elektronisches dokument
ULB Sachsen-Anhalt

Oberflächenphysikalische Untersuchungen an $BaTiO_3$

Christian Hagendorf

Oberflächenphysikalische Untersuchungen an ein- und polykristallinem $BaTiO_3$

Morphologie, atomare und elektronische Struktur

Dissertation

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

elektronisches dokument
ULB Sachsen-Anhalt

vorgelegt
der Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg

von Diplom-Physiker Christian Hagendorf
geboren am 7.12.1969 in Halle (Saale)

Gutachter:
1. Prof. Dr. Henning Neddermeyer
2. PD Dr. Dietrich Hesse
3. Prof. Dr. Manfred Neumann

Halle (Saale), 5.7.2000

1 Einleitung 7

2 Grundlagen 11

2.1 Physikalische Eigenschaften von $BaTiO_3$ **11**
2.1.1 Perowskitstruktur **11**
2.1.2 Elektronische Struktur **12**
2.1.3 Phasenübergänge **13**
2.1.4 Ferroelektrische Domänen **14**
2.1.5 Defekte **15**
2.1.6 Oberflächen und Grenzflächen **17**
2.1.7 Herstellung von $BaTiO_3$-Einkristallen und Keramiken **21**

2.2 Oberflächenphysikalische Methoden **23**
2.2.1 Chemische Analyse **23**
2.2.2 Oberflächenmorphologie **25**
2.2.3 Atomare Struktur **28**
2.2.4 Elektronische Struktur **31**

3 Experimentelles 35

3.1 Apparatur **35**
3.1.1 Präparationskammer **36**
3.1.2 Analysekammer **37**

3.2 Materialien **42**
3.2.1 $BaTiO_3$-Einkristalle **42**
3.2.2 Polykristallines $BaTiO_3$ **42**
3.2.3 Probenhalterung **42**
3.2.4 Pyrometrische Temperaturmessung an $BaTiO_3$ **42**

4 Ergebnisse 45

4.1 Präparation und allgemeine Charakterisierung **45**
4.1.1 Reduktion durch UHV-Tempern **45**
4.1.2 Ionenätzen (Sputtern) **56**
4.1.3 Oxidation **66**

4.2 Rekonstruktionen der $BaTiO_3$(001)-Oberfläche **72**
4.2.1 Stöchiometrische $\begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}$/(2×2)-Rekonstruktion **72**
4.2.2 Nicht stöchiometrische $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 2 & 3 \end{bmatrix}$-, $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 6 \end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix} -3 & 2 \\ 2 & 3 \end{bmatrix}$-Rekonstruktionen **77**

4.3 $BaTiO_3$(111)-Oberflächen **98**
4.3.1 Rekonstruktionen nach UHV-Tempern **98**
4.3.2 $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$/(√3×√3)R30°-Rekonstruktion **103**

4.4 Ferroelektrische Domänen **116**
4.4.1 SEM-Abbildung von Domänen in $BaTiO_3$(001) **116**
4.4.2 STM-Abbildung von Domänen in $BaTiO_3$(001) und (111) **120**

4.5 Polykristalline $BaTiO_3$-Oberflächen **124**

5 Zusammenfassung 133

A Anhang 137
A.1 Auslöschungen im LEED-Muster der $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 6 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion **137**
A.2 Ferroelektrische 90°-a-c-Domänengrenzen an $BaTiO_3$(001) und (111) **138**

Literatur 141

Abkürzungen 149

1 Einleitung

Bariumtitanat ($BaTiO_3$) ist wegen seiner interessanten physikalischen Eigenschaften und seiner technologischen Bedeutung eine der meist untersuchten ternären Verbindungen. Seit seiner Entdeckung als erstes keramisches Material mit ferroelektrischen Eigenschaften [1] wird es immer wieder als Modell-Ferroelektrikum herangezogen. Aufgrund des einfachen, perowskitischen Kristallgitters eignet es sich hervorragend zur Untersuchung des Zusammenhangs zwischen ferroelektrischen Eigenschaften und Kristall- beziehungsweise Mikrostruktur. Die hohe Permittivität ferroelektrischer Materialien wie $BaTiO_3$ wird technologisch im einfachsten Fall für Dielektrika in Kondensatoren genutzt. Darüber hinaus ergeben sich vielfältige Anwendungen aus der permanenten Polarisierbarkeit, dem anisotropen Brechungsindex sowie dem piezo- und pyroelektrischen Verhalten und der elektrooptischen Aktivität [2].

Die verschiedenen Phasenübergänge in $BaTiO_3$ sind für diese Effekte von besonderer Bedeutung, denn die temperaturabhängigen, kristallographischen Verschiebungen werden von ausgeprägten Änderungen des elektrischen, mechanischen und optischen Materialverhaltens begleitet. Diese Eigenschaften lassen sich zusätzlich in weiten Bereichen variieren, indem gezielt ein-, zwei- und dreidimensionale Defektstrukturen in das Material eingebracht werden [3, 4]. Ein typisches Beispiel für das resultierende, komplexe Materialverhalten ist der nichtlineare, positive Temperaturkoeffizient des Widerstandes (PTC(R)-Effekt) in $BaTiO_3$-Keramiken, der durch das Zusammenspiel von Merkmalen wie n-Leitfähigkeit, Gefügestruktur und ferroparaelektrischer Phasenumwandlung entsteht [5, 6].

Während $BaTiO_3$-Funktionskeramiken in der technologischen Anwendung für elektrische Schutzschaltungen, Kaltleiter und Thermistoren seit Langem etabliert sind, wurde einkristallines Material bisher hauptsächlich als Referenz- und Modellsystem für Forschungszwecke genutzt. Neuerdings zeichnet sich ein zunehmendes technologisches Interesse an einkristallinen

Oberflächen von $BaTiO_3$ und ähnlichen Verbindungen ab. Beispielsweise werden einige perowskitische Verbindungen wegen ihrer ähnlichen Gitterstruktur als Substratmaterial für supraleitende, dünne Schichten [7, 8] verwendet. Einkristalline $SrTiO_3$-Oberflächen spielen eine wichtige Rolle bei Untersuchungen zur Photoelektrolyse von H_2O [9, 10].

Die Herstellung und Charakterisierung dünner, ferroelektrischer $BaTiO_3$-Schichten wird in verschiedenen Arbeiten untersucht [11, 12], da die Dünnschicht-Technologie aufgrund der vielfältigen Eigenschaften ferroelektrischer Materialien ein breites Anwendungsfeld bietet [13]. Zum Beispiel erlaubt die oben erwähnte, hohe Permittivität der Ferroelektrika den Einsatz von kleineren Speicherkondensatoren in dynamischen Direktzugriff-Speicherelementen (high-ε DRAM). Durch die dauerhafte Polarisierbarkeit wird die Herstellung von ferroelektrischen Permanentspeicherbausteinen (NVFRAM) möglich. Die piezo- und pyroelektrischen Eigenschaften von ferroelektrischen dünnen Filmen lassen sich für den Bau von Mikroaktuatoren oder Infrarotsensoren optimieren. Schließlich wird die elektrooptische Aktivität, die Veränderung des Brechungsindexes beim Anlegen einer Spannung, in optischen Schaltern, Filtern oder Anzeigen eingesetzt.

Für dünne Schichten ist von hohem Interesse, wie sich die Materialeigenschaften bei fortschreitender Miniaturisierung der Bauteile verändern. Die Eigenschaften der Grenz- und Oberflächen erlangen hierbei ein immer größeres Gewicht, da die Anzahl der Atome in Oberflächennähe gegenüber der im Volumen stetig zunimmt. In polykristallinem Material werden die physikalischen Merkmale aus denselben Gründen stark von der mikro- und nanoskopischen Struktur innerer Grenzflächen beeinflusst [14]. Auf atomarer Ebene sind die strukturellen, ferroelektrischen und defektinduzierten Phänomene jedoch selbst an einfachen $BaTiO_3$-Einkristalloberflächen kaum verstanden. Dementsprechend erscheint eine Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung, der atomaren und elektronischen Struktur sowie besonderer defektinduzierter Merkmale von Grenz- und Oberflächen notwendig, um zu einem grundlegenden Verständnis der physikalischen Eigenschaften von Einkristalloberflächen, dünnen Schichten und polykristallinem $BaTiO_3$ zu gelangen.

In dieser Arbeit wird die Morphologie, die atomare und elektronische Struktur von ein- und polykristallinen $BaTiO_3$-Oberflächen eingehend untersucht. Die an (001)- und (111)-Einkristalloberflächen gewonnenen Erkenntnisse bilden die Grundlage für erste Experimente an polykristallinem $BaTiO_3$. Einen Schwerpunkt der Arbeit stellt die Präparation definierter ein- und polykristalliner Oberflächen durch Polieren, Sputtern (Ionenätzen) und Tempern in Ultrahochvakuum (UHV) und O_2-Atmosphäre dar, da aus der Literatur nur wenige oberflächenphysikalischen Untersuchungen an $BaTiO_3$ bekannt sind. Weiterhin werden die erhaltenen Oberflächen bezüglich ihrer morphologischen Eigenschaften (Kristallterrassen, Gefügestruktur, ferroelektrische Domänen), der chemischen Zusammensetzung (Segregationen, Terminierung), der atomaren und elektronischen Struktur (Rekonstruktionen, Defekte) charakterisiert. Zur Untersuchung der vielfältigen und komplexen Eigenschaften von $BaTiO_3$ werden verschiedene oberflächen-

physikalische Methoden wie *Raster-Tunnel-* und *Raster-Kraft-Mikroskopie* (STM/AFM), *Photoelektronen-Spektroskopie mit Röntgen-* und *ultraviolettem Licht* (XPS/UPS), *Augerelektronen-Spektroskopie* (AES), *Raster-Augerelektronen-Mikroskopie* (SAM) und *Raster-Elektronen-Mikroskopie* (SEM), *Streuspektroskopie niederenergetischer Ionen* (LEIS) und *Beugung langsamer Elektronen* (LEED) eingesetzt.

Nach dieser Einleitung folgt im zweiten Kapitel der Arbeit ein Überblick über theoretische und empirische Modelle zur Beschreibung der physikalischen Eigenschaften von $BaTiO_3$. Die einzelnen Punkte sind hinsichtlich der nachfolgenden Untersuchungen an vorzugsweise einkristallinen Oberflächen ausgewählt. Weiterhin werden die verwendeten Messmethoden mit ihren Möglichkeiten und Grenzen zur Bestimmung von chemischen, morphologischen, atomaren sowie elektronischen Oberflächeneigenschaften vorgestellt.

Die experimentellen Voraussetzungen für die Präparation und die Analyse der Oberflächen werden im dritten Kapitel beschrieben. Da die Messapparatur im Rahmen dieser Arbeit erstmals eingesetzt wurde und einige apparative Erweiterungen notwendig waren, werden an den entsprechenden Stellen Spezifikationen und Kalibrierungsdaten angegeben.

Die Darstellung und Diskussion der Ergebnisse im vierten Kapitel ist in fünf Abschnitte unterteilt. Im ersten Abschnitt werden am Beispiel der $BaTiO_3(001)$-Oberfläche die Oberflächeneigenschaften nach der Präparation durch Tempern unter reduzierenden Bedingungen, unter oxidierenden Bedingungen und durch Sputtern umfassend untersucht. Anhand dieser Ergebnisse wurden thermodynamische Bedingungen ausgewählt, die die reproduzierbare Präparation von definierten $BaTiO_3$-Oberflächen erlauben.

Die beobachteten Rekonstruktionen der (001)-Oberfläche werden im zweiten Abschnitt bezüglich ihrer chemischen, atomaren und elektronischen Eigenschaften beschrieben und verglichen. Die experimentellen Ergebnisse legen eine Unterscheidung der Rekonstruktionen anhand ihrer O-Leerstellen-Konzentration nahe. Ausgehend von TiO_{2-x}-terminiertem $BaTiO_3(001)$ wird ein Rekonstruktionsmodell mit geordneten Ti^{3+}-O-Leerstellen-Komplexen vorgeschlagen.

Im dritten Abschnitt werden die Untersuchungen an der polaren $BaTiO_3(111)$-Oberfläche dargestellt und diskutiert. Einerseits lassen sich bei der Präparation unter stark reduzierenden Bedingungen Terrassen mit verschiedenen Rekonstruktionen beobachten, die auf unterschiedliche Terminierungen und Defektstrukturen hindeuten. Andererseits können unter bestimmten Bedingungen wohlgeordnete (111)-Oberflächen mit einer einheitlichen $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}/(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$-Rekonstruktion hergestellt werden. Die Eigenschaften dieser Rekonstruktion werden bestimmt und mit denen der rekonstruierten (001)-Oberfläche verglichen.

Die Einflüsse der ferroelektrischen Domänenstruktur auf die Morphologie von einkristallinen $BaTiO_3$-Oberflächen sind Gegenstand des vierten Abschnitts. Mit SEM und AES sowie STM lassen sich Konfigurationen, Dynamik und Oberflächeneigenschaften von ferroelektrischen Domänen mit hoher Auflösung und Oberflächenempfindlichkeit abbilden. Insbesondere

ermöglicht die topographische Auswertung der STM-Bilder die Bestimmung der Kristallverzerrung durch 90°-a-c-Domänengrenzen an (001)- und (111)-Oberflächen.

Der fünfte Abschnitt behandelt die Präparationsbedingungen und die Eigenschaften von polykristallinen $BaTiO_3$-Oberflächen. Mit den an Einkristallen entwickelten Präparationsverfahren werden saubere und glatte, polykristalline Oberflächen präpariert, die mit AFM/STM untersucht werden können. Topographische und elektronische Anteile des Bildkontrastes von Kristallitkörnern und Korngrenzen lassen sich durch den kombinierten Einsatz von STM und AFM trennen.

Abschließend werden die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst. Darüber hinaus wird ein Ausblick auf aktuelle und geplante Untersuchungen an $BaTiO_3$-Oberflächen gegeben.

2 Grundlagen

2.1 Physikalische Eigenschaften von $BaTiO_3$

Die interessanten Eigenschaften von $BaTiO_3$ werden durch seine atomare und elektronische Struktur unter den gegebenen stöchiometrischen Bedingungen bestimmt. Hinzu kommen Einflüsse durch Inhomogenitäten wie ferroelektrische Domänen, innere und äußere Grenzflächen. In diesem Kapitel werden die wesentlichen Merkmale von $BaTiO_3$ und modellhafte Vorstellungen zum Materialverhalten im Hinblick auf die Präparation und Charakterisierung von schwerpunktmäßig einkristallinen Oberflächen zusammengefasst.

2.1.1 Perowskitstruktur

$BaTiO_3$ gehört zu den Titanaten aus der Familie der ternären, perowskitischen Übergangsmetalloxide. Am einfachsten lässt sich $BaTiO_3$ in seiner kubischen – der paraelektrischen – Kristallkonfiguration beschreiben (Abbildung 2.1). Ba befindet sich auf den Ecken der Einheitszelle, O in der flächen- und Ti in der raumzentrierten Position. Alternativ kann diese Gitterstruktur aus eckenverknüpften O-Oktaedern mit Ti im Inneren zusammengesetzt werden. Ba nimmt dann die 12-fach O-koordinierten Lückenplätze zwischen den Lagen der O-Oktaeder ein [3]. Neben dieser hochsymmetrischen Anordnung der Atome treten weitere kristallographische Phasen auf, deren Kristallsymmetrie durch Verzerrungen der Einheitszelle gebrochen wird (2.1.3).

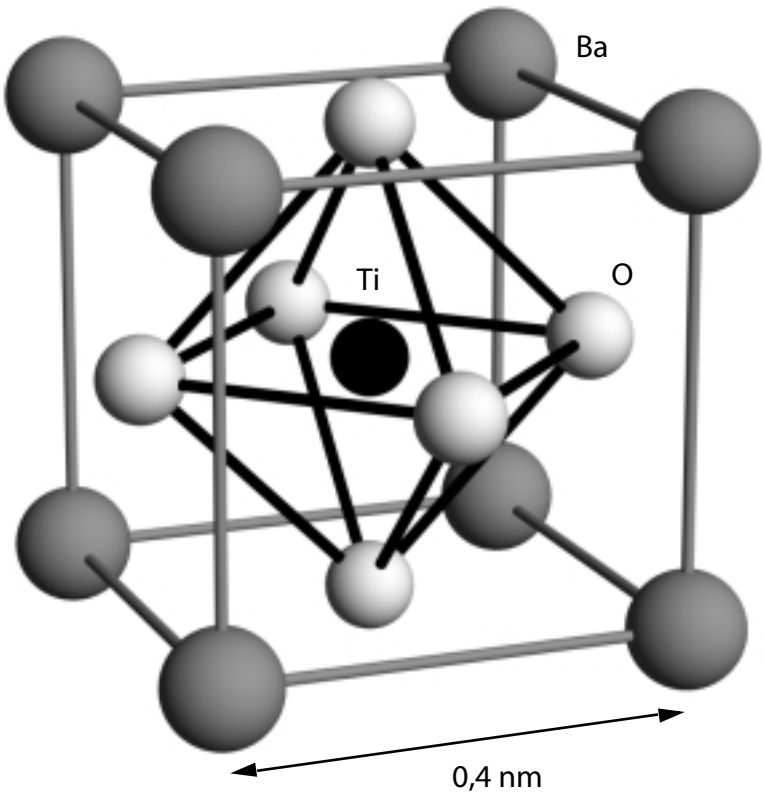


Abbildung 2.1
Modell der Einheitszelle von $BaTiO_3$ mit kubischer Symmetrie

2.1.2 Elektronische Struktur

In erster Näherung wird die elektronische Struktur von $BaTiO_3$ im Ionenmodell mit lokalisierten Ladungen betrachtet. Die Einheitszelle ist aus O^{2-}, Ti^{4+} und Ba^{2+} aufgebaut, wobei die höchsten besetzten die O 2p-Zustände und die niedrigsten unbesetzten die Ti 3d-Zustände sind.

Berechnungen der partiellen Zustandsdichten in der Bandtheorie [15] bestätigen, dass das Valenzband im Wesentlichen von O 2p-Zuständen gebildet wird, während das Leitungsband aus Ti 3d-Zuständen entsteht (Abbildung 2.2). Die Bandlücke ergibt sich in Übereinstimmung mit Messungen der optischen Absorptionskante [16] zu etwa 3,3 eV. Vor Allem im unteren Teil des Valenzbandes sind die Ti- und O-Zustände teilweise hybridisiert, was auf die kovalenten Anteile der Ti-O-Bindung hinweist.

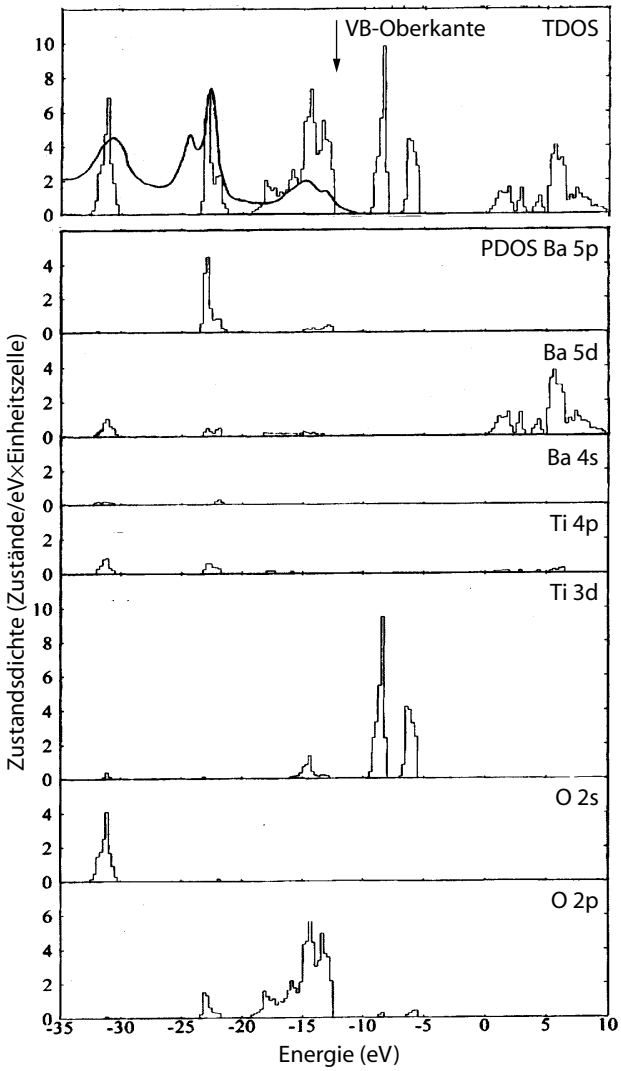


Abbildung 2.2
Totale (TDOS) und partielle (PDOS) Zustandsdichte von $BaTiO_3$, berechnet nach der SCC-XHTB-Methode („self-consistent-charge extended Hückel tight-binding method") [15]

Die obersten besetzten Zustände von Ba liegen weit unterhalb des Valenzbandes (5 eV). Folglich tritt keine Hybridisierung mit Valenzbandzuständen auf. Daher ähnelt die elektronische Struktur von $BaTiO_3$ in der Nähe der Fermienergie der von TiO_2. Die Ionenladungen werden nach der LAPW- („linearized augmented plane wave") Methode [17] für Ba zu 2+ und aufgrund der hybridisierten Ti-O-Bindung für Ti zu 2,9+ und für O zu 1,6– berechnet.

2.1.3 Phasenübergänge

Die TiO_6^{8-}-Oktaeder weisen eine hohe elektrische Polarisierbarkeit auf, die sich in einem einfachen Modell durch die relativ kleinen Ti^{4+}-Ionen innerhalb der größeren O^{2-}-Oktaeder erklären lässt [3]. Abhängig von der Temperatur führt dies zum Auftreten einer spontanen elektrischen Polarisation und einer Veränderung der Gitterkonstanten (Abbildung 2.3a).

