(SrTiO₃) Ruddlesden-Popper phases“. In: *Acta Materialia* 58.14 (2010), S. 4650–4659.
- [114] C. Verdi, F. Caruso und F. Giustino. „Origin of the crossover from polarons to Fermi liquids in transition metal oxides“. In: *Nature Communications* 8.1 (2017), S. 15769.
- [115] M Schneider, W. Richter, R Keding und C Rüssel. „XPS investigations on coordination and valency of Ti in fresnoite glasses and glass ceramics“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 226.3 (1998), S. 273–280.
- [116] N. B. Brookes, G. Thornton und F. M. Quinn. „SrTiO₃(100) step sites as catalytic centers for H₂O dissociation“. In: *Solid State Communications* 64.3 (1987), S. 383–386.
- [117] L.-Q. Wang, K. F. Ferris und G. S. Herman. „Interactions of H₂O with SrTiO₃(100) surfaces“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 20.1 (2002), S. 239–244.
- [118] E. Holmström, P. Spijker und A. S. Foster. „The interface of SrTiO₃ and H₂O from density functional theory molecular dynamics“. In: *Proceedings. Mathematical, Physical, and Engineering Sciences* 472.2193 (2016), S. 20160293.
- [119] J. Jiang, K. Kato, H. Fujimori, A. Yamakata und Y. Sakata. „Investigation on the highly active SrTiO₃ photocatalyst toward overall H₂O splitting by doping Na ion“. In: *Journal of Catalysis* 390 (2020), S. 81–89.
- [120] A. Oelschläger. „Schwingungsspektroskopie an ultradünnen Europiumoxiden“. Masterarbeit. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2022.
- [121] N. Tsuda. *Electronic conduction in oxides*. Bd. 94. Springer Science & Business Media, 2000.
- [122] A. Mauger und C Godart. „The magnetic, optical, and transport properties of representatives of a class of magnetic semiconductors: The europium chalcogenides“. In: *Physics Reports* 141.2-3 (1986), S. 51–176.
- [123] J.-P. Lehtiö, T Hadamek, M Kuzmin, P Laukkanen und A. Demkov. „Evidence for the Eu 4f character of conduction-band edge at the Eu₂O₃ surface studied by scanning tunneling spectroscopy“. In: *Surface Science* 705 (2021), S. 121763.
- [124] S. A. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Bd. 1. Springer, 2007.
- [125] S. Jandl, M. Banville, P. Dufour, S. Coulombe und La Boatner. „Infrared study of oxygen vacancies in KTaO₃“. In: *Physical Review. B, Condensed Matter* 43.10 (1991), S. 7555–7560.

- [126] A. Santander-Syro, C Bareille, F Fortuna, O Copie, M Gabay, F Bertran, A Taleb-Ibrahimi, P Le Fèvre, G Herranz, N Reyren et al. „Orbital symmetry reconstruction and strong mass renormalization in the two-dimensional electron gas at the surface of KTaO_3 “. In: *Physical Review B* 86.12 (2012), S. 121107.
- [127] K Zou, S. Ismail-Beigi, K. Kisslinger, X. Shen, D. Su, F. Walker und C. Ahn. „ $\text{LaTiO}_3/\text{KTaO}_3$ interfaces: A new two-dimensional electron gas system“. In: *APL Materials* 3.3 (2015).
- [128] K. Rubi, S. Zeng, F. Bangma, M. Goiran, A Ariando, W. Escoffier und U. Zeitler. „Electronic subbands in the $\alpha\text{-LaAlO}_3/\text{KTaO}_3$ interface revealed by quantum oscillations in high magnetic fields“. In: *Physical Review Research* 3.3 (2021), S. 033234.
- [129] J. G. Endriz und W. E. Spicer. „Reflectance Studies of Ba, Sr, Eu, and Yb“. In: *Physical Review B* 2.6 (1970), S. 1466–1492.
- [130] H. Son, Y.-J. Choi, Y.-H. Ra, Y.-J. Lee, J.-H. Kim, S. W. Kim, T.-Y. Lim, J. Hwang und D.-W. Jeon. *Influence of post-annealing on properties of $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ epilayer grown by halide vapor phase epitaxy*. IEEE, 19.05.2019 - 23.05.2019, S. 1–2.
- [131] M. Al-Mansoori, S. Al-Shaibani, A. Al-Jaedi, J. Lee, D. Choi und F. S. Hasoon. „Effects of gas flow rate on the structure and elemental composition of tin oxide thin films deposited by RF sputtering“. In: *AIP Advances* 7.12 (2017).
- [132] S. Guan, L. Hao, M. Murayama, X. Xie, S. Komuro und X. Zhao. „Influence of anneal temperature in air on surface morphology and photoluminescence of ZnO thin films“. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 522 (2019), S. 012004.
- [133] F. Piallat, V. Beugin, R. Gassilloud, L. Dussault, B. Pelissier, C. Leroux, P. Caubet und C. Vallée. „Interface and plasma damage analysis of PEALD TaCN deposited on HfO_2 for advanced CMOS studied by angle resolved XPS and C–V“. In: *Applied Surface Science* 303 (2014), S. 388–392.
- [134] Y. Chen, Y. Yan, J. Wu, C. Wang, J. Y. Lin, J. S. Zhao und C. S. Hwang. „Electroforming-Free, Flexible, and Reliable Resistive Random-Access Memory Based on an Ultrathin TaOx Film“. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 12.9 (2020), S. 10681–10688.
- [135] J. A. Batsis, G. G. Boateng, L. M. Seo, C. L. Petersen, K. L. Fortuna, E. V. Wechsler, R. J. Peterson, S. B. Cook, D. Pidgeon, R. S. Dokko, R. J. Halter und D. F. Kotz. „Development and Usability Assessment of a Connected Resistance Exercise Band Application for Strength-Monitoring“. In: *World Academy of Science, Engineering and Technology* 13.5 (2019), S. 340–348.
- [136] 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. 215–218.