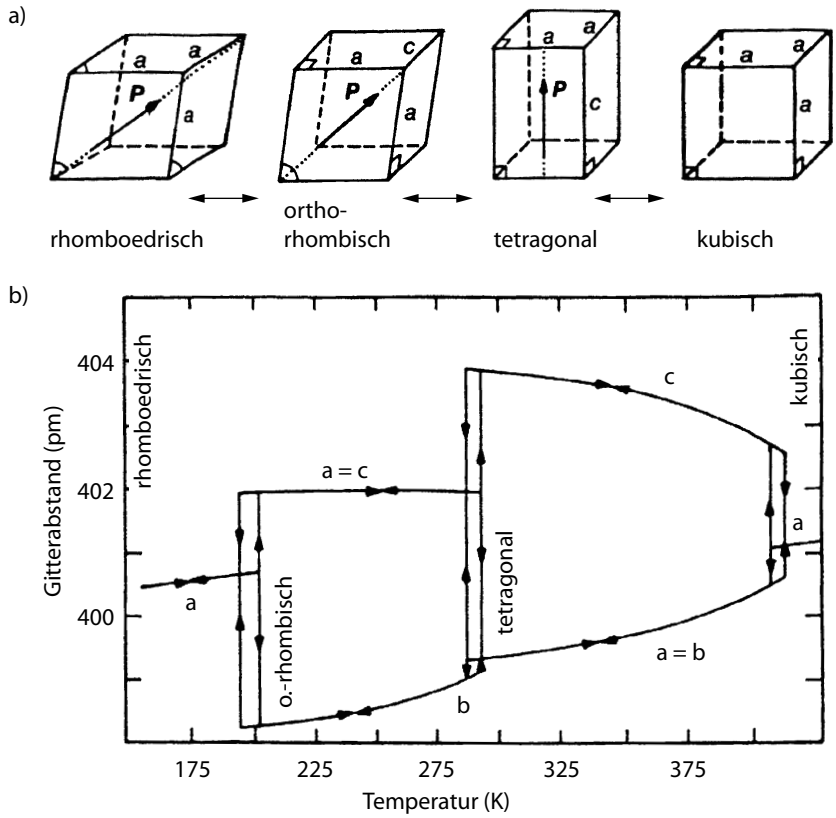


Abbildung 2.3
a) Symmetrie der Einheitszelle und elektrische Polarisation P der kristallographischen Phasen von $BaTiO_3$,
b) Gitterparameter a, c in Abhängigkeit von der Temperatur [1]

Im Bereich von 100–400 K sind drei Übergänge zwischen vier verschiedenen kristallographischen Phasen anzutreffen, die sich neben der spezifischen Symmetrie der Einheitszelle durch die Richtung der spontanen Polarisation auszeichnen. Man unterscheidet nach Abbildung 2.3b unterhalb 180 K die rhomboedrische Phase mit einer Polarisation entlang der Raumdiagonalen, bis 275 K die orthorhombische Phase mit einer Polarisation entlang einer Flächendiagonalen, bis 400 K die tetragonale Phase mit einer Polarisation entlang der längeren <100>-Gitterachse (c-Achse) und oberhalb 400 K (Curie-Temperatur) die kubische Phase ohne elektrisches Dipolmoment. In der tetragonalen Phase beträgt der Unterschied zwischen den <100>-Gitterachsen (c- und a-Achsen) etwa 1 %. Bei Temperaturen über 1730 K findet ein weiterer Übergang in die hexagonale Phase statt.

Oberhalb Raumtemperatur ist der tetragonal-kubische Phasenübergang wichtig. Die Dynamik dieses Phasenübergangs erster Ordnung wird auf atomarer Ebene sowohl im Modell des Ordnung-Unordnungs- als auch im Modell des Verschiebungsübergangs diskutiert. Die beiden Modelle werden zur Erklärung der experimentellen Daten häufig kombiniert herangezogen. Der Ordnung-Unordnungsübergang lässt sich veranschaulichen, indem für

die Ti^{4+}-Ionen im Zentrum der $BaTiO_3$-Einheitszelle verschiedene Potenzialminima angenommen werden. In der kubischen Phase ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Ti^{4+}-Ions an allen Positionen gleich. In der tetragonalen Phase wird eine Untergruppe der Minima bevorzugt, so dass die $BaTiO_3$-Ionen im Mittel in einer der <100>-Richtungen gegeneinander verschoben werden. An den Phasenübergänge bei tieferen Temperaturen reduziert sich die Anzahl der verfügbaren Potentialminima weiter, bis sich in der rhomboedrischen Phase alle Ti^{4+}-Ionen geordnet in jeweils einem Minimum befinden. Im Verschiebungsmodell werden die Schwingungsmoden der Ionen betrachtet. Diese oszillieren in der paraelektrischen Phase um die nichtpolaren Plätze des kubischen Gitters. Nähert sich die Temperatur dem Phasenübergang, wird eine transversale optische Schwingungsmode instabil und die Ionen verschieben sich in eine der <100>-Richtungen. Bei jedem nachfolgenden Phasenübergang verschwindet eine weitere TO-Schwingungsmode. Der ferroelektrische Phasenübergang in $BaTiO_3$ wird durch eine Verlagerung des Gleichgewichts zwischen elektrostatischen Kräften mit langer und Austauschkräften mit kurzer Reichweite bewirkt. Während die elektrostatische Madelungenergie durch eine tetragonale Verzerrung des Kristalls verringert wird, bevorzugen die Austauschkräfte die kubische Symmetrie. Die repulsiven Austauschkräfte werden zusätzlich durch die kovalenten Bindungsanteile der Ti-O-Bindung beeinflusst [17].

2.1.4 Ferroelektrische Domänen

Ein besonderer Effekt der spontanen elektrischen Polarisation ist die Ausbildung von ferroelektrischen Domänen. In tetragonalem $BaTiO_3$ treten sowohl 180°-Domänen mit antiparalleler Polarisation als auch 90°-Domänen mit senkrecht aufeinander stehenden Polarisationsvektoren auf. Die Domänengrenzen von 90°-Domänen verlaufen vorzugsweise in {110}-Flächen und sind somit eng an die Kristallstruktur gebunden. Die unregelmäßigen 180°-Domänengrenzen werden durch die kristallographische Orientierung kaum beeinflusst [18]. Eine bestimmte Domänenkonfiguration ergibt sich unter Berücksichtigung der verschiedenen Energiebeiträge im Minimum der freien Enthalpie G (Gleichung 2.1).

$$G = G_0 + W_W + W_E \qquad 2.1$$

Die Größe und Orientierung der ferroelektrischen Domänen hängt dabei entscheidend von der Energie des Depolarisationsfeldes W_E der Probe und der

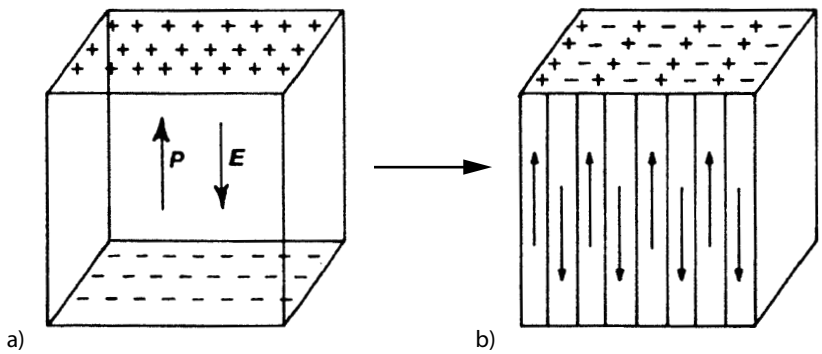


Abbildung 2.4
a) Depolarisationsfeld E und spontane Polarisation P eines einheitlich polarisierten Ferroelektrikums,

b) Bildung von 180°-Domänen zur Minimierung des Depolarisationsfeldes [1]

Energie der Domänengrenzflächen W_W ab [19]. Das Depolarisationsfeld wird durch Polarisationsladungen an der Oberfläche der Probe hervorgerufen und wird groß, wenn eine Domänenrichtung überwiegt. In die Grenzflächenenergie W_W gehen die Depolarisationsenergie der Grenzfläche, die elektrische Dipolenergie und die elastische Deformationsenergie ein. Bilden sich viele kleine Domänen, wird das Depolarisationsfeld der Probe klein, jedoch erhöht sich der Energiebeitrag durch die Grenzflächen (Abbildung 2.4).

Zusätzliche Energiebeiträge treten durch äußere elektrische Felder sowie mechanische Spannungen auf. Darüber hinaus kann die Erzeugung von freien Ladungsträgern, zum Beispiel durch Dotierung, zu einer teilweisen Kompensation der Depolarisationsfelder führen. Defekte induzieren mechanische Deformationen beziehungsweise eine Änderung der lokalen elektrischen Felder, wodurch Domänenwände in bestimmten Positionen fixiert werden können. Wegen dem möglichen Auftreten von lokalisierten Ladungen oder mechanischen Spannungen ist der Einfluss von äußeren und inneren Grenzflächen auf die Domänenbildung nicht zu unterschätzen.

2.1.5 Defekte

Wichtige physikalische und chemische Eigenschaften von $BaTiO_3$ wie Leitfähigkeit, Diffusionsverhalten und Reaktivität sind eng verknüpft mit Zuständen nahe der Fermienergie. Reines $BaTiO_3$ ist ein Isolator, kann aber durch Dotierung mit Fremdatomen oder Defekten in einen Halbleiter umgewandelt werden, dessen Eigenschaften in weiten Bereichen kontrollierbar sind [20].

Ein besonderes Merkmal von Oxiden ist die Abhängigkeit ihrer physikalischen Eigenschaften vom äußeren O_2-Partialdruck $p(O_2)$ und der Temperatur T. Im thermodynamischen Gleichgewicht zwischen Festkörper und der O_2-Gasphase gilt für $BaTiO_3$ das T-$p(O_2)$-Phasendiagramm in Abbildung 2.5. Aus der Beziehung zwischen dem Logarithmus der Leitfähigkeit und dem O_2-Partialdruck ergeben sich in der kubischen Phase verschiedene Bereiche mit n- und p-Leitfähigkeit. Prinzipiell lassen sich drei Bereiche unterscheiden: reduzierende Bedingungen (n-Leitfähigkeit), der n-p-Übergangsbereich (die

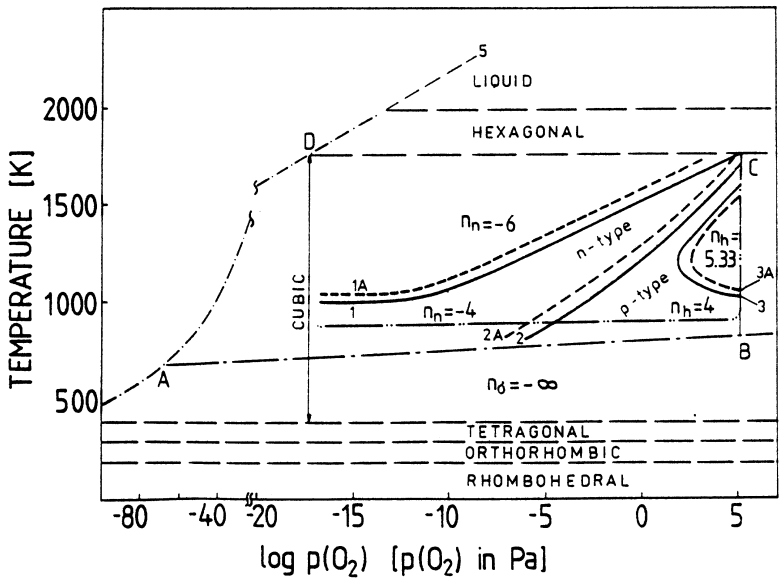


Abbildung 2.5
T-$p(O_2)$-Phasendiagramm von $BaTiO_3$,
Linie 1: stark reduzierend/ reduzierender Bereich,
Linie 2: n-p-Übergang,
Linie 3: oxidierend/ stark oxidierender Bereich,
Linien 1A, 2A, 3A geben die Verschiebung beim Vorliegen von akzeptorartigen Fremdatomen an [20]

Konzentration donator- und akzeptorartiger Defekte ist etwa ausgeglichen) und oxidierende Bedingungen (p-Leitfähigkeit). Die für die Leitfähigkeit relevante Elektronen- beziehungsweise Löcherkonzentration hängt direkt von der Defektkonzentration ab, die wiederum mit dem O_2-Partialdruck verknüpft ist (Massenwirkungsgesetz). Der reziproke Exponent des O_2-Partialdrucks n_n und n_h (Gleichung 2.6) kennzeichnet die verschiedenen Bereiche in Abbildung 2.5.

Für einkristallines $BaTiO_3$ ist die vereinfachende Annahme gerechtfertigt, dass überwiegend Punktdefekte vorliegen. In diesem Fall werden in der Literatur [21] folgende Defekttypen angenommen: O-Leerstellen $V_O^{\circ\circ}$, Bariumleerstellen V_{Ba}'', Titanleerstellen V_{Ti}'''' und akzeptorartige Verunreinigungen A'. Zwischengitteratome werden wegen der dichten Packung der Perowskitstruktur im Allgemeinen vernachlässigt. Aufgrund der geringen Ionisierungsenergien sind die O-Leerstellen schon bei Raumtemperatur vollständig ionisiert (zweifach positiv geladen, $V_O^{\circ\circ}$). In einem einfachen Modell gilt für die Defektkonzentrationen $[X_X]$ ausgehend von der Elektroneutralität des Ionengitters:

$$[h^\circ] + 2[V_O^{\circ\circ}] = [e'] + 2[V_{Ba}''] + 4[V_{Ti}''''] + [A'] \qquad 2.2$$

Aus dieser Gleichung lässt sich wegen der vielen Unbekannten kein einfacher Zusammenhang zwischen Elektronenkonzentration [e'], Löcherkonzentration [h°] und O_2-Druck $p(O_2)$ herleiten. Für bestimmte thermodynamische Gegebenheiten gelten jedoch vereinfachende Zusatzbedingungen.

Unter stark reduzierenden Bedingungen ($p(O_2) < 10^{-13}$ hPa) treten überwiegend $V_O^{\circ\circ}$-Defekte auf, wenn die Temperaturen ausreichend hoch für die schnelle Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen fester und gasförmiger Phase sind ($T > 1200$ K). Liegen weiterhin die Kationen im stöchiometrischen Verhältnis vor und sind Verunreinigungen vernachlässigbar, dann gilt:

$$O_0 \leftrightarrow \frac{1}{2}O_2 + V_O^{\circ\circ} + 2e' \qquad 2.3$$

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Gleichung 2.3 ergibt:

$$K_1 = [V_O^{\circ\circ}][e']^2 p(O_2)^{1/2} \qquad 2.4$$

Aus der Elektroneutralität des Kristallgitters folgt:

$$2[V_O^{\circ\circ}] = [e'] \qquad 2.5$$

Die Elektronenkonzentration hängt dann vom O_2-Partialdruck $p(O_2)$ folgendermaßen ab:

$$[e'] = (2K_1)^{1/3} p(O_2)^{-1/6} \qquad 2.6$$

Unter diesen Bedingungen zeigt $BaTiO_3$ n-leitendes Verhalten mit einer Elektronenkonzentration, die zehn Größenordnungen über der Löcherkonzentration liegt. Aufgrund des geringen Abstandes der Donatorniveaus zum Leitungsband bleibt die n-Leitfähigkeit auch bei Raumtemperatur bestehen. Dieses Modell gilt für niedrige Drücke jenseits von Linie 1 in Abbildung 2.5.

Unter stark oxidierenden Bedingungen ($p(O_2) > 10^5$ hPa) nimmt die Anzahl der donatorartigen $V_O^{\circ\circ}$-Defekte ab. Kationenleerstellen herrschen vor (Gl. 2.7). Damit ergibt sich p-Leitung mit einer Ladungsträgerkonzentration proportional zu $p(O_2)^{+1/5,33}$. Bei Raumtemperatur ist dieses p-leitende Material jedoch elektrisch isolierend, da die Akzeptorzustände etwa 1 eV oberhalb der Valenzbandkante nicht besetzt sind. Das Modell ist für hohe O_2-Partialdrücke jenseits von Linie 3 in Abbildung 2.5 relevant.

$$[h^{\circ}] = 2[V_{Ba}''] + 4[V_{Ti}''''] \qquad 2.7$$

Der n-p-Übergangsbereich liegt zwischen den beiden beschriebenen Extremen (Linie 2 in Abbildung 2.5). Im Allgemeinen kann die Anzahl der freien Ladungsträger gegenüber der Konzentration von ionischen Defekten wegen der Kompensation von Elektronen und Löchern vernachlässigt werden (Gl. 2.8). Aus Messungen ist bekannt, dass die Leitfähigkeit im n-Bereich proportional zu $p(O_2)^{-1/4}$ und im p-Bereich proportional zu $p(O_2)^{+1/4}$ ist. Mit verschiedenen Modellen [21] wird versucht, die physikalischen Eigenschaften von $BaTiO_3$ in diesem Bereich durch die spezifische Defektchemie zu erklären. In der Literatur besteht allerdings keine Einigkeit über den Gültigkeitsbereich dieser Modelle. Betrachtet werden stöchiometrische und nicht stöchiometrische Defekte im Kationengitter sowie Einflüsse von Verunreinigungen.

$$2[V_O^{\circ\circ}] = 2[V_{Ba}''] + 4[V_{Ti}''''] + [A'] \qquad 2.8$$

Die Schwierigkeit bei der Beschreibung von Defekten in $BaTiO_3$ besteht vor Allem darin, dass über thermodynamische und kinetische Größen wie Defektbildungsenthalpien und Diffusionskoeffizienten bisher wenig bekannt ist. Qualitativ kann angenommen werden, dass die Sublimation von Ba und Ti vernachlässigbar ist [21]. Weiterhin haben $V_O^{\circ\circ}$ die niedrigste Aktivierungsenergie für die Diffusion, gefolgt von V_{Ba}'' und erst bei sehr hohen Temperaturen V_{Ti}''''[22, 23].

Erreicht die Defektkonzentration im Volumen oder an der Oberfläche einen kritischen Wert, verliert das Modell isolierter Punktdefekte seine Gültigkeit. Hohe Defektkonzentrationen, welche typisch für viele oxidische Materialien sind, führen zu zwei- und dreidimensionalen Defektenstrukturen wie Versetzungen, Korngrenzen, Segregationen [4]. Die Wechselwirkung von Defekten beeinflusst zudem die Struktur von Oxidoberflächen [24].

2.1.6 Oberflächen

Aus der Volumenkonfiguration des perowskitischen Kristallgitters ergeben sich für die niedrigindizierten (001)- und (111)-Oberflächen verschiedene Terminierungen. In [001]-Richtung ist $BaTiO_3$ aus TiO_2- und BaO-Lagen aufgebaut, während sich in [111]-Richtung Ti- und BaO_3-Lagen abwechseln. Zur Darstellung der Oberflächen wurden nach Henrich und Cox [24] die halben Ionenradien von Ba und O mit dem von Ti gleichgesetzt. Obwohl den spezifischen Ionen- oder Atomradien wegen der delokalisierten Valenzbandzustände kein theoretisches Modell zugrunde liegt, werden sie häufig zur Veranschaulichung von Kristall- und Oberflächenstrukturen herangezogen.

(001)-Oberfläche

In der TiO_2-terminierten (001)-Oberfläche sind die Ti-Ionen 5-fach O-koordiniert. Verglichen mit der oktaedrischen O-Koordination fehlt ein O-Atom direkt über dem Ti. Es tritt kein Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche auf, da die (001)-Atomlagen in erster Näherung ladungsneutral sind (Summe der Ionenladungen). In diesem rein ionischen Bild bleibt auch die formale Ionenladung am Ti erhalten, so dass in der stöchiometrischen Oberfläche 5-fach O-koordiniertes Ti^{4+} vorliegt. Durch die Lücken der offenen TiO_2-Lage sind die Ba-Ionen der BaO-Lage sichtbar (Abbildung 2.6a). Diese verfügen über eine vollständige 12-fache O-Koordination. Die Ti- und O-Ionen haben einen Abstand von 0,2 nm (1/2 Gitterabstand).

In der BaO-terminierten Oberfläche sind die Ba-Ionen 8-fach O-koordiniert. Die Ti-Ionen der zweiten Lage liegen in 6-facher O-Koordination vor. Das O-Ion der BaO-Lage verdeckt das darunterliegende Ti-Ion, so dass in Abbildung 2.6b in den Lücken der BaO-Lage die O-Ionen der zweiten Lage erscheinen. Der Abstand zwischen Ba- und O-Ionen beträgt $\sqrt{2} \times 0{,}2$ nm.

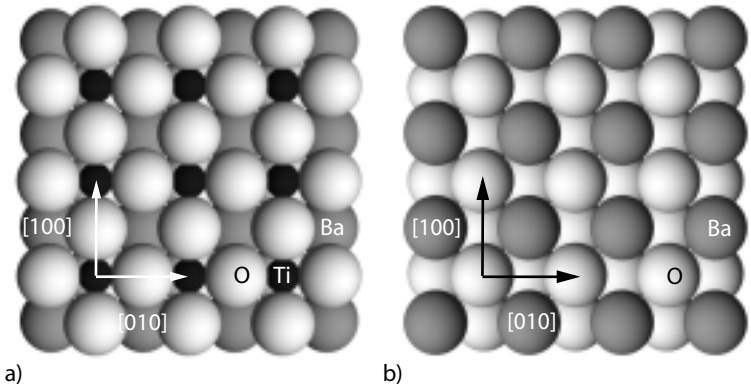


Abbildung 2.6
Terminierung der (001)-Oberfläche von $BaTiO_3$

a) TiO_2-terminiert,

b) BaO-terminiert

Differenziertere theoretische Untersuchungen [25] ergeben, dass aufgrund der kovalenten Bindungsanteile die (001)-Oberfläche schwach polare Eigenschaften aufweist. Die Oberfläche wird jedoch durch offene Bindungsorbitale stabilisiert. Aus den Oberflächenenergien, die für BaO- und TiO_2-terminierte Oberflächen ab initio berechnet wurden, kann keine bevorzugte Terminierung abgeleitet werden [26]. Der Energiegewinn durch eine Relaxation der Oberflächenatome liegt bei etwa 10 %.

Für die TiO_2-terminierte (001)-Oberfläche wird theoretisch eine Verringerung der Bandlücke durch O 2p-Zustände an der Valenzbandoberkante ermittelt [26]. Elektronische Zustände in der Mitte der Bandlücke treten jedoch nicht auf. Die verringerte Koordination der Oberflächenatome lässt Verschiebungen der Madelungenergie beziehungsweise Hybridisierung zwischen den Elektronenzuständen der oberen Atomlagen erwarten.

(111)-Oberfläche

In der Ti-terminierten (111)-Oberfläche besetzen die Ti-Atome 3-fach O-koordinierte Plätze über der BaO_3-Lage. Ba in der zweiten Lage verfügt über eine 9-fache O-Koordination. Beide Kationen weisen somit eine deutliche O-Unterkoordination auf. Da jeder Lage eine formale Ionenladung von 4± zugesprochen werden kann, ergibt sich eine positive Oberflächenladung für die Ti-terminierte Oberfläche. Wie aus Abbildung 2.7b ersichtlich ist, befinden sich aufgrund der offenen Ti-Terminierung sowohl Ti- als auch Ba-Atome in exponierten Plätzen an der Oberfläche. Die Länge des Gittervektors der (111)-Fläche beträgt 0,55 nm.

Die BaO_3-Terminierung bildet eine dicht geschlossene Atomlage mit vier Atomen pro Einheitszelle (Abbildung 2.7a). Ba befindet sich in 9-facher O-Koordination, die Ti-Ionen der darunterliegenden Ti-Lage sind vollständig O-koordiniert und werden von den O-Ionen der BaO_3-Terminierung verdeckt. Die BaO_3-Lage trägt eine negative formale Ladung von 4–. Der Abstand zwischen Ba- und O-Ionen liegt bei √0,275 nm.

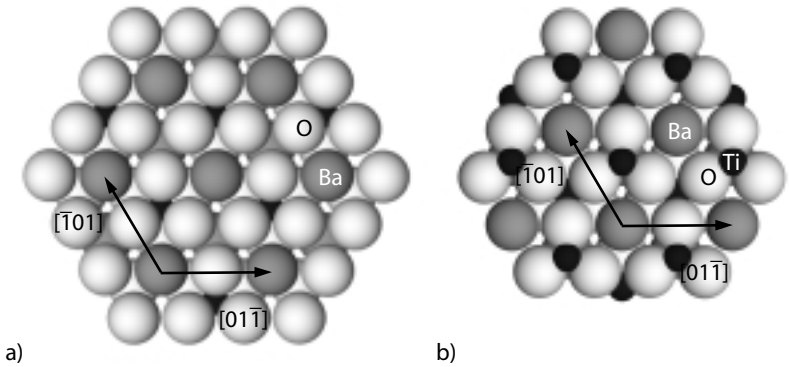


Abbildung 2.7
Terminierung der (111)-Oberfläche von $BaTiO_3$

a) BaO_3-terminiert,

b) Ti-terminiert

Sowohl für die BaO_3- als auch für die Ti-Terminierungen muss eine starke Destabilisierung durch die Polarität der (111)-Oberfläche angenommen werden. Mit den formalen Ionenladungen von 4± pro (111)-Atomlage (BaO_3 und Ti) entsteht ein makroskopisches Dipolmoment bei einer endlichen Anzahl von Atomlagen [27]. Darüber hinaus ist die O-Unterkoordination der Kationen zu berücksichtigen. Unter diesen Bedingungen lassen sich für die (111)-Oberfläche ausgeprägte Ladungsumverteilungen und die Bildung von Rekonstruktionen erwarten.

Aus theoretischen Arbeiten [28] ist bekannt, dass die Ladung der Oberflächenlagen und damit die Polarität der Ti-terminierten Oberfläche reduziert werden kann, indem Zustände des Oberflächen-Ti mit zwei Elektronen besetzt werden. Die Ladungen der darunter liegenden Lagen konvergiert gegen die Volumenwerte. Im Fall der BaO_3-Terminierung tritt eine Symmetriebrechung innerhalb der Einheitszelle auf, wobei ein O-Ion formal zwei Elektronen verliert. Die Ladung der darunter liegenden Ti-Lage wird ebenfalls stark reduziert. Erst nach sechs Atomlagen werden die Ladungswerte des Volumens erreicht. Unterschiedliche Ti- und O-ähnliche Valenzbandzustände ergeben sich für die verschiedenen Terminierungen von $SrTiO_3$(111) [29]. Jedoch werden in den Berechnungen keine Bandlückenzustände festgestellt.

Nicht stöchiometrische Oberflächen

Bei der Präparation von oxidischen Oberflächen durch Sputtern muss mit einer erhöhten, oberflächennahen Defektkonzentration gerechnet werden. Nachfolgendes Tempern der Oberfläche kann zum Ausheilen [30] aber auch zur Bildung weiterer Defekte führen [31]. Dadurch werden die physikalischen Eigenschaften der Oberflächen verändert. Beim Erreichen einer bestimmten Defektdichte können sich beispielsweise geordnete Oberflächenstrukturen ausbilden. Die elektronische Struktur der Titanat-Oberflächen wird empfindlich durch Defekte beeinflusst. Theoretische Arbeiten über TiO_2-terminierte $SrTiO_3$(001)-Oberflächen mit O-Leerstellen zeigen [33], dass bei der Bildung einer O-Leerstelle $V_O^{\circ\circ}$ zwei Elektronen des O 2p-dominierten Valenzbandes von $SrTiO_3$ je einen Ti 3d-Zustand der beiden benachbarten Ti-Ionen besetzen (Abbildung 2.8). Dieser Defekt wird als Ti^{3+}-O-Leerstellenkomplex ($(Ti'Ti'V^{\circ\circ}{}_O)^{\times}$) bezeichnet. Durch die Besetzung der Ti 3d-Zustände erscheint ein teilweise gefüllter Ti 3d-ähnlicher Bandlückenzustand an der Leitungsband-Unterkante. Bei der Anregung eines Elektrons aus diesem Defektzustand entsteht der ionisierte Donator $(Ti'Ti^{\times}V^{\circ\circ}{}_O)^{\circ}$ und ein delokalisiertes Elektron im Leitungsband. Wegen der geringen Anregungsenergie (0,12 eV) ist die Oberfläche bei Raumtemperatur leitfähig [34]. Die Bildung eines vollständig ionisierten Ti^{3+}-O-Leerstellenkomplexes erfordert eine Anregungsenergie des zweiten Elektrons von ≈1–1,5 eV [33, 6].

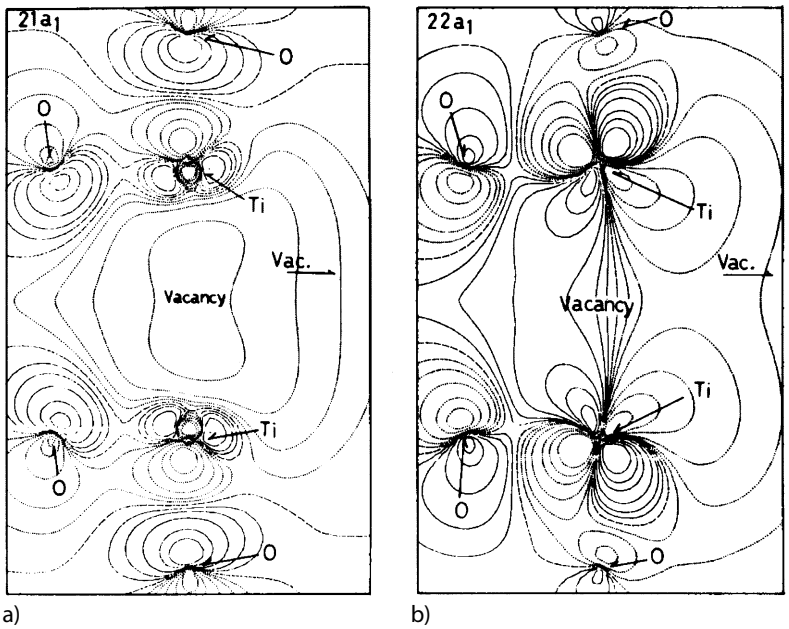


Abbildung 2.8
Linien konstanter Ladungsdichte für die

a) HOMO- und

b) LUMO-Orbitale

einer O-Leerstelle in der TiO_2-terminierten Oberfläche von $SrTiO_3$ [32]

Bei Experimenten unter UHV-Bedingungen können an Oberflächen und im Kristallvolumen (2.1.5) O-Leerstellen als die dominierende Defektart betrachtet werden. Unter realen Bedingungen ist weiterhin die Segregation von Fremdatomen zur Oberfläche zu berücksichtigen, wodurch sich veränderte Oberflächeneigenschaften ergeben können. Im Übergangsbereich zwischen reduzierenden und oxidierenden Bedingungen (2.1.5) wird mit der Bildung von Ba-Leerstellen und der Segregation von Ba zur Oberfläche oder anderen Grenzflächen (Korngrenzen) gerechnet [6].

Die Bedeutung von Defektzuständen an Grenzflächen in $BaTiO_3$ lässt sich am Beispiel des positiven Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit (PTC(R)-Effekt) darstellen. Nach einem anerkannten Modell von Heywang [5] spielen Raumladungszonen entlang der Korngrenzen von polykristallinem, n-dotiertem $BaTiO_3$ für diesen Effekt eine wichtige Rolle. Als Ursache werden Akzeptorzustände an den Korngrenzen angenommen. Die Höhe des Potenzials der Raumladungszone wird durch die Dielektrizitätskonstante bestimmt (Poisson-Gleichung), die in $BaTiO_3$ am Curie-Punkt eine starke Temperaturabhängigkeit aufweist. Diese Temperaturabhängigkeit führt zum (positiven) Temperaturkoeffizienten des Widerstandes, da die Leitfähigkeit von der Höhe der Potenzialbarriere abhängt.

2.1.7 Herstellung von $BaTiO_3$-Einkristallen und Keramiken

$BaTiO_3$-Einkristalle werden nach dem TSSG („top seeded solution growth")-Verfahren hergestellt [35]. Hierbei berührt ein Kristallkeim die Oberfläche einer Schmelzlösung. Der Keim wird gekühlt und der Temperaturgradient so eingestellt, dass die Grenze zwischen flüssiger und fester Phase unterhalb der Oberfläche der Schmelzlösung liegt. Durch Rotation des Kristallits wird eine Strömung erzeugt, die entgegen der thermischen Konvektion auf die Phasengrenze gerichtet ist. Die kubische $BaTiO_3$-Phase kann durch einen TiO_2-Überschuss in der Schmelze direkt gezüchtet werden (Abbildung 2.9). Auf diese Weise lässt sich das Zerspringen der Kristalle beim Übergang zwischen hexagonaler und kubischer Phase (1700 K) verhindern.

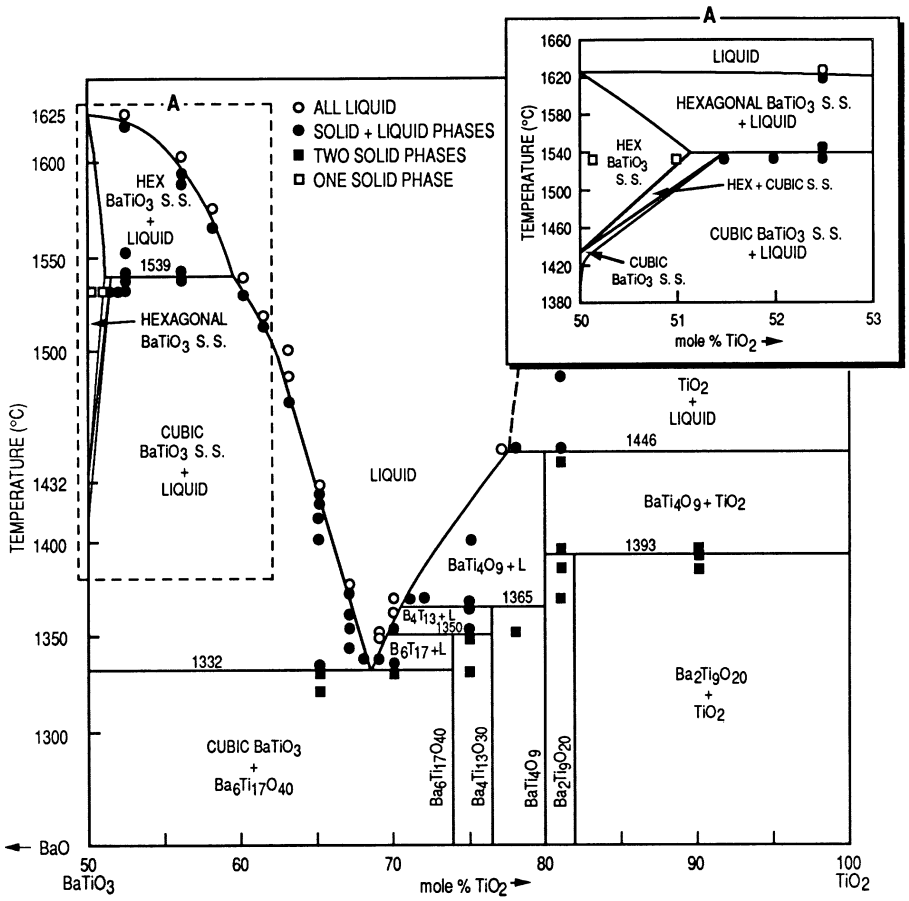


Abbildung 2.9
BaO-TiO_2 Gleichgewichts-Phasendiagramm für $BaTiO_3$ mit TiO_2-Überschuss (50–100 mol %) [37]

Polykristallines $BaTiO_3$ wird üblicherweise aus $BaCO_3$ und TiO_2 hergestellt. Die feinkörnigen Ausgangsmaterialien werden vermischt und bei hohen Temperaturen zur Reaktion gebracht (kalziniert). Im nächsten Schritt lassen sich durch Feinmahlen und Zusatzstoffe die Eigenschaften der Keramik (Dotierung, Gefügestruktur) vorgeben. Für die endgültigen Eigenschaften ist der Sinterprozess der wichtigste Schritt, da von den Sinterbedingungen sowohl die Gefügestruktur als auch die Ausbildung von Gradienten der Defekt- und Dotierungskonzentration innerhalb der Kristallite abhängen.

Im System $BaTiO_3$-TiO_2 kann eine Vielzahl von Mischphasen auftreten (Abbildung 2.9). Üblicherweise wird bei der Herstellung ein TiO_2-Überschuss von 1–4 mol% eingewogen, wodurch sich beim Sintern eine flüssige, Ti-reiche Phase bildet. Der abgesenkte Schmelzpunkt der Ti-reichen Phase ermöglicht das Flüssigphasensintern. Dadurch wird ein verbessertes Kornwachstum erreicht. In der fertigen Keramik bildet der TiO_2-Überschuss eine Phase mit der Zusammensetzung $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ [36].

2.2 Oberflächenphysikalische Methoden

Für ein grundlegendes Verständnis der makroskopischen Merkmale von Oberflächen ist eine umfassende Untersuchung der morphologischen Besonderheiten, der chemischen Zusammensetzung, der atomaren und der elektronischen Struktur von hohem Interesse. Insbesondere an komplexen Oberflächen von Verbindungen wie $BaTiO_3$ erscheint hierbei der Einsatz unterschiedlicher Messmethoden sinnvoll, um die Ergebnisse vergleichen und konsistent interpretieren zu können.

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten oberflächenphysikalischen Methoden bezüglich ihrer Möglichkeiten zur Untersuchung der Oberflächenmorphologie, der chemischen Zusammensetzung, der atomaren und der elektronischen Struktur dargestellt und beschrieben. Im Mittelpunkt stehen dabei die methodischen Merkmale, die im Hinblick auf die Auswertung der Messergebnisse, von Bedeutung sind. Da weitgehend Standardmethoden eingesetzt werden, lassen sich zusätzliche Einzelheiten in der Literatur nachlesen [38, 39, 40].

2.2.1 Chemische Analyse

Elektronenenergie-Spektroskopie (AES, SAM, XPS)

Die chemische Zusammensetzung einer Oberfläche wird häufig anhand der Energie von emittierten Elektronen nach der Wechselwirkung mit energiereicher Strahlung analysiert. Die erhaltenen Spektren geben die Verteilung der Elektronen in den Energieniveaus der Oberflächenatome wieder. Der Vorteil von XPS/AES liegt in der auf den oberflächennahen Bereich beschränkten Informationstiefe, da die mittlere freie Weglänge von Elektronen mit kinetischen Energien von 15–1000 eV (Bindungsenergien im Atom) weniger als 1 nm beträgt. Darüber hinaus wird die Lage der Energieniveaus auch vom chemischen Bindungszustand der Atome beeinflusst.

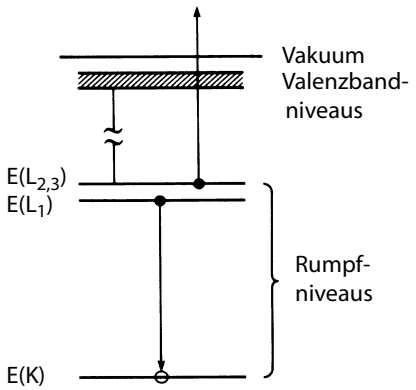


Abbildung 2.10
KLL-Augerprozess bei der Auffüllung eines 1s-Rumpflochs [38]

Bei der Augerelektronen-Spektroskopie (AES) werden durch den Beschuss der Oberfläche mit Elektronen einer Primärenergie von 1–5 keV Augerelektronen erzeugt. Deren kinetische Energieverteilung E_{kin} ist elementspezifisch und ergibt sich aus der Energiedifferenz der am Augerprozess beteiligten Elektronenenergieniveaus $E(K)$, $E(L_1)$, $E(L_{2/3})$ (Abbildung 2.10).

$$E_{kin}(KL_1L_{2/3}) = E(K) - E(L_1) - E(L_{2/3}) \qquad 2.9$$

Sofern eine ausreichende Leitfähigkeit der Proben besteht, ist AES universell einsetzbar, da jedes Element außer He und H einen Augerübergang im oberflächenempfindlichen Energiebereich hat [38]. Augerelektronen lassen sich mit fokussierten, rasterbaren Elektronenkanonen in der Raster-Augerelektronen-Mikroskopie (SAM) lokal anregen, so dass die laterale Verteilung bestimmter Elemente in der Oberfläche durch Rastern des Elektronenstrahls aufgenommen werden kann.

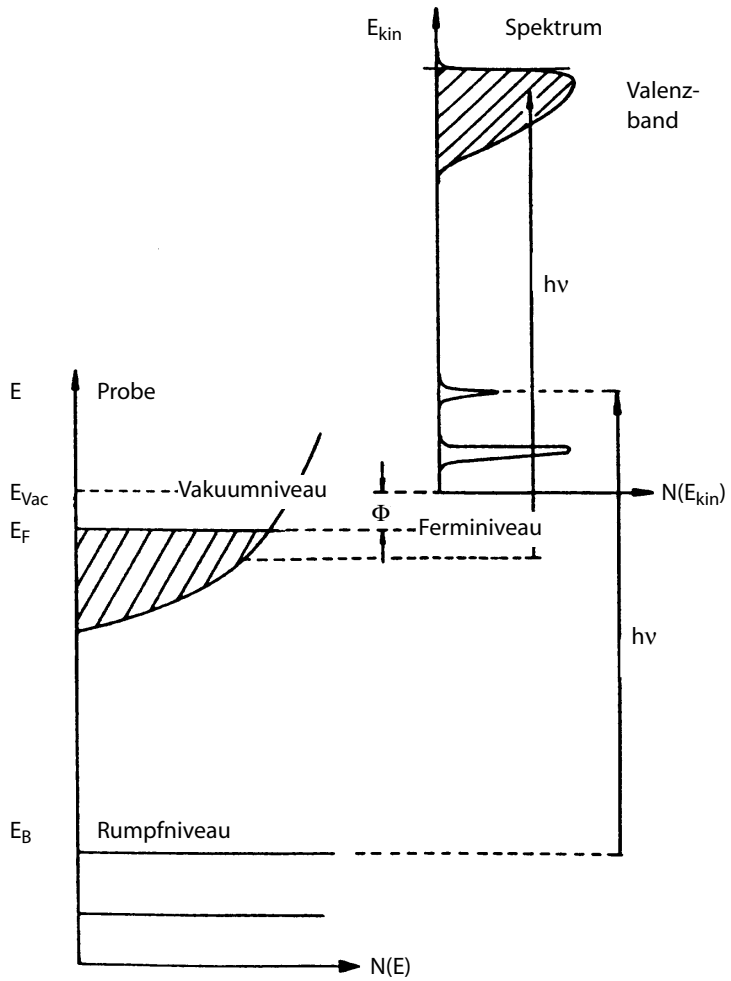


Abbildung 2.11
Elektronischen Zuständen N(E) eines Festkörpers und Photoelektronen-Spektrum $N(E_{kin})$ bei Anregung durch Photonen der Energie hν [41]

In der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) wird der photoelektrische Effekt zur Anregung von Elektronen (Abbildung 2.11) genutzt. Mit monochromatischem Röntgenlicht (AlKα, MgKα) der Energie hν werden Photoelektronen erzeugt, die entsprechend der Gleichung 2.10 die Oberfläche mit einer kinetischen Energie E_{kin} verlassen, die durch die Bindungsenergie der Elektronenniveaus E_B und die Austrittsarbeit Φ definiert ist.

$$E_{kin} = h\nu - |E_B| - \Phi \qquad 2.10$$

Bereits kleinste Verschiebungen der Bindungsenergie lassen sich aufgrund der geringen Linienbreite detektieren, so dass detaillierte Aussagen über die chemische Umgebung des Elements getroffen werden können. Die Empfindlichkeit von XPS erlaubt die chemische Analyse von Oberflächenbedeckungen, die geringer als eine Monolage sind [38, 41].

Streuspektroskopie niederenergetischer Ionen (LEIS)

Die Bedeutung der Streuspektroskopie niederenergetischen Ionen (LEIS) für die chemische Analyse von Oberflächen liegt in ihrer Empfindlichkeit bezüglich der Zusammensetzung der obersten Monolage. Diese ist besonders hoch, wenn Edelgasionen verwendet werden, da die Neutralisationswahrscheinlichkeit von Edelgasionen, die tiefer als eine Monolage eindringen, stark ansteigt. Neutrale gestreute Teilchen werden jedoch mit elektrostatischen Energieanalysatoren nicht detektiert. Ein weiterer Vorteil von LEIS ist, dass sowohl leitende als auch nicht leitende Oberflächen untersucht werden können. LEIS-Messungen sind auch bei hohen Probentemperaturen möglich.

Auf der Grundlage der klassischen Rutherfordstreuung lässt sich ein Modell für den Streuprozess entwickeln, wonach einfallende Ionen an den Oberflächenatomen elastisch gestreut werden. Für niedrige Primärenergien wird der Wirkungsquerschnitt groß (0,01 nm^2). Der charakteristische Abschattungsradius liegt bei 0,1 nm. Folglich wird der überwiegende Teil der Ionen in der ersten Atomlage gestreut. Für einfach gestreute Ionen kann der Stoß mit dem elastischen Zwei-Teilchen-Modell beschrieben werden. Aus den Bedingungen für Energie- und Impulserhaltung folgt:

$$\frac{E_{nach}}{E_{vor}} = \left(\frac{\cos\vartheta \pm \sqrt{\left(\frac{m_{atom}}{m_{ion}}\right)^2 - \sin^2\vartheta}}{1 + \frac{m_{atom}}{m_{ion}}} \right)^2 \qquad 2.11$$

Wird in einem Experiment mit Ionen der Masse m_{ion} und der Primärenergie E_{vor} bei festem Streuwinkel ϑ die kinetische Energie der gestreuten Ionen E_{nach} aufgezeichnet, ist diese nach Gleichung 2.11 mit der Masse der Streuer m_{atom} verknüpft. Große Streuwinkel ϑ zwischen 140° und 180° eignen sich besonders zur Elementanalyse, da so eine gute Massenauflösung erreicht wird. Die Streuintensitäten sind hierbei allerdings gering. Effekte der lokalen atomaren Struktur wie „shadowing“ oder „blocking“ durch benachbarte Atome können reduziert werden, indem Einfalls- und Ausfallsrichtung etwa senkrecht zur Oberfläche orientiert sind ($\vartheta \approx 180°$). Bei der Interpretation von Spektren, die mit hohen Ionenströmen aufgenommen wurden (zum Beispiel bei der Verwendung von elektrostatischen Ionenenergie-Analysatoren), sind Sputtereffekte zu berücksichtigen [42].

2.2.2 Oberflächenmorphologie

Mit abbildenden Verfahren wie Raster-Elektronen-Mikroskopie (SEM) oder Raster-Sonden-Mikroskopie (STM/AFM) lassen sich Informationen über die Morphologie der Oberfläche vom Mikrometer- bis in den Nanometerbereich erhalten. Abhängig von den spezifischen Kontrastmechanismen treten in den Abbildungen nicht nur topographische Strukturen auf, sondern es werden auch Eigenschaften wie die elektrische Leitfähigkeit, die elektrische Polarisation oder die chemische Zusammensetzung wiedergegeben. Während mit dem STM/AFM Strukturen im Subnanometer- bis Mikrometerbereich abgebildet werden, überdeckt das SEM den Nanometer- bis Millimeterbereich.