- [137] E. Maria Zollner, F. Schuster, K. Meinel, P. Stötzner, S. Schenk, B. Allner, S. Förster und W. Widdra. „Two-Dimensional Wetting Layer Structures of Reduced Ternary Oxides on Ru(0001) and Pt(111)“. In: *Physica Status Solidi (b)* 257.7 (2020), S. 1900655.
- [138] 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 SrTiO₃-Pt(111) system“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 29.13 (2017), S. 134002.
- [139] R. Mas-Ballesté, C. Gómez-Navarro, J. Gómez-Herrero und F. Zamora. „2D materials: to graphene and beyond“. In: *Nanoscale* 3.1 (2011), S. 20–30.
- [140] S. Surnev, M. Ramsey und F. Netzer. „Vanadium oxide surface studies“. In: *Progress in Surface Science* 73.4-8 (2003), S. 117–165.
- [141] W.-Y. Ko, Y.-F. Chen, K.-M. Lu und K.-J. Lin. „Porous honeycomb structures formed from interconnected MnO₂ sheets on CNT-coated substrates for flexible all-solid-state supercapacitors“. In: *Scientific Reports* 6 (2016), S. 18887.
- [142] F. Sedona, G. A. Rizzi, S. Agnoli, F. X. Llabrés i Xamena, A. Papageorgiou, D. Ostermann, M. Sambì, P. Finetti, K. Schierbaum und G. Granozzi. „Ultrathin TiO_x films on Pt(111): a LEED, XPS, and STM investigation“. In: *The Journal of Physical Chemistry. B* 109.51 (2005), S. 24411–24426.
- [143] D. Ragazzon, A. Schaefer, M. H. Farstad, L. E. Walle, P. Palmgren, A. Borg, P. Uvdal und A. Sandell. „Chemical vapor deposition of ordered TiO_x nanostructures on Au(111)“. In: *Surface Science* 617 (2013), S. 211–217.
- [144] S. Surnev, G. Kresse, M. Sock, M. G. Ramsey und F. P. Netzer. „Surface structures of ultrathin vanadium oxide films on Pd(111)“. In: *Surface Science* 495.1-2 (2001), S. 91–106.
- [145] P. Jeske, G. Haselhorst, T. Weyhermueller, K. Wieghardt und B. Nuber. „Synthesis and characterization of mononuclear octahedral titanium (IV) complexes containing Ti: O, Ti (O₂), and Ti (OCH₃)_x (x= 1-3) structural units“. In: *Inorganic Chemistry* 33.11 (1994), S. 2462–2471.
- [146] A. Chikina, F. Lechermann, M.-A. Husanu, M. Caputo, C. Cancellieri, X. Wang, T. Schmitt, M. Radovic und V. N. Strocov. „Orbital Ordering of the Mobile and Localized Electrons at Oxygen-Deficient LaAlO₃/SrTiO₃ Interfaces“. In: *ACS Nano* 12.8 (2018), S. 7927–7935.
- [147] M. L. Crespillo, J. T. Graham, F. Agulló-López, Y. Zhang und W. J. Weber. „Isolated oxygen vacancies in strontium titanate shine red: Optical identification of Ti³⁺ polarons“. In: *Applied Materials Today* 12 (2018), S. 131–137.
- [148] M. L. Crespillo, J. T. Graham, F. Agulló-López, Y. Zhang und W. J. Weber. „Real-Time Identification of Oxygen Vacancy Centers in LiNbO₃ and SrTiO₃ during Irradiation with High Energy Particles“. In: *Crystals* 11.3 (2021), S. 315.

- [149] F. Ellinger, M. Shafiq, I. Ahmad, M. Reticcioli und C. Franchini. „Small polaron formation on the Nb-doped SrTiO₃ (001) surface“. In: *Physical Review Materials* 7.6 (2023), S. 064602.
- [150] X. Hao, Z. Wang, M. Schmid, U. Diebold und C. Franchini. „Coexistence of trapped and free excess electrons in SrTiO₃“. In: *Physical Review B* 91.8 (2015), S. 085204.
- [151] Z. Chen et al. „Two-Dimensional Superconductivity at the LaAlO₃/KTaO₃(110) Heterointerface“. In: *Physical Review Letters* 126.2 (2021), S. 026802.
- [152] A. Frova und P. J. Boddy. „Optical Field Effects and Band Structure of Some Perovskite-Type Ferroelectrics“. In: *Physical Review* 153.2 (1967), S. 606–616.

Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle allen Menschen danken, die diese Arbeit direkt und indirekt ermöglicht haben. Beginnend mit meinem Betreuer Prof. Widdra, der es mir ermöglicht hat, an einem extrem seltenen Messgerät meine Doktorarbeit zu verfassen, das weltweit seinesgleichen sucht. Auch wenn es nicht immer einfach war, hatte ich immer das Gefühl mit einer neuen Idee aus unseren Diskussionen zu gehen.

Ein weiterer großer Dank gilt Micha (Schindler), der mich schon während meiner Schulzeit unter seine Fittiche nahm und in mir die Begeisterung für das Forschen entfachte. Ohne dein Zutun, wäre ich wahrscheinlich nie zum Physik-Studium gekommen. Auch während meiner Doktoratszeit, gab es selten ein fachliches oder gesellschaftliches Thema, das man nicht mit dir erörtern konnte und danach ein wenig mehr wusste als zuvor.

Während meiner Promotionszeit hatte ich das große Vergnügen, meine Kenntnisse an die kommende Wissenschaftlergeneration weiter geben zu können. Ohne die Lehrtätigkeit als extrinsische Motivation wäre diese Doktorarbeit wohl nicht zustande gekommen. Besonders herzlich möchte ich mich bei Anne bedanken, deren Ausbildung mir an vielen Gelegenheiten aufgezeigt hat, wie ich Wissen besser vermitteln kann. Du hast mir stets den Rücken frei gehalten von „einfach mal das HREELS/XPS ausschalten“, bis hin zur Vertretung meiner Lehrveranstaltungen. Ich hätte mir keine bessere Laborpartnerin wünschen können.

Ein weiterer großer Dank gilt Robin für unsere schier endlosen Diskussionen über Spektroskopie, Elektronenkonfigurationen und allerlei Unsinn. Danke insbesondere für deine stets deeskalierende Sicht auf die Probleme des (Labor-)Alltags.

Auch wenn er nicht in unsere Gruppe tätig war, möchte ich mich ganz herzlich bei Micha (Berger) bedanken. Danke, dass du immer ein offenes Ohr für mich hattest, von einfachen Fragen zur theoretischen Physik bis hin zum Unverständnis über Strukturen im Wissenschaftssystem.

Zum Beginn meines Doktorats hätte ich niemals gedacht, dass ein Großteil meiner finalen Arbeit auf Python-Codes aufbauen würde. Vielen Dank daher an Betty und Basti, die mir ungemein geholfen haben, mein Coding zu verbessern. An dieser Stelle möchte ich mich außerdem bei Ralf Kulla, Pitt Dorschel und Dirk Espenhahn bedanken, die mich maßgeblich dabei unterstützt haben, diverse Bauprojekte im Labor zu konzipieren und umzusetzen.