Raster-Elektronen-Mikroskopie (SEM)

Obwohl SEM im Allgemeinen nicht als oberflächenphysikalische Methode betrachtet wird, sind an der Bildentstehung oberflächenspezifische Größen wie zum Beispiel die Austrittsarbeit beteiligt. Ein besonderer Vorteil liegt in der Kombination von SEM mit den elementanalytischen Möglichkeiten von SAM/AES. Voraussetzung ist eine ausreichende Leitfähigkeit der Proben.

Im SE-Mikroskop wird die Probenoberfläche mit einem fokussierten Elektronenstrahl (1–25 keV) abgerastert. Durch die Wechselwirkung der energiereichen Elektronen mit dem Probenmaterial werden in einem ausgedehnten Bereich Sekundäreelektronen angeregt. Entsprechend ihrer mittleren freien Weglänge kann es diesen Elektronen gelingen, aus der Probenoberfläche auszutreten. Die Intensität des Sekundärelektronenstroms wird detektiert und dem Anregungsbereich im Rasterbild als Grauwert zugeordnet. Neben topographischen und materialbedingten Kontrasten treten im SEM auch Potenzialkontraste durch Oberflächenladungen zum Beispiel an ferroelektrischen Domänen auf [18, 39].

Raster-Sonden-Mikroskopie (AFM/STM)

Mit dem AFM/STM lassen sich Oberflächen vom atomaren bis in den mesoskopischen Bereich untersuchen, sofern ein Fläche von mehreren Quadratmikrometern abgerastert werden kann. Der Abbildungsbereich überschneidet sich dann mit dem des SEM. Durch die verschiedenen Messmodi des AFM können neben der topographischen Abbildung eine Vielzahl weiterer physikalischer Eigenschaften wie Reibung, Leitfähigkeit oder elektrische Polarisierbarkeit erfasst werden.

Das Prinzip des AFM/STM (Abbildung 2.12) beruht auf der zeilenweisen Abtastung der Probenoberfläche mit einer atomar spitzen Sonde [40]. Durch eine Steuerelektronik CU wird die relative Position von Oberfläche und Spitze mit den Piezoelementen P_x, P_y, P_z geregelt. Zwischen Oberfläche und Spitze besteht eine Wechselwirkung, durch die die Messgröße I als Funktion des Abstandes s definiert ist. Diese Größe dient als Regelparameter zur Steuerung des Abstandes.

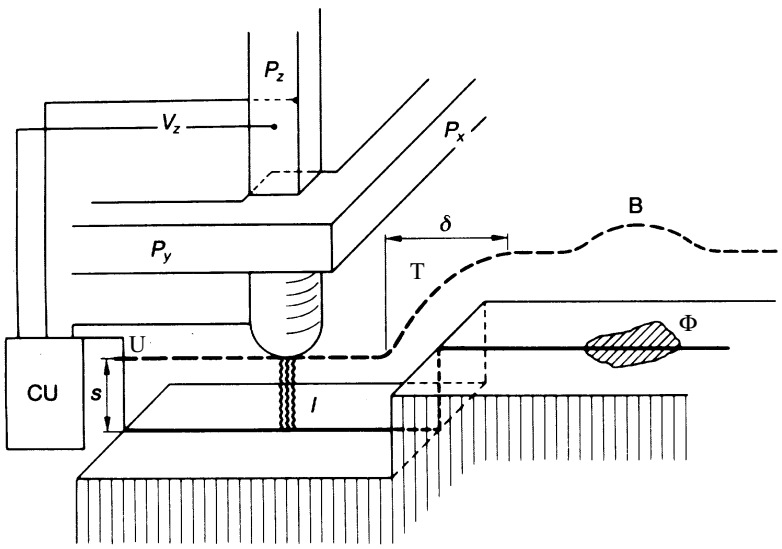


Abbildung 2.12
Arbeitsprinzip eines Raster-Sonden-Mikroskops am Beispiel des STM [40],

Im STM wird die Wechselwirkung durch den Tunnelprozess zwischen metallischer Spitze und leitfähiger Oberfläche mit dem Tunnelstrom I(s) als abstandsabhängigem Parameter vermittelt. Im Konstanten-Strom-Modus lässt sich der Abbildungsmechanismus vereinfachend durch Gleichung 2.12 beschreiben. Die Tunnelspannung U und die Größe A sind konstant. Wenn topographische Strukturen T mit Höhen von mehreren Zehntel bis einigen Nanometern auftreten, führt dies gegenüber der Austrittsarbeit Φ und der Zustandsdichte ρ_S zu starken Änderungen des Tunnelstroms, die von der Steuereinheit CU ausgeregelt werden. Die Rasterlinien konstanten Tunnelstroms können dann näherungsweise als Linien konstanten Abstands interpretiert werden.

$$I(s) \propto U\rho_S(0, E_F)\exp(-A\Phi^{1/2}s) \qquad 2.12$$

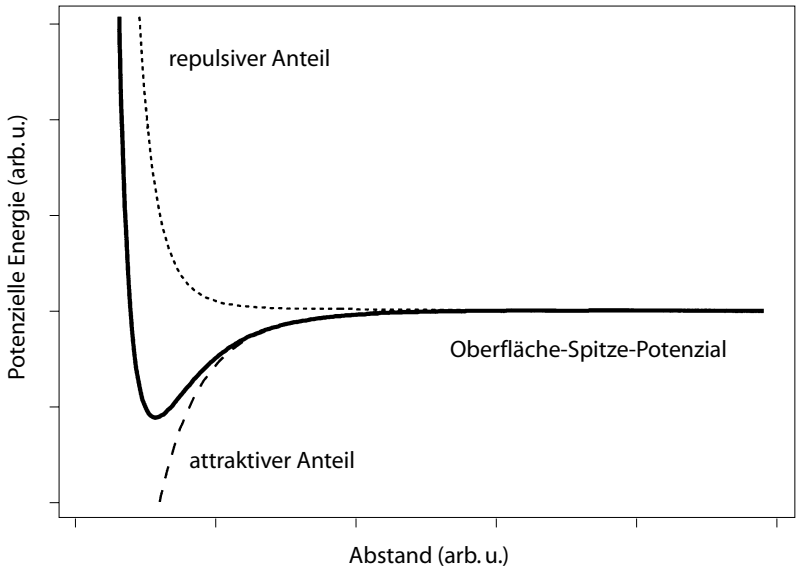


Abbildung 2.13
Potenzial mit attraktivem und repulsivem Anteil zur Beschreibung der Kräfte zwischen Oberfläche und AFM-Spitze

Im AFM wird die Kraft zwischen der Oberfläche, die elektrisch isolierend sein kann, und einer elastisch befestigten Spitze als abstandsabhängiger Parameter genutzt. Aus der repulsiven oder attraktiven Wechselwirkung (Abbildung 2.13) ergeben sich die verschiedenen Arbeitsmodi des AFM.

Im statischen Kontaktmodus wird die Spitze bis in den Bereich repulsiver Kräfte kurzer Reichweite angenähert [43]. Die sich ergebende vertikale Auslenkung des Federarms wird detektiert und während des Rasterns konstant gehalten. Das AFM-Bild enthält überwiegend topographische Informationen, sofern beispielsweise elastische Deformationen der Oberfläche gegenüber den gemessenen Höhen (Nanometerbereich) vernachlässigbar sind. Für diesen AFM-Modus ist die steile Kraft-Abstands-Charakteristik problematisch, da durch plastische Deformationen von Oberfläche und AFM-Spitze die Stabilität und die Auflösung beeinträchtigt werden können. Laterale Auslenkungen des Federarms durch lokale Änderungen der Reibungskräfte während des Rasterns (Oberflächenrauhigkeit, Bindungskräfte) lassen sich im Lateralkraft-Modus aufzeichnen [44].

Der dynamische AFM-Modus ohne permanenten mechanischen Kontakt (NC AFM) beruht auf der Wechselwirkung zwischen einer schwingenden

Spitze und dem Potenzial der Oberfläche [45]. Die AFM-Spitze wird oberhalb der Resonanz des Systems zu einer erzwungenen Schwingung angeregt. Im Bereich der attraktiven beziehungsweise repulsiven Kräfte treten unterschiedliche Frequenzverschiebungen auf, deren Abstandsabhängigkeit detektiert wird. Bei der Interpretation der abgebildeten Strukturen ist der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche zu berücksichtigen, das heißt, in welchem Bereich des Oberflächenpotenzials die Spitze schwingt. Oszilliert die Spitze bis in den repulsiven Bereich, sind neben den topographischen auch elastische Oberflächeneigenschaften für den Abbildungsmechanismus relevant. Befindet sich die Spitze im attraktiven Potenzialbereich mit einer flachen Kraft-Abstands-Charakteristik, können an der Bildentstehung unterschiedliche langreichweitige Kräfte beteiligt sein. Modifizierte AFM bieten die Möglichkeit der Detektion von elektrostatischen oder magnetischen Kräften zwischen Spitze und Oberfläche [46, 47].

2.2.3 Atomare Struktur

Für das Verständnis der physikalischen Eigenschaften von Oberflächen ist nicht nur wichtig, welche Atome vorliegen, sondern auch, wie sie angeordnet sind. Gegenüber der Kristallstruktur des Volumens, die für viele Festkörper bekannt ist, ergeben sich entsprechend den energetischen Bedingungen an der Oberfläche veränderte Konfigurationen. Durch die Brechung der Kristallsymmetrie kommt es zu Ladungsverschiebungen, die in Relaxationen und Rekonstruktionen der Oberflächenatome resultieren. Abgesehen von atomar ungeordneten Oberflächen treten Fernordnungen auf. Mit Bezug auf die Einheitsmasche ($\vec{a}_1, \vec{a}_2$) der Oberfläche lassen sich die Vektoren ($\vec{b}_1, \vec{b}_2$) der Überstruktur durch eine Matrix M eindeutig beschreiben (Gleichung 2.13–2.15). Komplizierte Rekonstruktionen werden aus diesem Grund häufig in Matrixschreibweise angegeben.

$$\vec{b}_1 = s_{11}\vec{a}_1 + s_{12}\vec{a}_2 \qquad 2.13$$

$$\vec{b}_2 = s_{21}\vec{a}_1 + s_{22}\vec{a}_2 \qquad 2.14$$

$$M = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} \\ s_{21} & s_{22} \end{bmatrix} \qquad 2.15$$

Wenn die beiden Überstrukturvektoren nicht oder um den gleichen Betrag auf dem Kristallgitter rotiert sind, genügen zur eindeutigen Beschreibung der Rekonstruktion die Streckungsfaktoren und der Rotationswinkel der Überstrukturvektoren bezogen auf die Gittervektoren (Beispiel: $(\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45°$).

Weiterhin lassen sich die periodischen Strukturen an Oberflächen im reziproken Raum durch reziproke Gitter- und Überstrukturvektoren darstellen. Da sich aufgrund der Periodizität scharfe Beugungsbedingungen (Gleichung 2.16) ergeben, ist dies beispielsweise für die Interpretation von Beugungsexperimenten mit langsamen Elektronen (LEED) von Interesse. Die Abbildung atomarer Strukturen sowie nicht periodischer Anordnungen im realen Raum ist mit dem STM möglich.

Beugung langsamer Elektronen (LEED)

Die weite Verbreitung von LEED in der Oberflächenphysik beruht auf der einfachen Handhabbarkeit zur Abbildung des reziproken Gitters von wohlgeordneten Oberflächen. Eine wichtige Voraussetzung ist die niedrige kinetische Energie (20–500 eV) des Elektronenstrahls. Zum Einen wird die Oberflächenempfindlichkeit der Methode durch die kleine mittlere freie Weglänge der Elektronen bei diesen Energien bedingt. Zum Anderen liegt die de Broglie-Wellenlänge der Elektronen im Bereich der Gitterabstände, so dass Fraunhofer-Beugung am Kristallgitter stattfindet [38].

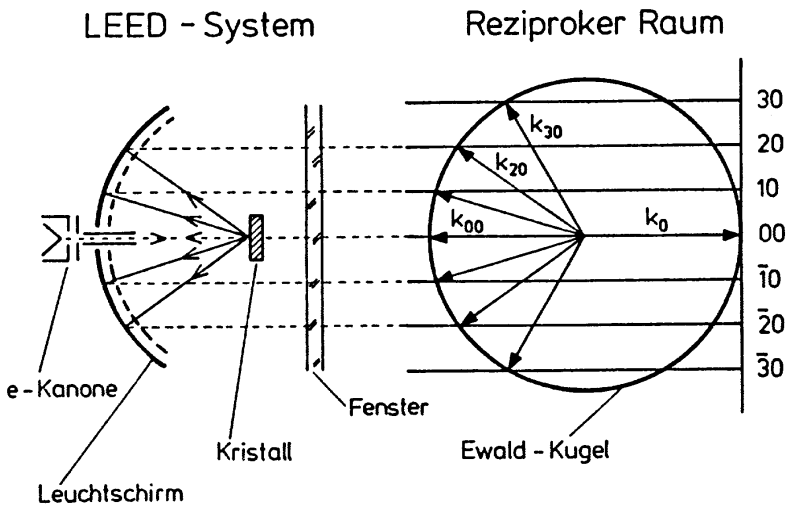


Abbildung 2.14
LEED-Beugungsbild und reziproker Raum mit der Ewaldschen Konstruktion [39]

Bei einer quantitativen Beschreibung der Beugung ergibt sich die Gesamtintensität aus dem Produkt von Strukturfaktor F und Gitterfaktor G (2.18). Die einfachste Analyse der Beugungsrichtungen besteht in der Betrachtung des Gitterfaktors, wobei für ein zweidimensionales Gitter zwei Laue-Bedingungen (2.16) erhalten werden.

$$\vec{k} \cdot \vec{a_1} = 2\pi h \ , \ \vec{k} \cdot \vec{a_2} = 2\pi k \qquad 2.16$$

Die Bedingungen gelten für die zur Oberfläche parallelen Komponenten des Streuvektors $\vec{k}$, der sich aus der Differenz von einfallender $\vec{k_0}$ - und gestreuter $\vec{k_{hk}}$-Welle ergibt. Die beiden parallelen Komponenten werden häufig zu $\vec{k_{II}}$ zusammengefasst. Die senkrechte Komponente $k_\perp$ kann beliebige Werte annehmen, da senkrecht zur Oberfläche keine Periodizität vorliegt. Im reziproken Raum lassen sich die beteiligten Streu- und Gittervektoren in der Ewald-Konstruktion veranschaulichen (Abbildung 2.14).

$$|\vec{k_{II}}|[\mathrm{nm}^{-1}] = \vec{a_2}^{*}h + \vec{a_1}^{*}k = 0,0512 \cdot \sqrt{E_{kin}[\mathrm{eV}]} \cdot \sin\varphi \qquad 2.17$$

Bei bekannter Geometrie des LEED-Systems werden der $\vec{k_{II}}$-Vektor beziehungsweise die reziproken Gittervektoren ($\vec{a_2}^{*}$, $\vec{a_1}^{*}$) nach Gleichung 2.17 aus der kinetischen Energie E_{kin} und der Position der Reflexe auf dem LEED-Schirm ($\sin\varphi$) berechnet.

Da sich im Beugungsbild Reflexe aus verschiedenen Bereichen der Oberfläche überlagern, sind unterschiedliche Domänen einer Rekonstruktion zu berücksichtigen. Weiterhin kann eine multiatomare Basis der Überstruktur zu

Auslöschungen bestimmter Überstrukturreflexe (h, k) führen [48]. Neben dem Gitterfaktor G muss dann der Strukturfaktor F betrachtet werden. Die Bedingung für die Auslöschung der Gesamtintensität I ist:

$$I = |F|^2 \cdot |G|^2 = 0 \qquad 2.18$$

Der Gitterfaktor G ist ungleich Null, da ein Überstrukturreflex betrachtet wird. Also gilt für den Strukturfaktor F einer N-atomaren Basis mit Atomen an den Positionen (x_n, y_n) in der Überstrukturmasche:

$$F = \Sigma_{n=1}^{N} f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n)} = 0 \qquad 2.19$$

Für eine zweiatomige Basis mit identischen Atomen bei (0, 0) und (x, y) vereinfacht sich die Bedingung zu:

$$F = f(1 + e^{2\pi i(hx + ky)}) = 0 \qquad 2.20$$

Das entspricht:

$$e^{2\pi i(hx + ky)} = -1 \text{ oder } hx + ky = \frac{2j + 1}{2} \qquad 2.21$$

Damit ist ein Zusammenhang zwischen den Atompositionen (x, y) in der Basis und der Auslöschungen der Überstrukturreflexe (h, k) definiert (A.1). Im Rahmen von differenzierten Beugungstheorien können mit LEED weiterhin die Intensitätsprofile (SPA-LEED) und energieabhängige Intensitätsmodulationen (I(V)-LEED) von Reflexen analysiert werden [39].

Raster-Tunnel-Mikroskopie (STM)

Das STM ermöglicht auf atomarer Skala die Abbildung von geordneten aber auch von ungeordneten Strukturen. Die erzielte laterale und vertikale Auflösung hängt dabei empfindlich vom Zustand des Systems Tunnelspitze-Oberfläche ab. Die Interpretation der STM-Aufnahmen bedarf einer umfassenden Beschreibung des Tunnelprozesses zwischen Spitze und Oberfläche [49].

Grundsätzlich ist davon auszugehen, dass bei ausreichender Verringerung des Abstandes zwischen Spitze und Oberfläche die Aufenthaltsbereiche der äußeren Elektronen überlappen. Der bei anliegender Spannung auftretende Tunnelstrom ist abstandsabhängig (Gleichung 2.12), wodurch dem STM-Bild topographische Informationen aufgeprägt werden. Weitere Parameter stellen

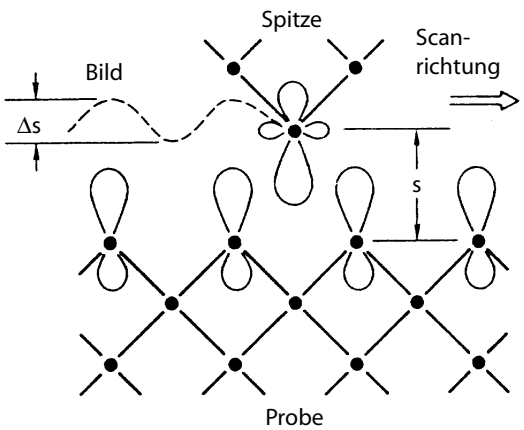


Abbildung 2.15
STM-Abbildung von atomaren Strukturen am Beispiel einer monoatomaren W-Tunnelspitze (d_{z^2}-Zustand) und einer Si-Oberfläche mit sp^3-Zuständen [49]

die Austrittsarbeit beziehungsweise die lokale Beschreibung der Zustände in Tunnelspitze und Oberfläche und deren gegenseitige Störung dar. Ausgehend von Bardeens Behandlung des Tunneleffekts [50] wurden in theoretischen Arbeiten von Tersoff, Hamann [51], Baratoff [52], Drakova, Doyen [53] verschiedene Modelle zum Tunnelprozess entwickelt. Abbildung 2.15 verdeutlicht die komplexe Verknüpfung von geometrischen und elektronischen Bedingungen, die den STM-Bildkontrast beeinflussen.

Unter der Voraussetzung einer monoatomaren Spitze lassen sich aus den STM-Bildern relativ einfach Aussagen zur Fern- und Nahordnung, Symmetrie und Periodizität an Oberflächen treffen, da die geometrische und elektronische Struktur eng miteinander verbunden sind. Die Interpretation von STM-Bildkontrasten anhand der elektronischen Struktur einschließlich der chemischen Zuordnung der beteiligten Zustände ist schwierig. Hierzu werden zusätzliche Informationen durch andere Methoden benötigt (2.2.4).

2.2.4 Elektronische Struktur

Für das Verständnis von elektronischen Transportprozessen, chemischen Bindungsverhältnissen, aber auch Phänomenen wie Magnetismus und Ferroelektrizität ist die elektronische Struktur von Oberflächen interessant. Die Photoelektronen-Spektroskopie stellt die wichtigste und vielseitigste Methode zur experimentellen Untersuchung dar. Spannungs- oder abstandsabhängige Raster-Tunnel-Mikroskopie (STM) und -Spektroskopie (STS) erlauben die Analyse der elektronischen Zustandsdichte in der Nähe des Ferminiveaus mit atomarer Auflösung.

Photoelektronen-Spektroskopie (XPS, UPS)

Die elektronischen Zustände der Oberfläche bei unterschiedlichen Bindungsenergien werden mit verschiedenen Photonenenergien angeregt. Es werden Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS: 100 eV bis >1000 eV) und UV-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS: 5 eV bis 100 eV) unterschieden.

Photoelektronen-Spektren (Abbildung 2.16) lassen sich unabhängig vom Energiebereich im Drei-Schritt-Modell [41] qualitativ verstehen. Im ersten Schritt erfolgt die Photoionisation am Atom, wobei ein Elektron mit einer

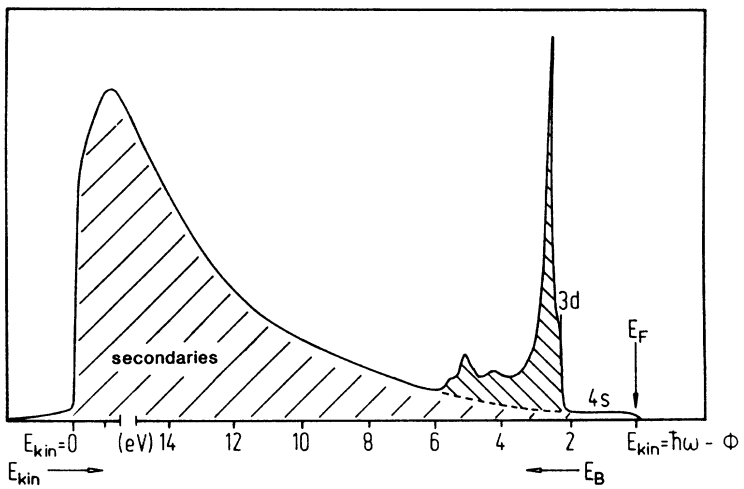


Abbildung 2.16
UPS-Spektrum einer metallischen Oberfläche [41]

charakteristischen kinetischen Energie E_{kin} frei wird. Durch Wechselwirkung mit dem Festkörper auf dem Weg zur Oberfläche (zweiter Schritt) verliert ein Teil der Elektronen Energie und bildet den strukturlosen Untergrund des Spektrums. Für den Durchtritt durch die Oberfläche im dritten Schritt muss die Austrittsarbeit Φ aufgebracht werden. Bei bekannter Austrittsarbeit und Anregungsenergie $h\nu$ gibt die Energieverteilung der Photoelektronen die Bindungsenergien E_B der emittierenden Zustände wieder (Gleichung 2.10, Abbildung 2.11). Eine genaue Analyse der Photoelektronen-Spektren erfordert detaillierte Vorstellungen zu den für das Experiment relevanten Prozesse.

Winkelintegrierende XPS erlaubt die Beobachtung von Rumpfniveauzuständen mit einer Energieauflösung von ≈1 eV. So ergibt sich nicht nur die Möglichkeit der Elementanalyse, darüber hinaus lassen sich Informationen über die effektive Ladungsverteilung am Ort des jeweiligen Atoms in der Verbindung erlangen. Die dabei ermittelte Bindungsenergie $E_{B,\,eff}$ hängt von verschiedenen Termen ab.

$$E_{B,\,eff} = E_B + dE_{chem} + dE_{mad} + dE_r \qquad 2.22$$

Die chemische Verschiebung dE_{chem} und der Madelungterm dE_{mad} (nur in Ionenkristallen) erfassen statische Effekte, welche die Energie des Grundzustandes beeinflussen, während dynamische Prozesse in den Relaxationsterm dE_r eingehen und die energetische Lage des Endzustandes verändern.

Die effektive Ladung des Atoms unter dem Einfluss nächster Nachbarn führt zu einer chemischen Verschiebung dE_{chem}. Dabei handelt es sich um eine Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Rumpf- und den Valenzelektronen. Ein Ladungsabzug im Bereich der Valenzelektronen, zum Beispiel durch die Ausbildung von Bindungsorbitalen mit elektronegativen Elementen, bewirkt eine Erhöhung der Bindungsenergien tiefer liegender Rumpfelektronen.

Der für Ionenkristalle relevante Madelungterm dE_{mad} gibt das elektrische Potenzial aller Ionen des Festkörpers am Ort des angeregten Atoms wieder. Die Wechselwirkung findet zwischen dem angeregten Atom und dem restlichen Festkörper statt. Diese kann die chemische Verschiebung dE_{chem} ganz oder teilweise kompensieren.

Relaxationseffekte im Term dE_r sind als Vielteilcheneffekte zu verstehen, da Anregung und Relaxation des Gesamtsystems Kern + N Elektronen hin zu Kern + N–1 Elektronen zu betrachten sind (intraatomare Relaxation). Diese Überlegungen sind auch auf Relaxationsvorgänge in der Umgebung des angeregten Atoms erweiterbar (extraatomare Relaxation, Polarisationseffekt). Jeder dieser Effekte kann durch die veränderten Bindungsverhältnisse an der Oberfläche zu unterschiedlichen Bindungsenergien von Oberflächen- und Volumenatomen führen (SCLS).

In XPS-Spektren werden auch Augerübergänge beobachtet, da der Augereffekt als Folgeprozess der Photoemission bei der Wiederauffüllung der Rumpflöcher auftritt. Die Erfassung und Auswertung dieser Linien wird auch als röntgeninduzierte Augerelektronen-Spektroskopie (XAES) bezeichnet.

Intrinsische und extrinsische Anregungsprozesse während der Photoemission können zu charakteristischen Energieverlusten des Photoelektrons

führen. Intrinsische Verluste treten während der Photoionisation des Atoms (erster Schritt der Photoemission) in Form von Exzitonen oder Plasmonen auf. Extrinsische Verluste finden auf dem Weg des Photoelektrons zur Oberfläche (zweiter Schritt) statt. Die Verluste äußern sich in Satellitenlinien mit einer Verschiebung zu niedrigeren kinetischen Energien. Insbesondere extrinsische Verluste können in der Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS) auch direkt an den Primärelektronen nachgewiesen werden, da der Energieverlust der gestreuten Elektronen auf Wechselwirkungen mit dem Festkörper zurückzuführen ist.

Weiterhin treten in den XPS-Spektren Aufspaltungen bestimmter Linien auf. Die Ursache hierfür können sowohl Effekte des Anfangs- als auch des Endzustandes sein. Die Spin-Bahn-Kopplung $J = L \pm S$ in den Elektronenzuständen, die zu einem höheren oder niedrigeren Gesamtdrehimpuls J führt, ergibt unterschiedliche kinetische Energien für das emittierte Elektron. Im Gegensatz zu diesem Anfangszustandseffekt wirkt sich die Spin-Spin-Kopplung im Endzustand aus, da der Spin des ungepaarte Elektron im Rumpflochniveau mit dem Spin anderer ungepaarter Elektronen im Atom unterschiedlich koppeln kann. Die Energie wird bei der Relaxation des Systems übertragen [39, 41].

Die Methode der winkelintegrierenden UPS eignet sich aufgrund der niedrigeren und schärferen Anregungsenergien besonders für die Untersuchung des Valenzbandbereichs. Durch den großen Wirkungsquerschnitt der Valenzelektronen ergibt sich eine hohe Intensität der UPS-Spektren. Gleichzeitig weist UPS gegenüber XPS eine höhere Oberflächenempfindlichkeit auf, da die Photoelektronen im UPS-Energiebereich eine geringere Austrittstiefe haben. Aus der Energieverteilung der Photoelektronen lässt sich die Lage von elektronischen Zuständen unterhalb der Ferminergie sowie die Austrittsarbeit für die jeweilige Oberfläche sehr genau bestimmen. Insbesondere können anhand von Oberflächenzuständen physikalisch-chemische Phänomene an Oberflächen untersucht werden [41].

Raster-Tunnel-Mikroskopie und -Spektroskopie (STM, STS)

Während mit XPS/UPS die elektronische Struktur von größeren Bereichen der Oberfläche analysiert wird, sind mit STM und STS die elektronischen Zustände um das Ferminiveau E_F bei atomarer Auflösung zugänglich.

Entsprechend der Theorie des Tunnelprozesses von Bardeen [49] ist der Tunnelstrom I bei der Tunnelspannung U abhängig vom Überlapp der Zustandsdichten in der Oberfläche und in der Spitze. Unter der Voraussetzung einer metallischen Spitze mit konstanter Zustandsdichte ρ_S gilt (2.23):

$$\frac{dI}{dU} \propto \rho_S(E_F - eU) \qquad 2.23$$

Da der Tunnelstrom die abstandsabhängige Größe ist, kann das STM-Bild im einfachen s-Wellen-Spitzen-Modell nach Tersoff, Hamann [51] als Fläche konstanter Zustandsdichte interpretiert werden. Durch die Variation der Tunnelspannung ergeben sich unterschiedliche Korrugationen, entsprechend

den Zuständen aus Valenz- oder Leitungsband, die zum Tunnelstrom beitragen. Dies ist der Grund für die in STM-Untersuchungen fundamentale Frage nach elektronischen und topographischen Anteilen im Bildkontrast.

I(U)-STS, bei der an einer atomar definierten Stelle der Oberfläche der Tunnelstrom als Funktion der Tunnelspannung aufgezeichnet wird, gibt in erster Näherung die Dichte besetzter und unbesetzter Zustände der Oberflächen in der Nähe der Fermienergie wieder. Die Form dieser Spektren wird zudem durch die übrigen Tunnelparameter wie die Zustandsdichte an der Tunnelspitze, Abstand und Stärke der Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche bestimmt. Dadurch stellt die Reproduzierbarkeit der STS-Spektren für die experimentelle Untersuchung von Oberflächen häufig ein Problem dar.

3 Experimentelles

3.1 Apparatur

Um definierte Präparations- und Messbedingungen zu gewährleisten, wurden die Untersuchungen an den $BaTiO_3$-Oberflächen unter UHV-Bedingungen durchgeführt. In der multifunktionalen Oberflächenanalyse-Apparatur der Firma Omicron Vakuumphysik GmbH (Abbildung 3.1) können Proben präpariert und mit verschiedenen oberflächenphysikalischen Methoden untersucht werden [55]. Zusätzliche Instrumente zur Präparation und Analyse von Oberflächen wie eine Elektronenstoß-Probenheizung, eine Gasdosierung und eine Ionenkanone für Ionenstreuexperimente wurden nachträglich integriert.

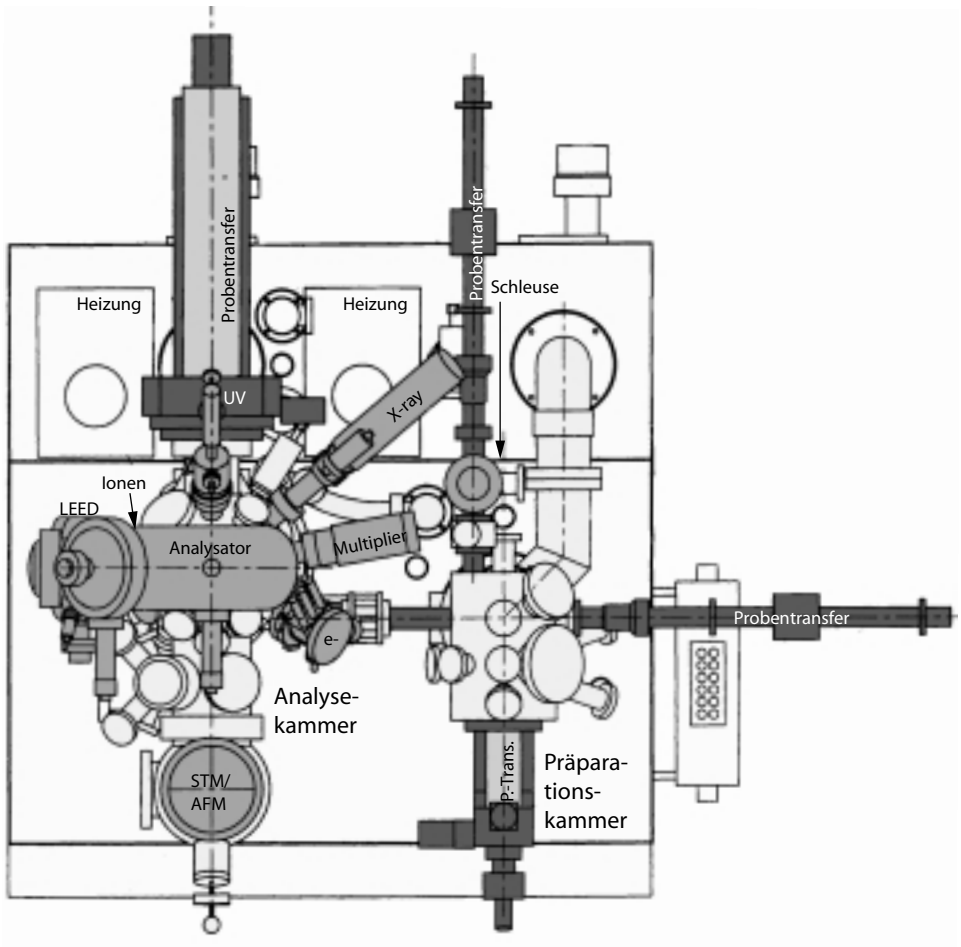


Abbildung 3.1
UHV-Oberflächenanalyse-Apparatur [55]

Die Apparatur besteht aus zwei separaten UHV-Systemen, die die Trennung von Präparation und Analyse der Oberflächen ermöglichen. Auf diese Weise können beliebige Präparationsbedingungen (Druck, Temperatur) gewählt werden, ohne dass eine Kontamination von Proben und Instrumenten für nachfolgende UHV-Untersuchungen befürchtet werden muss. Innerhalb der Kammern werden die Proben durch ein System aus vier Transferstangen und einem Probengreifer („wobblestick“) übergeben. Durch eine Vakuumschleuse lassen sich Proben und AFM/STM-Spitzen mit der Umgebung austauschen. Nach zwölfstündigen Heizen bei 400 K wird mit Turbomolekularpumpen,

mit Ionengetter- und Titansublimationspumpen ein Hintergrunddruck im Bereich von 10^{-11} hPa (Analysekammer) beziehungsweise 10^{-10} hPa (Präparationskammer) erreicht. Zur Druckmessung und Gasanalyse stehen Pirani-, Kaltkathoden- und Ionisationsmanometer sowie ein Massenspektrometer zur Verfügung. Die verschiedenen Komponenten der Apparatur, die bei der Präparation und Analyse von $BaTiO_3$-Oberflächen zum Einsatz kommen, werden im Folgenden beschrieben.

3.1.1 Präparationskammer

Ionenätzen

Ein typisches Verfahren zur Reinigung von Oberflächen ist der Beschuss (Sputtern) durch Edelgasionen mit kinetischen Energien zwischen 500 eV und 2000 eV. Die eingebaute Ionenkanone (ISE 10/Omicron) wird mit Ar^+- und Ne^+-Ionen bei kinetischen Energien von 500–1000 eV betrieben. Dabei werden Ionenströme von einigen Mikroampere erreicht. Experimente an Aubeschichteten Ta-Probenträgern zeigen, dass die Ionen in einem Bereich von 1 cm Durchmesser mit einem flachen Intensitätsprofil auf die Probenoberfläche fokussiert sind. Durch Variation des Einfallswinkels (Drehung des Probenhalters) lässt sich die Abtragrate bezüglich bestimmter kristallographischer Orientierungen verändern (4.1.2).

Probenheizung

Schnelles Ausheilen von Sputterdefekten beziehungsweise Oxidations- oder Reduktionsreaktionen an $BaTiO_3$-Oberflächen erfordern Temperaturen oberhalb 1300 K. Nach dem Einbau einer Elektronenstoßheizung in der Präparationskammer wurden Temperaturen bis zu 1800 K im UHV erreicht. Die Elektronenstoßheizung wurde aufgrund der erforderlichen Beständigkeit gegenüber O_2 aus Ta und Al_2O_3-Keramik sowie einer W-Kathode gefertigt. Der Betrieb der Heizung in oxidierender Atmosphäre (10^{-4} hPa O_2) ist wegen der verringerten Elektronenemission der Kathode bis zu Temperaturen von 1300 K möglich. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Pyrometer (Cyclops 72/Minolta). Zwischen 300 K und 1100 K können die Proben sowohl in der Präparationskammer als auch in der Analysekammer mit einer bifilar gewickelten Widerstandsheizung getempert werden. In die Probenhalterung der Widerstandsheizungen sind zur Temperaturmessung zwei Ni/CrNi-Thermoelemente integriert.

Gasdosierung

Für die Präparation von $BaTiO_3$-Oberflächen in Gasatmosphären mit definierten Partialdrücken ist die Präparationskammer mit mehreren Gasdosierventilen sowie Gesamt- und Partialdruck-Messgeräten ausgestattet. Auf diese Weise können O_2-Partialdrücke im Bereich von 10^{-9}–10^{-4} hPa eingestellt werden. Der Partialdruck und die Reinheit des Gases bei niedrigen Drücken lässt sich mit einem Massenspektrometer (Sensorlab/VG Quadrupoles) überprüfen. Bei höheren Drücken ($>10^{-6}$ hPa) wird ein Pirani/Kaltkathoden-Messkopf (Compact FullRange Gauge/Balzers) verwendet.

3.1.2 Analysekammer

Elektronen- und Ionenspektroskopie

Das Kernstück der Elektronen- und Ionenspektroskopie bildet ein elektrostatischer Zylindersektor-Analysator der Firma Omicron [55]. Der Analysator wird im konstanten Passenergiemodus betrieben, so dass sich unabhängig von der Energie der zu analysierenden Teilchen eine konstante Energieauflösung $\Delta E/E_{pass}$ bei konstanter Transmission ergibt. Aufgrund der speziellen Geometrie des Zylindersektor-Analysators wird außerdem ein vergleichsweise hoher Akzeptanzwinkel am Eintrittsspalt und damit eine höhere Transmission erreicht (Fokussierung zweiter Ordnung). Störungen durch äußere Magnetfelder werden mit einer Mu-Metall-Schirmung von Kammer und Analysator verhindert.

Die energiedispersive Messung geladener Teilchen wird durch eine Optik am Analysatoreingang realisiert, welche die kinetische Energie der Teilchen auf die jeweilige Passenergie verringert oder vergrößert. Dabei bildet die Optik den zentralen Anregungsbereich der Oberfläche (∅ = 2 mm) auf den Eintrittspalt des Analysators mit einem Akzeptanzwinkel von ±13° ab.

Die Elektronen beziehungsweise Ionen werden mit einem Einkanal-Channeltron im Pulsmodus detektiert. Nach Vorgabe der Messparameter und Justierung der Messgeometrie erfolgt die Steuerung des Analysators und die Aufzeichnung der Spektren und Bilder durch einen PC (Spectra V.6(DOS)/ Omicron). Die Rasterung des Elektronenstrahls (SAM) und der Bildaufbau im Rechner werden über einen separaten Rastergenerator synchronisiert.

(1) Photoelektronen- und Augerelektronen-Spektroskopie mit Röntgenlicht (XPS/XAES)

Photo- und Augerelektronen können an der Apparatur durch eine Röntgenröhre (VG Microtech) mit Photonenenergien von 1486,6 eV (AlKα) oder 1253,6 eV (MgKα) angeregt werden. Aus der Position der Au 4f-Linien (Abbildung 3.2a) lässt sich das Kontaktpotential W = 3 eV zwischen Probe und Detektor bestimmen.

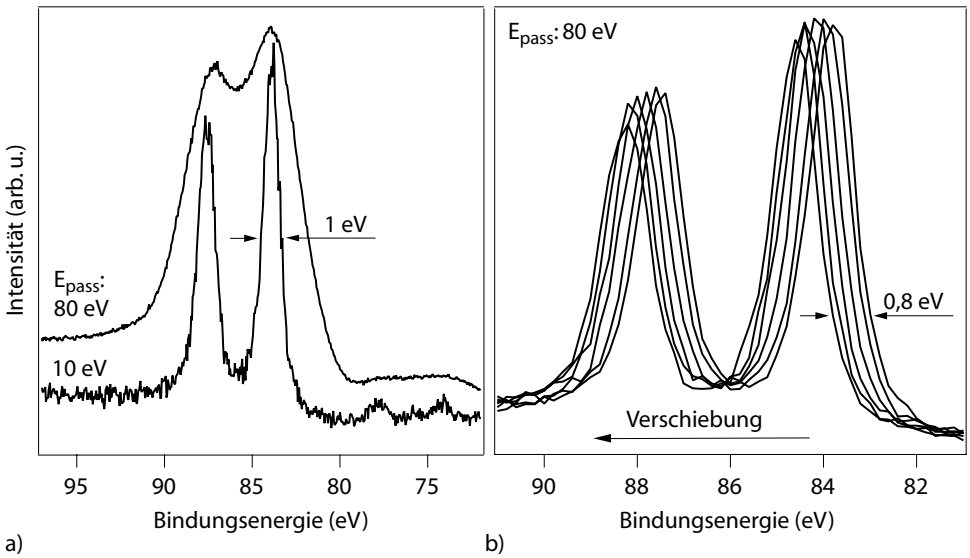


Abbildung 3.2
Energieauflösung und Kalibrierung des Elektronenenergie-Analysators mittels der Au 4f-Linien (AlKα-Strahlung)

a) Energieauflösung bei unterschiedlichen Passenergien,

b) Linienposition bei einem Potenzial des Probenhalters von 0, 100, ... , 500 eV (Potenzialbetrag zur Darstellung subtrahiert)

Die Halbwertsbreite der Linien (1 eV) ist durch die Bandbreite der nicht monochromatisierten $AlK\alpha_{1,2}$-Strahlung bedingt. Ebenso ist das Auftreten der Satellitenlinien ($AlK\alpha_3$-Strahlung) mit $\Delta E_B = -9{,}8$ eV auf fehlende Monochromatisierung zurückzuführen. Weiterhin ist eine Korrektur der Energieskala des Analysators um den Faktor 0,998 erforderlich. Bei einer Energiedifferenz von 500 eV ergibt sich eine Fehler von 0,8 eV. Dieser Wert wurde bestimmt, indem die Au 4f-Linien bei einem Potenzial des Probenhalters von 0, 100, ..., 500 V aufgenommen wurden. Nach der Subtraktion des jeweiligen Potenzialbetrags von der gemessenen Bindungsenergie, ergeben sich die in Abbildung 3.2b dargestellten Spektren, an denen die kontinuierliche Verschiebung abgelesen werden kann.

(2) Photoelektronen-Spektroskopie mit UV-Licht (UPS)

Zur Erzeugung von Photonen mit Energien zwischen 10 eV und 50 eV (ultravioletter Spektralbereich) wird eine Kaltkathoden-Gasentladungslampe eingesetzt. Die Entladung wird in einer He-Atmosphäre gezündet. Je nach Gasdruck dominiert He Iα-Strahlung (21,2 eV) von He-Atomen oder He IIα-Strahlung (40,8 eV) von He^+-Ionen. Neben He Iα-Strahlung tritt zusätzlich He Iβ-Strahlung bei 23,1 eV auf, wodurch in den Spektren Satellitenlinien entstehen. Da die natürliche Linienbreite der UV-Strahlung sehr gering ist, kann die maximale Energieauflösung des Analysators bestimmt werden. Die Breite der Fermikante von Ag beträgt 80–90 meV [55] .

(3) Augerelektronen-Spektroskopie/ Raster-Augerelektronen-Mikroskopie (AES/SAM)

Mit einer rasterbaren Elektronenkanone (FEI) lassen sich durch Elektronenbeschuss (2–25 keV, 0,1–100 nA) Augerelektronen für AES anregen. Die Elektronen aus einer thermischen Feldemissions-Elektronenquelle (ZrO/W) sind maximal auf einen Bereich von $\varnothing = 25$ nm fokussierbar. Wird der Elektronenstrahl gerastert, kann SAM zur elementspezifischen Abbildung eingesetzt werden. Aufgrund mechanischer Instabilität und einer erforderlichen Mindestintensität des Augersignals werden an der Apparatur SAM-Auflösungen von 100–200 nm erreicht.

(4) Streuspektroskopie niederenergetischer Ionen (LEIS)

Eine fokussierte Ionenquelle (3M Analytical Company) ermöglicht Ionenstreuexperimente im Energiebereich von 0,1–2,5 keV mit He^+-, Ne^+- und Ar^+-Ionen. Der Streuwinkel zwischen Ionenkanone und Analysator ist fest auf 145° eingestellt. Der Durchmesser des Strahls auf der Probe beträgt 1 mm, wobei Probenströme von 1 μA auftreten. In LEIS-Untersuchungen kann das Signal-Untergrund-Verhältnis 100 : 1 betragen, wie Streuspektren einer Ni(111)-Oberfläche zeigen (Abbildung 3.3). Wegen des großen Akzeptanzwinkels des Analysators wird über eine große Anzahl von Ionentrajektorien gemittelt. Aus diesem Grund sind Aussagen zur Kristallstruktur, die durch eine Variation des Ionen-Einfallswinkels erhalten werden könnten [43], nicht ohne Weiteres möglich.