Ein riesiger Dank gilt meiner Familie, ohne deren Unterstützung ich niemals so weit gekommen wäre. Insbesondere möchte ich meiner Frau danken, die mich durch so manche schwere Phase begleitet und wenn nötig wieder aufgerichtet hat. Zu guter Letzt danke ich meinen beiden Töchtern, die mir auf ihre ganz eigene Weise die Bedeutung des Spruchs: „The only people who will remember that you worked late are your kids.“ gezeigt haben.

Eigenständigkeitserklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich gemäß §5 Abs. 2b der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen-Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg vom 13.07.2016, die vorliegende Dissertation

Experimentelle Untersuchung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung in oberflächennahen 2DEG-Systemen

selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst und nur die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Die Stellen, die dem Wortlaut oder dem Sinn nach anderen Werken entnommen sind, sind unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht. Diese Arbeit wurde weder in gleicher oder ähnlicher Form im Rahmen eines anderen Prüfungsverfahrens vorgelegt, noch veröffentlicht.

Hannes Herrmann,
Halle, 10. Februar 2025

Lebenslauf

Persönliche Informationen

Name | Hannes Herrmann

Ausbildung

| | |
|-------------|---|
| 2020 – 2024 | Promotion (Dr. rer. nat.) in der Gruppe von Prof. Dr. W. Widdra an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg Thema der Promotion: <i>Experimentelle Untersuchung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung in oberflächennahen 2DEG-Systemen</i> |
| 2015 – 2018 | Master of Science (Master Sc.) in Physik an der Karl-Franzens-Universität Graz Thema der Masterarbeit: <i>Adsorption of H₂TPP on MgO and characterization of SmB₆ surfaces at low temperatures</i> |
| 2012 – 2015 | Bachelor of Science (B.Sc.) in Physik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg Thema der Bachelorarbeit: <i>Wachstumszyklen von periodischen und quasikristallinen BaTiO₃-abgeleiteten Schichtstrukturen auf Pt(111)</i> |
| 2005 – 2012 | Allgemeine Hochschulreife Georg-Cantor-Gymnasium, Halle (Saale) |

Halle (Saale), 26. März 2024

Publikationsliste

- Herrmann, H., Hlawenka, P., Siemensmeyer, K., Weschke, E., Sánchez-Barriga, J., Varykhalov, A., Shitsevalova, N. Y., Dukhnenko, A. V., Filipov, V. B., Gabáni, S., Flachbart, K., Rader, O., Sterrer, M., Rienks, E. D. L.
Contrast Reversal in Scanning Tunneling Microscopy and Its Implications for the Topological Classification of SmB₆
Adv. Mater. (2020), 32, 1906725. <https://doi.org/10.1002/adma.201906725>
- Egger, L., Hollerer, M., Kern, C. S., Herrmann, H., Hurdax, P., Haags, A., Yang, X., Gottwald, A., Richter, M., Soubatch, S., Tautz, F. S., Koller, G., Puschnig, P., Ramsey, M. G., Sterrer, M.
Charge-Promoted Self-Metalation of Porphyrins on an Oxide Surface
Angew. Chem. Int. Ed. (2021), 60, 5078. <https://doi.org/10.1002/anie.202015187>

Konferenzbeiträge

- Herrmann, H., Schumann, F., Widdra, W.
Reversible switching of the 2D electron gas of SrTiO₃(001) studied by HREELS
85. DPG Frühjahrstagung, Regensburg (2022)
- Herrmann, H., Oelschläger, A., Widdra, W.
Electron-phonon coupling for the 2D electron gas at EuO/KTaO₃(001) studied by HREELS
86. DPG Frühjahrstagung, Dresden (2023)
- Herrmann, H., Schumann, F., Widdra, W.
Reversible switching of the 2D electron gas of SrTiO₃(001) studied by HREELS and XPS
36th European Conference on Surface Science, Lodz (2023)
- Herrmann, H., Oelschläger, A., Widdra, W.
Low-energy excitations at SrTiO₃(001) surfaces in absence and presence of a two-dimensional electron gas
87. DPG Frühjahrstagung, Berlin (2024)