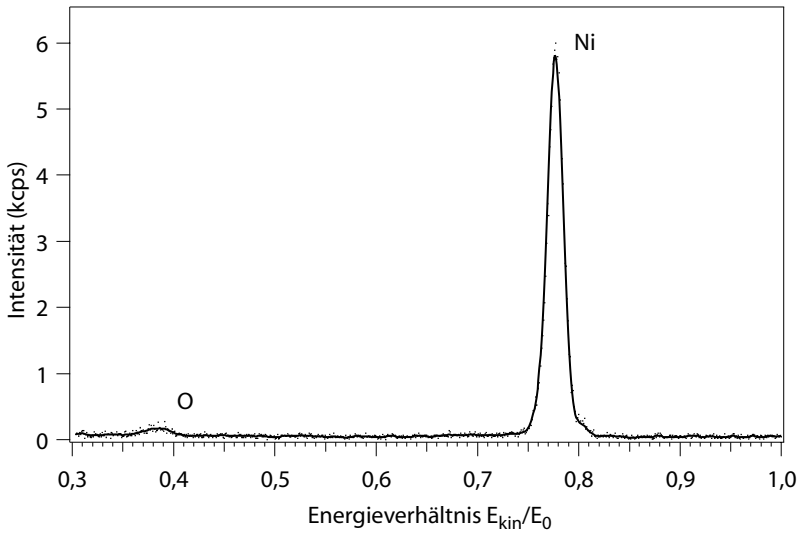


Abbildung 3.3
LEIS-Spektrum der Ni(111)-Oberfläche mit einer geringen O-Bedeckung
LEIS, He^+, E = 1 keV, ϑ = 145°

Beugung langsamer Elektronen (LEED)
Zur Charakterisierung der Fernordnung auf Oberflächen wird ein LEED-System der Firma Omicron mit einem von hinten betrachteten Bildschirm verwendet („rear view LEED"). Die Kalibrierung der Reflexposition auf dem Schirm, abhängig von der kinetischen Energie der Elektronen und der Position der Probe, wurde mit der (7×7)-Rekonstruktion von Si(111) durchgeführt.

Raster-Elektronen-Mikroskopie (SEM)
Eine rasterbare Elektronenkanone (FEI) kann zusammen mit einem Sekundärelektronen-Vervielfacher (Physical Electronics) zur SEM-Abbildung von Oberflächen genutzt werden. Die Rasterung der Elektronenkanone und die Datenaufzeichnung werden durch einen PC synchronisiert. Hierdurch stehen die Bilddaten für die elektronische Weiterverarbeitung direkt zur Verfügung. Maximal lässt sich mit dem SEM ein Oberflächenbereich von einigen Millimetern abbilden. Die Auflösung ist im Wesentlichen durch mechanische Schwingungen der Probenhalterung beschränkt und beträgt ≈70 nm. Der Bildbereich der SEM-Aufnahmen hängt von der Beschleunigungsspannung der Elektronen bei einem bestimmten Abbildungsmaßstab ab. Anhand von Strukturen mit bekannten Abmessungen wurde der Abbildungsmaßstab des SEM kalibriert (Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1
Kalibrierung des SEM-Abbildungsmaßstabs bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen

Spannung (eV)	nominelle Bildbreite (µm)	gemessene Bildbreite (µm)	Abbildungsmaßstab
5	60	60	10000
10	30	30	10000
15	20	19	10000
20	14	15	10000
25	10	12	10000

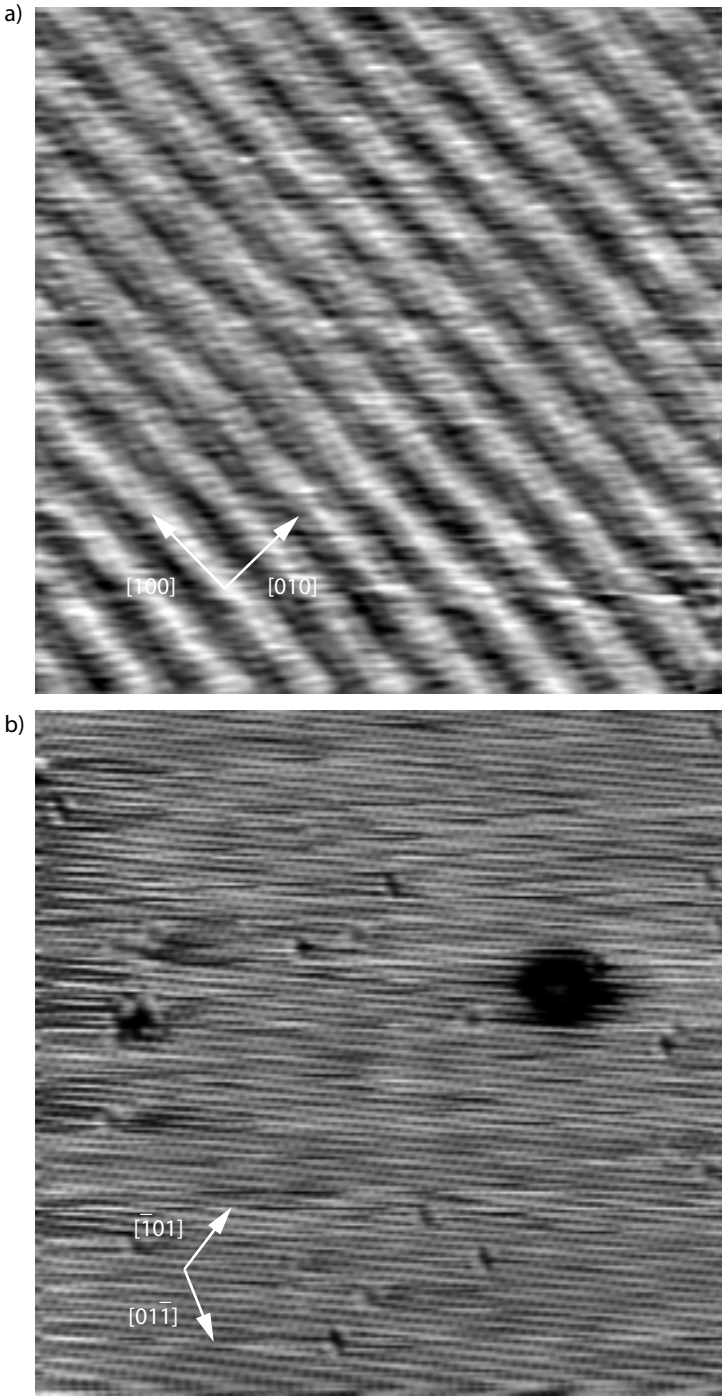
Raster-Tunnel- und Raster-Kraft-Mikroskopie (STM/AFM)

Das kombinierte STM/AFM (Omicron) kann durch Austausch der Rastersonden und unterschiedliche Steuerungsverfahren (Tunnelstrom, dynamische und statische IR-Laserreflexdetektion) flexibel in den typischen STM- und AFM-Messmodi betrieben werden. Die Probe wird auf einem Röhrchenscanner befestigt, der eine laterale Rasteramplitude von 6 μm und eine vertikale von 1 μm erlaubt. Die unter UHV-Bedingungen austauschbaren Rastersonden sind auf einem Piezoelement befestigt, mit dem im dynamischen AFM-Modus Oszillationen angeregt werden können. Über mehrere Dämpfungsstufen ist das System von der Umgebung mechanisch weitgehend entkoppelt [55, 56].

Abbildung 3.4
Auflösungsvermögen des STM

a) Topographie der quasi-hexagonalen (5×n), (n = 23 ± 2)-Rekonstruktion auf Au(001), Korrugation der hexagonalen Lage: 8 pm, Korrugation der (5×n)-Überstruktur: 40 pm, (16 × 16) nm^2, U = 1 V, I = 0,04 nA

b) Ni(111)-(1×1)-Oberfläche, Abstand zwischen zwei Punkten: (240 ± 20) pm, Korrugation: 8–10 pm, (16 × 16) nm^2, U = –0,14 V, I = 0,93 nA



Das AFM/STM wird durch eine Elektronik gesteuert, die über ein schnelles analoges und digitales Bussystem an eine Zwei-Prozessor-Workstation angeschlossen ist. Damit ergibt sich die Möglichkeit der simultanen Ausführung von Steuerung, Datenaufnahme und -bearbeitung in bis zu vier Messkanälen (SPM V2.2(Unix)/Omicron).

In den STM-Experimenten wurden chemisch geätzte W-Tunnelspitzen beziehungsweise mechanisch geschnittene Pt/Ir-Spitzen verwendet. Es erwies sich als vorteilhaft, die frisch präparierten Spitzen zu sputtern (Ar^+, 1 keV, 15 min) und zu heizen (900 K)[57].

Die AFM-Experimente wurden mit Si- und Si_3N_4-Spitzen (L.O.T. Oriel) durchgeführt. Die Spitzen für den statischen Kontaktmodus zeichnen sich durch eine niedrige Federkonstante und Resonanzfrequenz (0,02–0,7 Nm^{-1} und 6–20 kHz) gegenüber Spitzen für den dynamischen NC AFM-Modus (13–100 Nm^{-1}, 200–400 kHz) aus. Zur Reinigung wurden die AFM-Spitzen im UHV gesputtert (Ar^+, 1 keV, 15 min).

Die Kalibrierung der Positionsgenauigkeit des Piezoscanners erfolgte an der (7×7)-Rekonstruktion der Si(111)-Oberfläche. Durch Messungen an metallischen Au(100)- und Ni(111)-Oberflächen [58, 59, 60] lässt sich das Auflösungsvermögen des STM abschätzen. In den dargestellten STM-Bildern (Abbildung 3.4a, b) wurde die Neigung der Untergrundebene abgezogen. Darüber hinaus sind die Rohdaten nicht bearbeitet (numerisch geglättet oder gefiltert). Die kleinsten gemessenen Korrugationen betragen 8–10 pm.

3.2 Materialien

3.2.1 $BaTiO_3$-Einkristalle

Die untersuchten undotierten $BaTiO_3$-Einkristalle wurden von kommerziellen Herstellern über den Kristallhandel (CrysTec, MaTeck, Kelpin) bezogen. Die Oberflächen dieser Kristalle (4 mm × 4 mm × 1 mm) sind in [001]- beziehungsweise [111]-Richtung mit weniger als 0,5°-Abweichung orientiert und poliert. Genaue Reinheitsangaben waren nicht zu erhalten.

3.2.2 Polykristallines $BaTiO_3$

Polykristalline n-dotierte ($Ba_{0,95}La_{0,05}TiO_3$ + 1 mol% TiO_2) und undotierte ($BaTiO_3$ + 1 mol% TiO_2) Proben wurden von Prof. Dr. H.-P. Abicht und Dr. T. Langhammer, MLU Halle–Wittenberg zur Verfügung gestellt.

Da der Abbildungsbereich des eingesetzten AFM/STM auf 5 × 5 μm^2 beschränkt ist, erscheint es sinnvoll, Proben mit einer möglichst feinen Gefügestruktur zu untersuchen. Korngrößen von etwa einem Mikrometer lassen sich einstellen, indem entweder undotiertes $BaTiO_3$ bei niedrigen Temperaturen (1500 K) gesintert oder aber La in einer Konzentration von einigen Molprozent zugesetzt wird [36]. Durch einen geringen TiO_2-Überschuss wird beim Sintern oberhalb von 1600 K die Bildung einer Flüssigphase ermöglicht. Der TiO_2-Überschuss bildet aufgrund seiner geringen Löslichkeit in der $BaTiO_3$-Keramik eine titanreiche Zweitphase.

Der beschränkte Arbeitsbereich des AFM/STM senkrecht zur Oberfläche von ±0,5 μm erfordert weiterhin eine Politur der polykristallinen Oberflächen. Mit Al_2O_3- und Diamantschleifmittel kann die Oberfläche auf optische Qualität poliert werden.

3.2.3 Probenhalterung

Bei der Wahl der Materialien zur Befestigung der Proben ergeben sich einige Beschränkungen, da zur Präparation von $BaTiO_3$-Oberflächen hohe Temperaturen und teilweise ein relativ hohe O_2-Partialdrücke erforderlich sind. Wichtig sind eine ausreichende Elastizität gegenüber thermischen Verformungen bei über 1300 K und ein niedriger Dampfdruck der reinen Materialien und auch der Oxide.

Mit diesen Vorbedingungen fiel die Wahl auf Ta-Probenhalter, auf denen die $BaTiO_3$-Proben mit W-Drähten befestigt wurden. Die W-Drähte (∅ = 0,4 mm) werden unter Spannung durch Kerben geführt, die mit einer Diamantfadensäge in die Proben seitlich eingeschnitten wurden. Auf diese Weise wird die Probe an die Trägerplatte gepresst, ohne dass Teile des Probenträgers die Oberfläche überragen und somit aufgesputtert oder aufgedampft werden können.

3.2.4 Pyrometrische Temperaturmessung an $BaTiO_3$

Die hohen Präparationstemperaturen von $BaTiO_3$-Oberflächen lassen sich am einfachsten mit einem Pyrometer bestimmen, da die Proben in der Elektronenstoßheizung auf einem hohen Potential liegen. Für pyrometrische

Messungen muss allerdings die Emissivität des Materials bekannt sein. Weiterhin hat der thermische Kontakt zwischen Probenhalter und Probe einen großen Einfluss auf eine definierte, stabile Temperatur.

Durch Temperaturmessungen an Si-Proben, die mit W-Drähten befestigt beziehungsweise mit dem Ta-Probenhalter verschmolzen sind, kann der Einfluss des thermischen Kontaktes abgeschätzt werden (Abbildung 3.5), da die Emissivitäten von Si und Ta bekannt sind [61]. An der mit dem Halter verschmolzenen Si-Probe wird keine Temperaturdifferenz zwischen Probe und Probenhalter festgestellt (Abbildung 3.5a). Hingegen ist die Temperatur der mit Drähten befestigten Si-Proben ≈100 K niedriger als die des Probenhalters (Abbildung 3.5b).

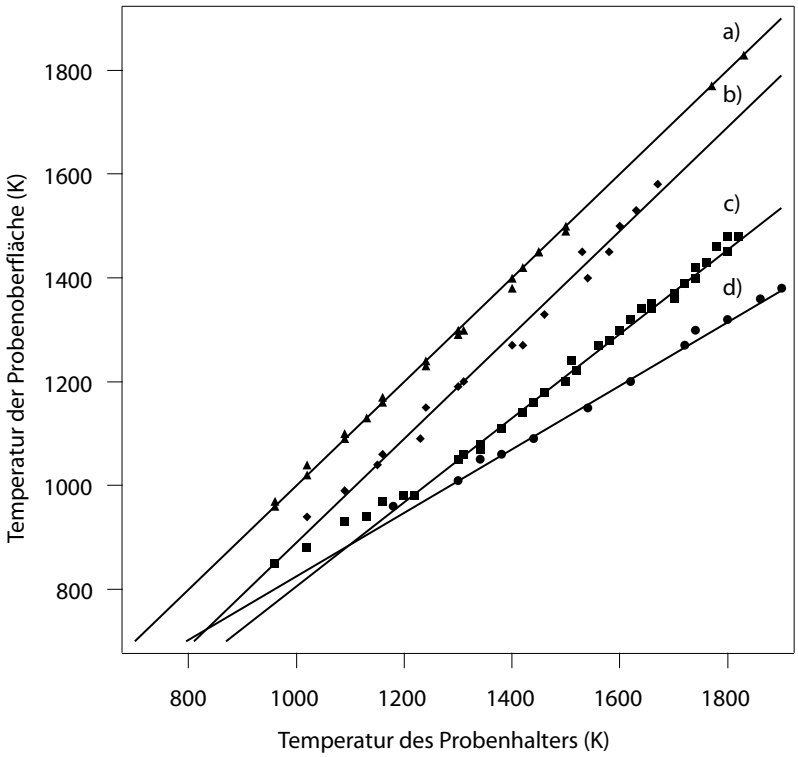


Abbildung 3.5
Abweichungen bei der Temperaturmessung mit dem Pyrometer (Emissivität E):

a) Ta-Probenhalter (E = 0,35) mit Si-Probe (E = 0,61) verschmolzen,

b) mechanisch befestigten Si-Proben (E = 0,61),

c) mechanisch befestigten $BaTiO_3$-Proben (E = 0,35),

d) einer losen $BaTiO_3$-Probe (E = 0,35)

Die Temperatur der mit einer Emissivität von 0,35 bestimmten $BaTiO_3$-Proben liegt ≈300 K unter der des Probenhalters (Abbildung 3.5c). Wenn die $BaTiO_3$-Proben einen den Si-Proben vergleichbaren thermischen Kontakt haben, muss die tatsächliche Temperatur ≈200 K über der Pyrometertemperatur (Emissivität 0,35) liegen. Die korrekte Temperatur von reduzierten, schwarzen $BaTiO_3$-Einkristalloberflächen wird mit dem pyrometer bei einer Emissivität von <0,1 angezeigt. Nicht reduzierte, durchsichtige Einkristalle sind auch im Messbereich des Pyrometers (nahes Infrarot) transparent und insofern für Temperaturmessungen mit dem Pyrometer nicht geeignet. Der große Einfluss des thermischen Kontakts zwischen Probenhalter und Probe wird an den Temperaturwerten einer lockeren $BaTiO_3$-Probe (Abbildung 3.5d) deutlich. Bei einer Temperatur des Ta-Probenhalters von 1800 K ergibt sich zur Probe eine effektive Differenz von 300 K.

4 Ergebnisse

Die experimentellen Ergebnisse werden in diesem Kapitel in fünf Abschnitten dargestellt. Nach einer allgemeinen Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften von $BaTiO_3(001)$ bei unterschiedlichen Präparationsbedingungen (Abschnitt 4.1) werden die spezifischen Eigenschaften von Rekonstruktionen der $BaTiO_3(001)$-Oberflächen (Abschnitt 4.2) beschrieben und diskutiert. In Abschnitt 4.3 werden die Ergebnisse zur $BaTiO_3(111)$-Oberfläche vorgestellt. Abschnitt 4.4 behandelt die ferroelektrische Domänenstruktur von einkristallinen Oberflächen. Die an Einkristallen gewonnenen Erkenntnisse werden bei der Präparation und Diskussion polykristalliner Oberflächen in Abschnitt 4.5 herangezogen.

4.1 Präparation und allgemeine Charakterisierung

Die Präparationsbedingungen und die allgemeinen oberflächenphysikalischen Eigenschaften werden in dieser Arbeit im Wesentlichen an $BaTiO_3(001)$-Oberflächen untersucht, da die unpolare (001)-Oberfläche ein einfaches, definiertes Modellsystem darstellt. Darüberhinaus bestehen viele Bezüge zu $SrTiO_3(001)$, das in der Literatur häufiger beschrieben wird [61, 62].

Hinsichtlich der angestrebten Untersuchung von polykristallinen Oberflächen wurde die Präparation durch Spalten zurückgestellt, da beim Spalten von polykristallinem Material rauhe Oberflächen zu erwarten sind. Ebenso wurden keine dünnen $BaTiO_3$-Schichten abgeschieden, um die Komplexität der Oberflächensysteme vorerst einzuschränken.

In den folgenden Unterkapiteln werden $BaTiO_3(001)$-Oberflächen charakterisiert, die durch Tempern in UHV (4.1.1), Sputtern (4.1.2) und Tempern in O_2-Atmosphäre (4.1.3) präpariert wurden. Auf dieser Grundlage ergibt sich ein Verfahren zur reproduzierbaren Herstellung von sauberen, atomar glatten (001)-Oberflächen im UHV.

4.1.1 Reduktion durch UHV-Tempern

Nicht reduziertes $BaTiO_3(001)$ ($T < 900$ K)

Einkristallines, undotiertes $BaTiO_3$ ist bei Raumtemperatur gelblich-transparent und elektrisch isolierend. Damit sind Messmethoden, bei denen hohe Flüsse geladener Teilchen auftreten (STM, SEM, UPS, LEED), im Allgemeinen nicht anwendbar. Mittels XPS lässt sich zeigen, dass durch Tempern bei 700–900 K (Ni/CrNi-Thermoelement) und bei einem O_2-Partialdruck von 10^{-6}–10^{-7} hPa saubere $BaTiO_3(001)$-Oberflächen präpariert werden. Neben den charakteristischen Übergängen von Ba, Ti und O treten keine zusätzlichen Linien im XPS-Spektrum auf. Übergänge, die auf C-Verunreinigungen hindeuten, verschwinden durch das Tempern bei einem geringen O_2-Angebot. Sämtliche XPS-Linien zeigen Verschiebungen von etwa 5 eV. Diese sind auf Aufladungen der Oberflächen zurückzuführen, die durch den Elektronenverlust bei der Photoemission entstehen. In Übereinstimmung mit den Defektmodellen von $BaTiO_3$ [20] bilden sich bei niedrigen O_2-Partialdrücken

und T < 900 K nicht genügend O-Leerstellen für eine effektive n-Leitfähigkeit. Auf AFM-Abbildungen der nicht leitenden (001)-Oberfläche sind breite Terrassen (80 nm) mit unregelmäßig geformten Stufenkanten sichtbar (Abbildung 4.1a). Obwohl die Oberflächen der Terassen relativ rauh erscheinen, sind im Profilschnitt (Abbildung 4.1b) bereits Stufen mit der Höhe der $BaTiO_3$-Einheitszelle (0,4 nm) zu erkennen.

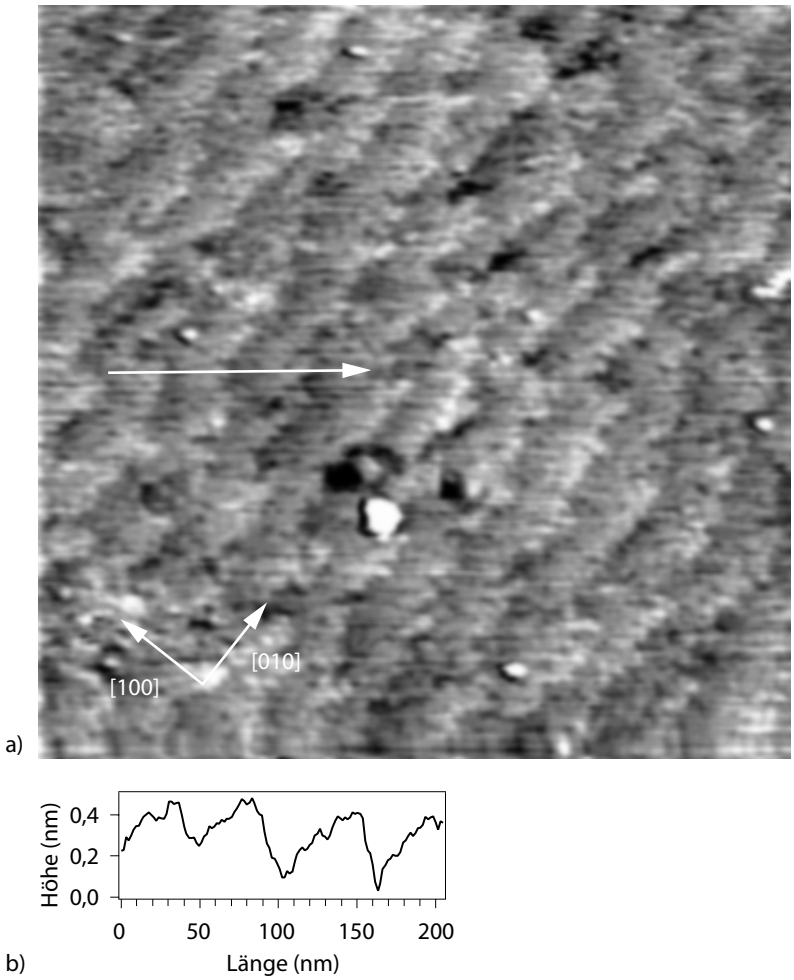


Abbildung 4.1
AFM-Abbildung von Terrassen auf der elektrisch nicht leitende $BaTiO_3$(001)-Oberfläche nach Tempern im UHV unterhalb 900 K

a) AFM, (600 × 600) nm^2, F = 3 nN,

b) ein Profilschnitt entlang des Pfeils zeigt Stufen mit der Höhe der $BaTiO_3$-Einheitszelle (0,4 nm)

Schwach reduziertes $BaTiO_3$(001) (T > 1100 K)

Die Diffusion von O-Leerstellen in das Kristallvolumen beim Tempern über 1100 K bewirkt n-Leitfähigkeit [20]. Dies lässt sich experimentell durch das Verschwinden von Aufladungseffekten in den XPS-Spektren nachweisen. Bereits an schwach reduzierten Oberflächen (<30 min UHV-Tempern bei 1100 K) können Methoden wie LEED, STM, UPS eingesetzt werden. Weiterhin ändert sich das Emissions- und Absorptionsvermögen für sichtbares, aber auch für infrarotes Licht (3.2.4). Das Material wird bläulich bis schwarz. UHV-Tempern der schwach reduzierten Oberfläche bei T > 1100 K führt zur Ausbildung einer $\begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}/(2\times2)$-Rekonstruktion, deren Eigenschaften in Abschnitt 4.2.1 diskutiert werden. Fortgesetztes UHV-Tempern im Bereich von 1100–1650 K ergibt einen zunehmenden O-Verlust. Die Farbe des Kristalls wird schwarz. In LEED- und STM-Untersuchungen erscheinen stark reduzierte (001)-Oberflächen zunehmend ungeordnet.

Im Folgenden werden am Beispiel von schwach reduziertem $BaTiO_3$ die wesentlichen Merkmale von weitgehend defektfreien (001)-Oberflächen bezüglich der chemischen Zusammensetzung und der elektronischen Struktur beschrieben und diskutiert. Die schwach reduzierte $BaTiO_3$(001)-Oberfläche zeigt in STM-Untersuchungen (Abbildung 4.2) atomar ebene Terrassen mit einer Stufenhöhe, die der Höhe der Einheitszelle (0,4 nm) entspricht. Die glatten Stufenkanten verlaufen in regelmäßigen Abständen von 80–100 nm. Da die Einheitszelle in [001]-Richtung aus TiO_2-BaO-Doppellagen aufgebaut ist, kann wegen des ausschließlichen Auftretens der Doppellagen-Stufenhöhe auf eine einheitlich terminierte Oberfläche geschlossen werden. In LEED-Messungen sind die (1×1)-Reflexe des Kristallgitters zu erkennen. Es bildet sich folglich beim Tempern (T = 1100 K) eine geordnete Kristalloberfläche aus. Die Brechungen der Oberfläche in Abbildung 4.2 (schwarze und weiße Linie), sind auf Verzerrungen der Kristallstruktur entlang von ferroelektrischen 90°-a-c-Domänengrenzen zurückzuführen (siehe 4.4).

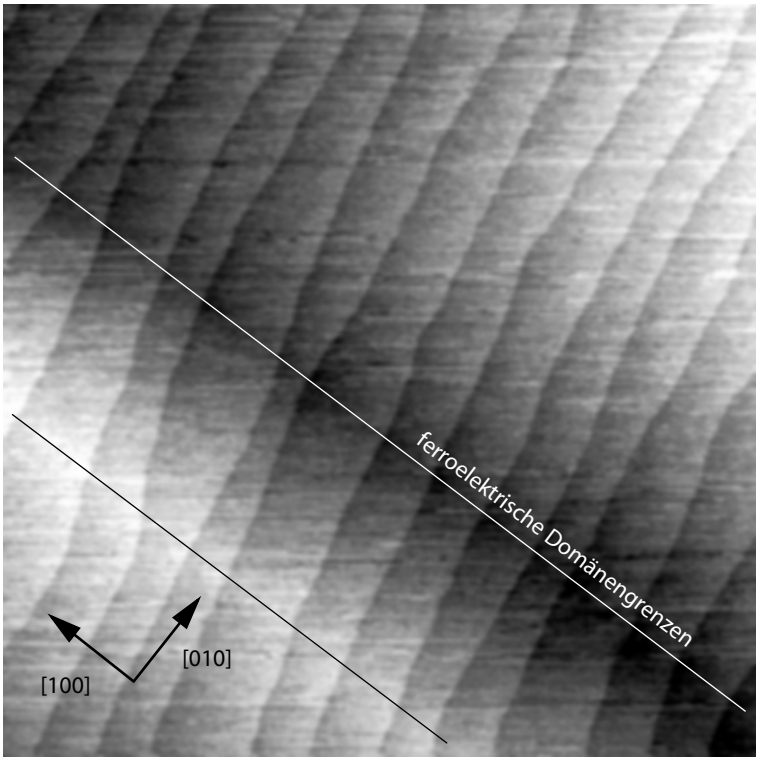


Abbildung 4.2
STM-Abbildung von Terrassen und ferroelektrischen 90°-Domänen auf schwach reduziertem $BaTiO_3$(001), STM, (800 × 800) nm^2, U = 2 V, I = 0,1 nA

Mit XPS/UPS wurde die chemische Zusammensetzung der schwach reduzierten $BaTiO_3$(001)-Oberflächen sowie deren elektronische Struktur untersucht. Die Photoelektronen-Spektren weisen eine Vielzahl von Linien auf, die in eigenen Messungen und unter Einbeziehung von Literaturquellen [63, 66, 67] analysiert wurden. Ein typisches Spektrum der sauberen $BaTiO_3$-Oberfläche, aufgenommen mit AlKα-Strahlung, wird in Abbildung 4.3 gezeigt. Der Valenzbandbereich wurde zusätzlich mit He II-Licht (40,8 eV) spektroskopiert. Die einzelnen Linien sind in Tabelle 4.1 den jeweiligen Bindungsenergien sowie dem spezifischen Entstehungsprozess zugeordnet.

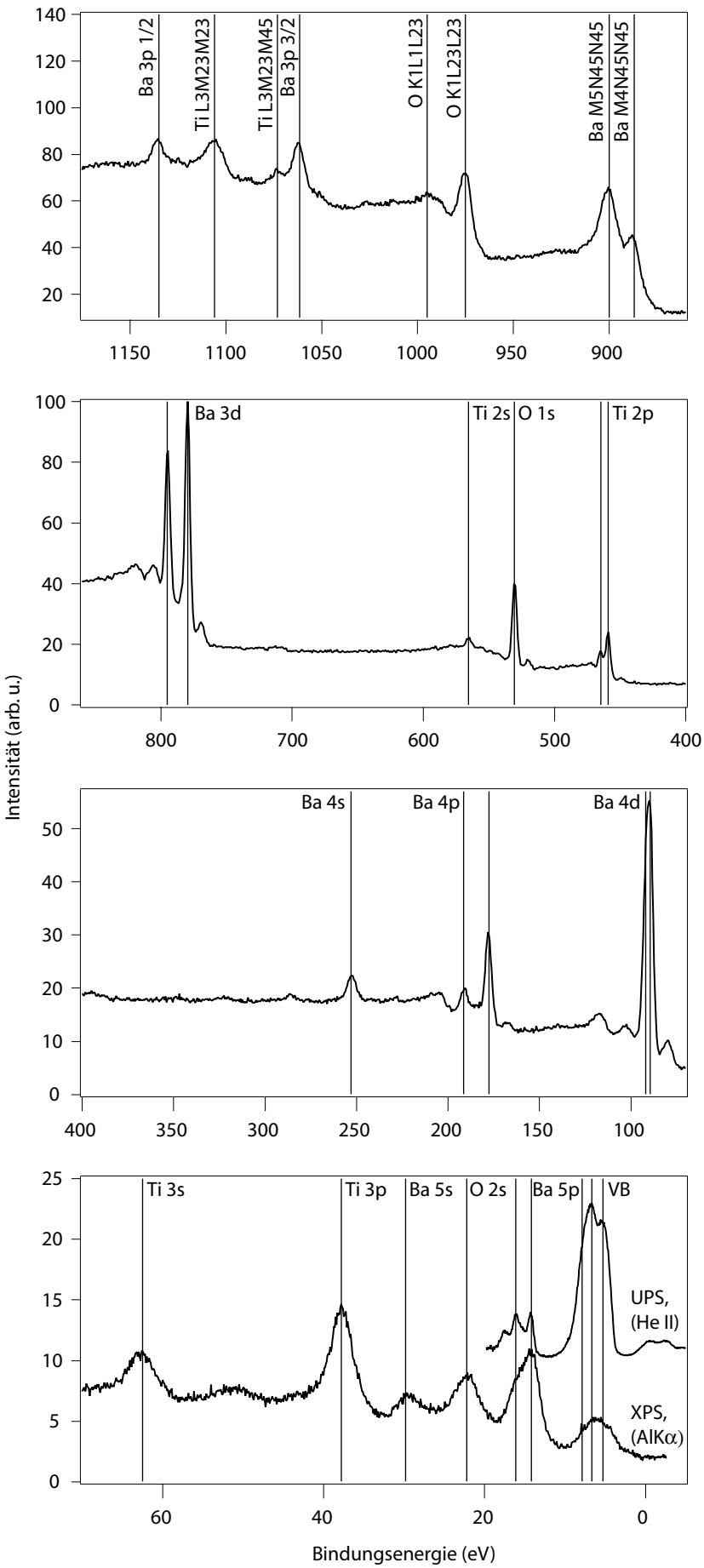


Abbildung 4.3
Photoelektronen-Übersichtsspektren einer schwach reduzierten $BaTiO_3$(001)-Oberfläche bei Anregung mit XPS, AlKα (1486,6 eV) und UPS, He II-Licht (40,8 eV)

Tabelle 4.1
Bindungsenergien der Linien im Photoelektronen-Spektrum einer schwach reduzierten $BaTiO_3$(001)- und einer Au(001)-Oberfläche,
Vergleich zwischen gemessenen Werten und Daten von Hudson et al. [63]

Übergänge	E_B (eV), Experiment	E_B (eV), Hudson et al.
VB A	5,3	4,7
VB B	6,7	6,3
VB C	7,9	7,8
Ba 5p 3/2	14,2	14,3
Ba 5p 1/2	16,1	16,2
O 2s	22,2	22,1
Ti 3p	37,8	37,7
Ba 5s	29,8	30,3
Ti 3s	62,5	
Ba 4d 5/2	89,5	89,2
Ba 4d 3/2	92,0	91,8
Ba 4p 3/2	177,5	
Ba 4p 1/2	191,5	
Ba 4s	253,0	
Ti 2p 3/2	459,1	459,0
Ti 2p 1/2	464,8	464,6
O 1s	530,6	530,3
Ti 2s	565,5	
Ba 3d 5/2	779,6	779,5
Ba 3d 3/2	795,0	794,8
Ba M3N2N2	816,0	
Ba M4N45N45	887,0	
Ba M5N45N45	900,0	
O K1L23L23	975,0	
O K1L1L23	995,0	
Ba 3p 3/2	1061,5	
Ti L3M23M45	1073,0	
Ti L3M23M23	1106,0	
Ba 3p 1/2	1135,0	
Au 4f 7/2	84,0	84,0
Au 4f 5/2	87,6	87,6

Nach Kalibrierung der Bindungsenergien durch die 4f-Linien von Au ergibt sich im Rahmen der Messgenauigkeit von XPS (±1 eV) eine sehr gute Übereinstimmung mit Messungen von Hudson et al. [63] an reduzierten (n-leitenden) und in vacuo gebrochenen Einkristallen. Im Bereich der Rumpfniveaus rühren die intensivsten Photoelektronenübergänge von der Anregung der Ba 3d-, der Ti 2p- und der O 1s-Niveaus her (Abbildung 4.4). Aufgrund des günstigen Signal-Rausch-Verhältnisses wurden diese als Referenzlinien für weitere Untersuchungen ausgewählt.

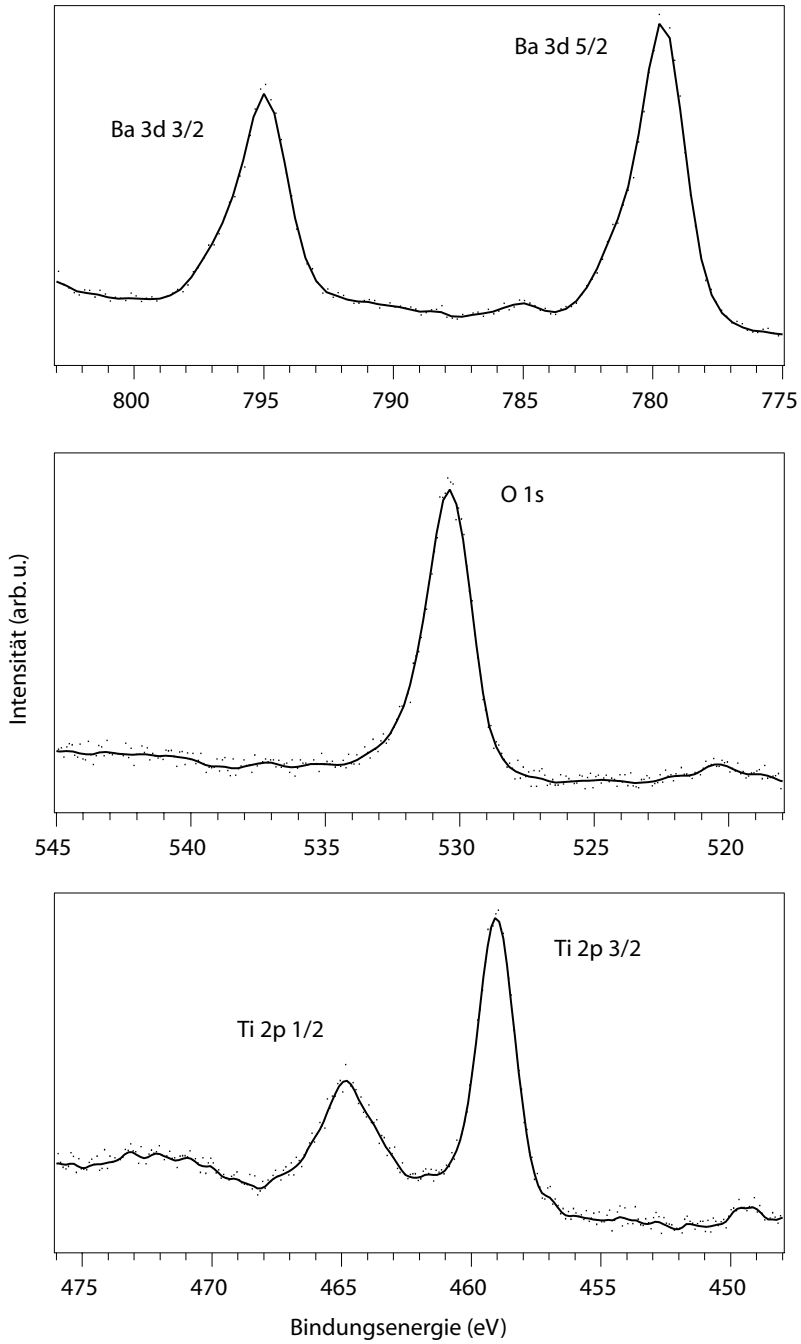


Abbildung 4.4
XPS-Spektren der Ba 3d-, Ti 2p-, O 1s-Linien der schwach reduzierten $BaTiO_3$(001)-Oberfläche, XPS, AlKα (1486,6 eV)

Die beiden Ba 3d-Linien der schwach reduzierten Probe zeigen eine Spin-Bahn-Aufspaltung von 15,2 eV. Weiterhin ist davon auszugehen, dass gegenüber metallischem Ba eine chemische Verschiebung zu kleineren Bindungsenergien (negative Richtung) vorliegt, wie sie für die Ba 5p- und 4d-Linien nachgewiesen wurde [64]. Eine positive Verschiebung (zu höheren Bindungsenergien) wird im Allgemeinen auf einen Ladungsübertrag zum O-Ion (Anfangszustandseffekt) und/oder schlechtere Rumpflochabschirmung durch Relaxationsprozesse (Endzustandseffekt) zurückgeführt. Hingegen kann eine negative Verschiebung durch die Erhöhung der O-Koordination eines Kations aufgrund der Vergrößerung der Madelungenergie (Effekt des Anfangszustandes) und/oder verbesserte Polarisationsabschirmung durch die O-Liganden (Effekt des Endzustandes) bewirkt werden. Welche Prozesse überwiegen, ist

a priori schwer vorherzusagen. In BaO wird die ebenfalls negative Verschiebung der Ba 3d-Linien von Jacobi et al. [65] mit der zunehmenden Ionizität der O 2p-Valenzbandzustände innerhalb der zweiten Hauptgruppe (MgO (positive Verschiebung) bis BaO (negative Verschiebung)) und der somit verbesserten Polarisationsabschirmung durch O 2p-Zustände erklärt. In diesem Modell bleibt offen, durch welchen Mechanismus die Verschiebung von metallischem Ba zu BaO zustande kommt, da angenommen werden kann, dass Abschirmprozesse in Metallen optimal ablaufen. Hudson et al. [64] betonen, dass vorrangig der Betrag der Madelungenergie am Ort des Ba-Ions zu berücksichtigen ist, der durch die O-Koordination bestimmt wird. Dies steht im Einklang mit experimentellen und theoretischen Untersuchungen von Courths et al. [77] an $SrTiO_3(001)$. Zum Verständnis der negativen chemischen Verschiebung der Ba-Rumpfniveaus existiert jedoch kein allgemein anerkanntes Modell. Übereinstimmung besteht in der Literatur im Bezug auf die wichtige Rolle, die die O-Koordination des Ba entweder aufgrund der polarisierbaren O 2p-Zustände oder der Madelungenergie spielt.

Der Einfluss der O-Koordination äußert sich darüber hinaus in der leichten Asymmetrie der Ba 3d-Linien, die durch eine Schulter auf der Seite höherer Bindungsenergie (verminderte negative Verschiebung) hervorgerufen wird. In Abschnitt 4.1.2 wird gezeigt, dass diese Verschiebung durch eine verringerte O-Koordination von Ba-Atomen in der Oberfläche beziehungsweise in der Nachbarschaft von Defekten entsteht.

Die O 1s-Linie stimmt bezüglich ihrer Lage und ihrer Form gut mit Messungen von Hudson et al. [63] an stöchiometrischen $BaTiO_3$- und TiO_2-Oberflächen überein. Unabhängig von der chemischen Umgebung der O-Atome tritt die O 1s-Linien in den meisten Oxide bei Bindungsenergien von etwa 530 eV auf. Die Ursache hierfür kann in einem Ausgleich zwischen Effekten der jeweiligen Madelungenergie und dem Ladungstransfer zum O-Atom beziehungsweise in variierenden Bindungsabständen liegen [77]. Schwache Schultern an der höherenergetischen Seite werden von Hudson et al. adsorbiertem Restgas zugeschrieben, das bei 520 K desorbiert.

Die Spin-Bahn-Komponenten des Ti 2p-Niveaus mit einer Aufspaltung von 5,9 eV lassen sich an $BaTiO_3$ gut trennen. Gegenüber metallischem Ti [66] liegt eine chemische Verschiebung in positiver Richtung von etwa 5 eV vor. Hudson et al. zeigen, dass die Position und die Form der Ti 2p-Linien von $BaTiO_3$ mit der von TiO_2 übereinstimmt. Damit lässt sich analog zu $TiO_2(110)$ [80] die positive Verschiebung als Effekt des Ausgangszustandes verstehen. Den maximalvalenten Ti-Ionen in $BaTiO_3$ und TiO_2 kann formal die Oxidationszahl 4+ zugeordnet werden. Diese Oxidationszahl hat insofern nur formale Bedeutung, als aufgrund der kovalenten Ti-O-Bindungsanteile [17] die Annahme einer effektiven Ladung am Ti von nur 2,9+ erforderlich ist. Das Fehlen einer Schulter auf der niederenergetischen Seite deutet darauf hin, dass an der schwach reduzierten $BaTiO_3(001)$-Oberfläche alle Ti-Ionen in einem einheitlichen maximalvalenten Oxidationszustand vorliegen.

Die mittlere Intensität I der Ba 3d-, Ti 2p- und O 1s-Übergänge von schwach reduzierten (001)-Oberflächen verschiedener Proben wird aus der Differenz zwischen Linienmaximum und Untergrund abgeschätzt. Anhand

Tabelle 4.2
XPS-Intensität I, Wirkungsquerschnitt q und Stöchiometrie von schwach reduziertem $BaTiO_3$(001), XPS, AlKα (1486,6 eV)

Übergänge	I (arb. u.)	q (normiert)	Stöchiometrie
O 1s	1,70	2,93	3
Ti 2p 3/2	1,00	5,22	1±10%
Ba 3d 5/2	4,76	25,84	1±10%

des Wirkungsquerschnitts q [66, 67] wird nach Normierung auf die O 1s-Intensität das stöchiometrische Verhältnis (Tabelle 4.2) ermittelt. Dabei wird die Reabsorption von Photoelektronen aus tieferen Lagen vernachlässigt. Die gemittelten Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit der erwarteten Stöchiometrie. Beim Vergleich der einzelnen Spektren ergeben sich jedoch statistische Abweichungen von bis zu 10%.

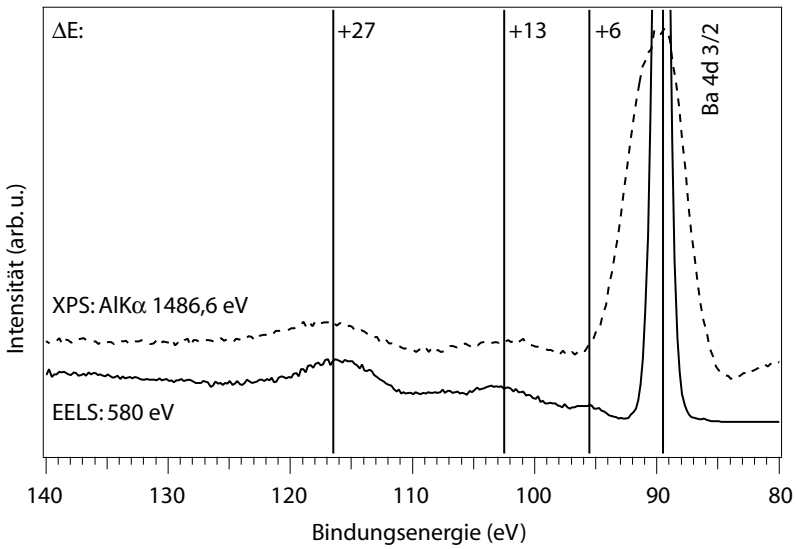


Abbildung 4.5
Elektronenenergieverluste an $BaTiO_3$(001) im XPS-Spektrum (Ba 4d 3/2-Linie) und im EELS-Spektrum, XPS, AlKα (1486,6 eV), EELS (580 eV)

Auf der niederenergetischen Seite, vor allem der scharfen und intensiven Linien im Spektrum (Abbildung 4.3), sind Satelliten zu erkennen, die auf $AlK\alpha_{3,4}$-Strahlung ($\Delta E = -9{,}8$ eV, $-11{,}8$ eV) der Röntgenröhre zurückzuführen sind. Auf der Seite höherer Bindungsenergien treten Satelliten bei +13 eV und +27 eV auf. Durch EELS-Messungen mit Primärenergien von 580 eV wird gezeigt, dass diese Strukturen typische Elektronenenergieverluste in $BaTiO_3$ darstellen (Abbildung 4.5). Die schwache Linie bei +6 eV kann in den XPS-Spektren wegen der zur Maximierung der Intensität notwendigen hohen Passenergie des Analysators nicht aufgelöst werden.
Die Ursache für diese Verluste wird in der Literatur unterschiedlich interpretiert [63]. Es werden dabei sowohl extrinsische [68] als auch intrinsische Verluste (Exzitonen, Plasmonen) und Ladungsübertrag- (charge-transfer-) Mechanismen [69] betrachtet. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Strukturen jedoch nicht weiter untersucht und diskutiert.

Zwischen Bindungsenergien von 1150 eV und 850 eV treten mehrere Linien auf, die durch die Variation der Anregungsenergie (AlKα: 1486,6 eV und MgKα: 1253,6 eV) als Augerübergänge identifiziert werden. Da die kinetische Energie der Augerelektronen unabhängig von der Anregungsenergie ist

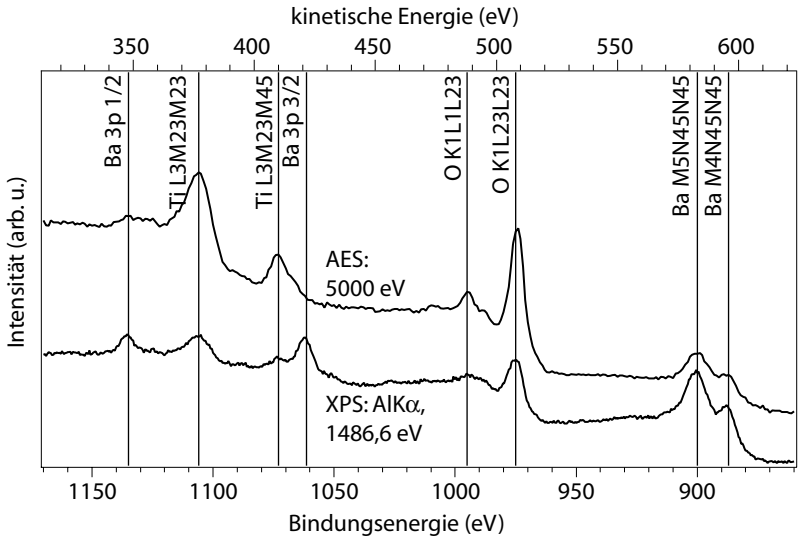


Abbildung 4.6
Auger-Übergänge von $BaTiO_3$(001) in XPS- und AES-Spektren,
XPS, AlKα (1486,6 eV)
AES (5 keV)

(2.2.1), verschiebt sich die Position der Augerübergänge in XPS-Spektren mit der Bindungsenergie auf der x-Achse. Linien bei den entsprechenden kinetischen Energien werden auch durch Anregung mit energiereichen Elektronen (AES) erhalten (Abbildung 4.6). Diese Übergänge lassen sich für SAM an $BaTiO_3$ einsetzen (4.1.2).

Im Bereich kleiner Bindungsenergien (<100 eV) ist der Wirkungsquerschnitt von $BaTiO_3$ für die Röntgen-Photoemission so gering, dass hochaufgelöste Spektroskopie mangels Intensität nicht möglich ist (Abbildung 4.3). Die Überschneidung mit dem UPS-Bereich erlaubt eine genaue Kalibrierung der Energieskala anhand des Au-Ferminiveaus und der Au 4f-Linien (3.1.2).

UPS-Messungen mit He I (21,2 eV)- und He II (40,8 eV)-Strahlung an der sauberen, schwach reduzierten $BaTiO_3$(001)-Oberfläche liefern die in Abbildung 4.7 gezeigten Spektren. Die Differenz zwischen Valenzbandoberkante (lineare Extrapolation zur Grundlinie) und Fermienergie beträgt 3,5 ± 0,15 eV. Der Vergleich mit dem aus der optischen Absorptionskante bestimmten Wert für die Bandlücke von 3,32 eV [16] lässt darauf schließen, dass das Ferminiveau der Oberfläche an der Unterkante des Leitungsbandes positioniert ist. Da diese Lage für reduzierte (n-leitende) Proben auch im

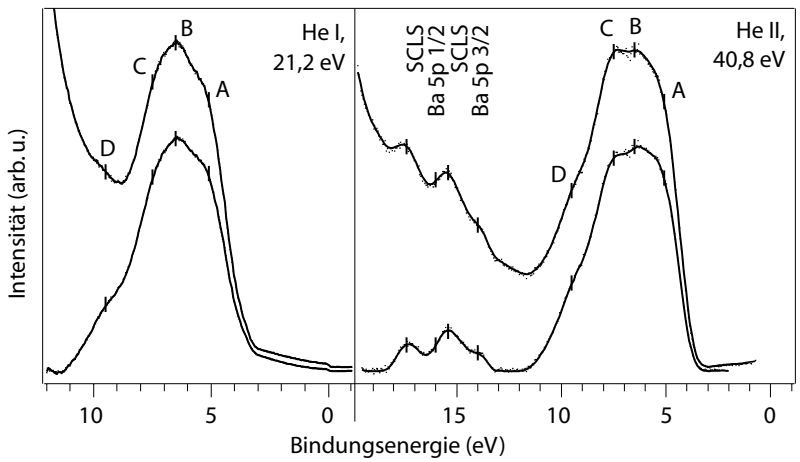


Abbildung 4.7
UPS-Spektren an schwach reduziertem $BaTiO_3$(001) bei Anregung mit He I (21,2 eV)- und He II (40,8 eV)-Licht

Volumen zu erwarten ist, liegt keine oder nur eine geringe Bandverbiegung vor. In der Bandlücke ist eine zur Fermienergie hin abklingende Emission zu erkennen. Es treten jedoch keine scharfen Bandlückenzustände bei definierten Energien auf (vergl. 4.1.2). Die Austrittsarbeit wurde zu ≈3,5 eV bestimmt.

Um die Struktur des Valenzbandes besser analysieren zu können, sind in Abbildung 4.7, wie auch in nachfolgenden UPS-Untersuchungen, die Spektren nach Abzug des inelastischen Untergrundes (Polynom 5. Ordnung) dargestellt. Das Valenzband mit den Strukturen A, B und C liegt zwischen 3 eV und 9 eV. Die Struktur D bei 9,5 eV verschwindet nach längerem Tempern bei 1100 K. Obwohl die Strukturen A, B und C in Abbildung 4.7 relativ diffus erscheinen, stellen sie mit Bezug auf nachfolgende Messungen und auf Literaturergebnisse [70, 63] typische Merkmale des $BaTiO_3$(001)-Valenzbandes dar. Die Intensität D hingegen wird nur an schwach reduzierten Oberflächen beobachtet. Sie tritt an in vacuo gebrochenen (001)-Oberflächen nicht auf [63]. In Tabelle 4.3 sind die Bindungsenergien der gemessenen Strukturen neben experimentellen und theoretischen Referenzendaten aufgeführt.

Tabelle 4.3
Bindungsenergien der Strukturen im UPS-Spektrum von $BaTiO_3$(001), eigenen Untersuchungen (Exp.) und Daten von Hudson et al. [63], Courths [70], Pertosa et al. [71]

Übergänge	E_B (eV), Exp.	E_B (eV), Hudson	E_B (eV), Courths	E_B (eV), Pertosa
VB A	5,1	4,7	5,0	4,8
VB B	6,5	6,3	6,5	6,2
VB C	7,5	7,8	7,7	8,7
VB D	9,5			
Ba 5p 3/2	14,0	14,3		
Ba 5p 3/2 SCLS	15,4	15,4		
Ba 5p 1/2	16,1	16,2		
Ba 5p 1/2 SCLS	17,4	17,3		

Aufgrund der kovalenten Ti-O-Bindungsanteile wird das $BaTiO_3$-Valenzband aus hybridisierten O 2p- und Ti 3d-Zuständen gebildet. Nach theoretischen Arbeiten von Pertosa [71] treten im oberen Teil des Valenzbandes (A) fast reine O 2p-Zustände auf, während im unteren Teil (B und C) Ti 3d- und O 2p-Zustände hybridisiert vorliegen. Mit resonanter Photoemission [63] lassen sich die hybridisierten Anteile trennen. Dabei entstehen nach dem Erreichen der Anregungsenergie für den Ti 3p-3d-Übergang (37,7 eV) Ti 3d-3p-Elektron-Loch-Paare, die bei ihrer Rekombination zusätzliche Ti 3d-Elektronen anregen. Dieser Anregungskanal überlagert sich mit der direkten Photoemission aus 3d-Valenzbandzuständen und ergibt eine Intensitätsmodulation beim Durchfahren der Ti 3p-3d-Anregungsenergie mit einem Maximum bei 40–50 eV.

Die Intensitätsunterschiede der Valenzbandstrukturen (A, B, C) bei He I- beziehungsweise He II-Anregung werden möglicherweise durch diese Resonanzeffekte verursacht. Weiterhin können Unterschiede durch die Informationstiefe bedingt sein, die bei He I-Anregung 1–2 nm und bei He II-Anregung weniger als 1 nm beträgt. Zusätzlich können sich die Wirkungsquerschnitte bei verschiedenen Anregungsenergien unterscheiden [72].

Im He II-Spektrum treten zwischen 13–18 eV die Ba 5p-Linien auf. Die in den Spektren beobachtete Linienform entsteht durch die Überlagerung der beiden Spin-Bahn-Komponenten von Ba jeweils in ihrer Volumen- und Oberflächen-O-Koordination [63]. Wie an den Ba 3d-Zuständen führt O-Unterkoordination zu einer geringeren Verschiebung der Linien in Richtung kleinerer Bindungsenergien.

Tempern in der Nähe des kubisch-hexagonalen Phasenübergangs (T > 1650 K)

Das Tempern der $BaTiO_3$-Einkristalle bei Temperaturen höher als 1650 K ist zum Einen aus experimentellen Gründen kritisch, da eine exakte Kontrolle der Kristalltemperatur hohe Anforderungen an die Stabilität der Elektronenstoßheizung stellt und einen gleichbleibenden Wärmekontakt zwischen Probenträger und Probe voraussetzt (3.2.4). Zum Anderen kann die Temperatur des kubisch-hexagonalen Phasenübergangs von $BaTiO_3$ (≈1700 K) erreicht werden. Damit besteht die Gefahr, dass die Kristalle beim Tempern zerspringen. STM-Messungen an Oberflächen von zersprungenen Proben (Abbildung 4.8), die trotz der mechanischen Instabilität der Proben möglich waren, zeigen stark verrundete und aufeinander gelaufene Stufenkanten. Es ist vorstellbar, dass $BaTiO_3$ in diesem Temperaturbereich bereits von der (001)-Oberfläche sublimiert. LEED-Untersuchungen zeigen die (1×1)-Reflexe des Kristallgitters. Überstrukturen werden an dieser Oberfläche weder mit LEED noch mit dem STM beobachtet. Die im rechten Teil des Bildes senkrecht verlaufenden Streifen sind auf ferroelektrische 90°-Domänen zurückzuführen.

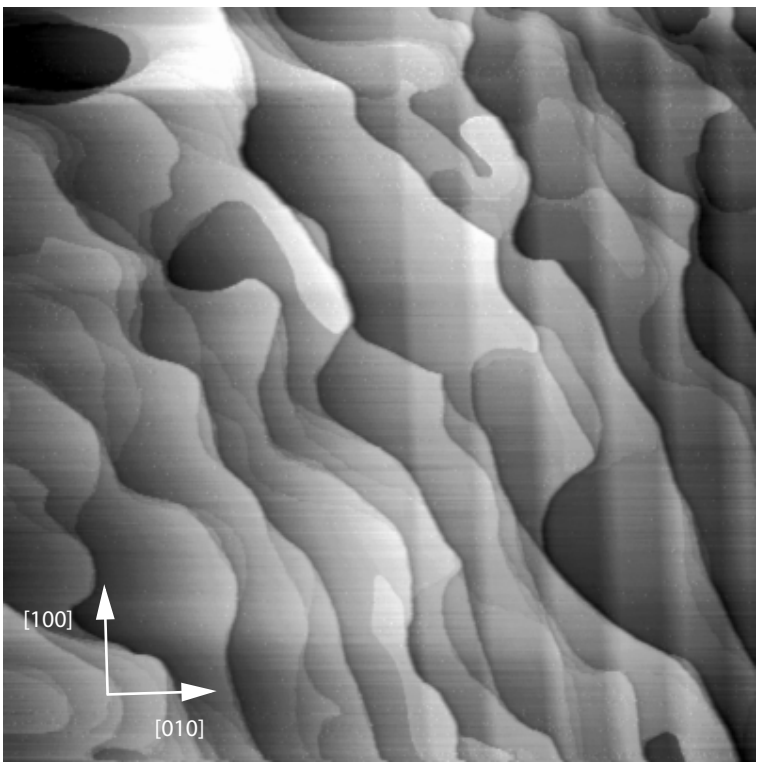


Abbildung 4.8
STM-Abbildung von $BaTiO_3$(001) nach Tempern bei T > 1650 K mit ferroelektrischen 90°-Domänen in der rechten Bildhälfte, STM, (4 × 4) μm^2, U = –1 V, I = 0,12 nA

4.1.2 Ionenätzen (Sputtern)

Aufgrund der Segregation von Fremdatomen tritt durch fortgesetzes Tempern bei hohen Temperaturen eine Verunreinigung der $BaTiO_3$-Oberfläche auf [73]. Als problematisch erweisen sich insbesondere Ca-Verunreinigungen, die in $BaTiO_3$-Kristallen wegen der chemischen Ähnlichkeit mit Ba (zweite Hauptgruppe) vorhanden sind oder aus Poliermitteln adsorbiert werden [61]. Im Gegensatz zu anderen Verunreinigungen wie C und S kann Ca nicht durch Oxidation (10^{-6} hPa O_2-Atmosphäre) entfernt werden. Aus diesem Grund erscheint es sinnvoll, Sputtern (Ionenätzen) zur in situ Präparation von $BaTiO_3$-Oberflächen einzusetzen. Da eine Aufrauhung der Oberfläche oder Veränderungen der atomaren und elektronischen Struktur durch präferenzielles Sputtern [74, 79] zu erwarten sind, ist eine Charakterisierung der gesputterten $BaTiO_3$-Oberflächen notwendig.

$BaTiO_3$(001)-Oberflächen, die mit Ar^+- oder He^+-Ionen (0,5–1 keV) gesputtert wurden, zeigen kein LEED-Muster und verhalten sich bei der STM-Abbildung sehr instabil. Es kann folglich auf eine ungeordnete atomare Struktur und zerstörte Bindungen in den oberen Atomlagen geschlossen werden. Tempern bei mehr als 1100 K ist erforderlich, um die kristalline Ordnung wieder herzustellen.

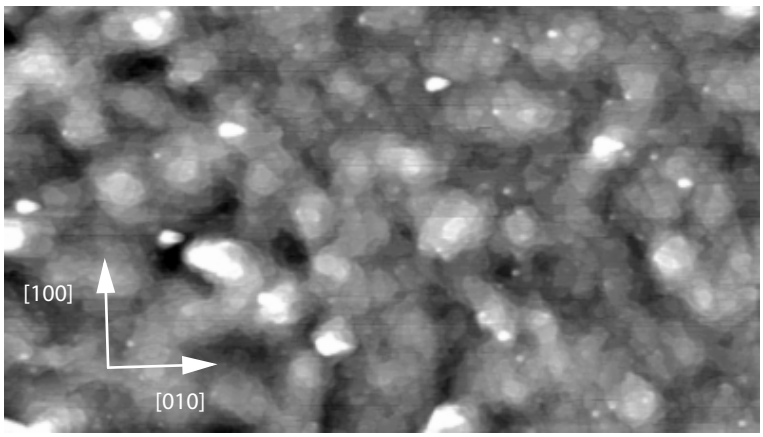


Abbildung 4.9
STM-Abbildung der $BaTiO_3$(001)-Oberfläche nach Ar^+-Sputtern mit steilem Einfallswinkel und Tempern bei 1650 K, STM, (800 × 455) nm^2, U = –4 V, I = 0,112 nA

Abbildung 4.9 zeigt ein STM-Übersichtsbild der $BaTiO_3$(001)-Oberfläche nach mehreren Ar^+-Sputter- (1 keV, 30 min) und Temperzyklen (1650 K), wobei die Ionen mit einem Einfallswinkel von 20° steil auftrafen. Die Höhendifferenzen der abgebildeten Strukturen betragen 5–10 nm. Durch nachträgliche Bearbeitung der Rohdaten (Addition von numerisch gefilterten Bilddaten (Sobelfilter)) kann der Kontrast an den Stufenkanten der schmalen Terrassen so verstärkt werden, dass die Terrassenstruktur der erodierten Oberfläche zu erkennen ist. Die durch den Ionenbeschuss erzeugten Defekte werden beim nachträglichen Tempern nur unvollständig ausgeheilt und führen zu einer Aufrauhung der Oberfläche. An den Stufenkanten der (001)-Oberfläche besitzen die Atome bei Temperaturen bis 1650 K offensichtlich nur eine geringe Mobilität.

Wird der Einfallswinkel der Ionen auf 70° (streifender Einfall) erhöht, beträgt die Unebenheit der Oberfläche weniger als ±1 nm (Abbildung 4.10).

Die getemperte Oberfläche weist weiterhin unregelmäßig geformte Stufenkanten auf, jedoch sind ausgedehnte Defekte wie Löcher oder Inseln auf den breiteren Terrassen (50–100 nm) nur vereinzelt zu finden. Der Verlauf der Stufenkanten ist neben der Fehlorientierung der Oberfläche deutlich von der Einfallsrichtung der Ionen geprägt. Bei streifendem Ioneneinfall kann angenommen werden, dass Material bevorzugt an den Stufenkanten abgetragen wird. Für ein bevorzugtes Absputtern der Stufenkanten spricht die relativ geringe Anzahl von Löchern auf den Terrassen und die Bildung von Aushöhlungen in Richtung der einfallenden Ionen.

Eine qualitative Auswertung der Topographie ergibt eine Stufenhöhe aller Terrassen von 0,4 ± 0,1 nm (Höhe einer TiO_2-BaO-Doppellage). Folglich bildet sich auf der gesamten Oberfläche eine einheitliche Terminierung aus. Ausgehend von der Volumenkristallstruktur von $BaTiO_3$ kann dies an der (001)-Oberfläche entweder eine BaO- oder eine TiO_2-Terminierung (2.1.6) sein. Für das Ausheilen von Defekten beziehungsweise die Glättung von Stufenkanten nach dem Sputtern bedeutet dies, dass die gesamte $BaTiO_3$-Einheitszelle auf- und abgebaut werden muss. Dies ist ein möglicher Grund für die geringe Mobilität der Stufenkanten beim Tempern.

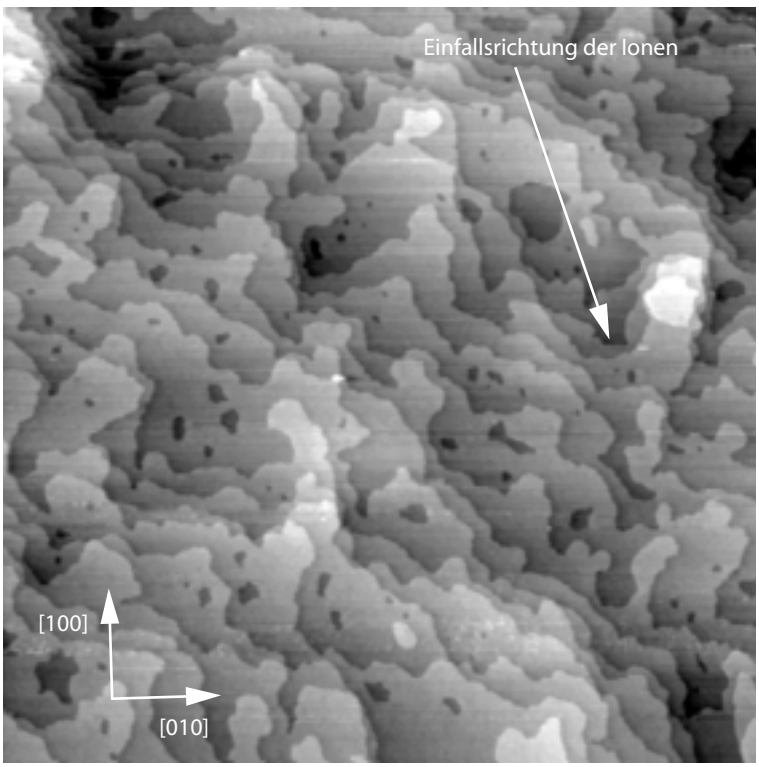


Abbildung 4.10
STM-Abbildung der $BaTiO_3$(001)-Oberfläche nach Ar^+-Sputtern mit streifendem Einfallswinkel (70°) und UHV-Tempern bei 1650 K
STM, (800 × 800) nm^2, U = 2,8 V, I = 0,03 nA

Die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der $BaTiO_3$-Oberfläche durch präferenzielles Sputtern einzelner Komponenten wurde mit AES, SAM und LEIS untersucht. Dabei ist von Interesse, welche Sputterschäden an $BaTiO_3$(001) erzeugt werden und inwieweit diese Schäden nachträglich ausgeheilt werden können.

In Abbildung 4.11 werden SEM- und SAM-Aufnahmen der $BaTiO_3$-Oberfläche dargestellt. Auf den Bildern ist der gesamte, mit Drähten befestigte Kristall zu erkennen. Das SEM-Bild (Abbildung 4.11a) zeigt eine dunkle (D)

und eine helle (H) Fläche (∅ = 1mm) im Zentrum des Kristalls. Die dunkle Fläche (D) wurde kurz zuvor durch den He^+-Ionenstrahl einer 30-minütigen LEIS-Messung erzeugt. Die nebenstehenden SAM-Bilder (Abbildung 4.11b–c) der O KLL-, Ti LMM- und Ba MNN-Augerlinien belegen eine verringerte O- und Ti-Konzentration (dunkler Grauton) im Bereich des Strahlflecks, während am Ba-Augerübergang keine Intensitätsänderung beobachtet wird. Die helle Fläche (H) im SEM-Bild ist auf eine frühere LEIS-Messung zurückzuführen, nach der der Kristall bei 1650 K getempert wurde. Obwohl im Bereich (H) ein Sekundärelektronen-Kontrast sichtbar ist, kann anhand der Auger-Intensitäten kein Unterschied bezüglich der chemischen Zusammensetzung festgestellt werden. Die Messungen lassen sich dahingehend interpretieren, dass beim Beschuss der $BaTiO_3$-Oberfläche mit He^+-Ionen (550 eV) bevorzugt O und Ti gesputtert werden. Nachfolgendes Tempern bei 1650 K führt zu einer weitgehenden Kompensation des O- und Ti-Mangels.

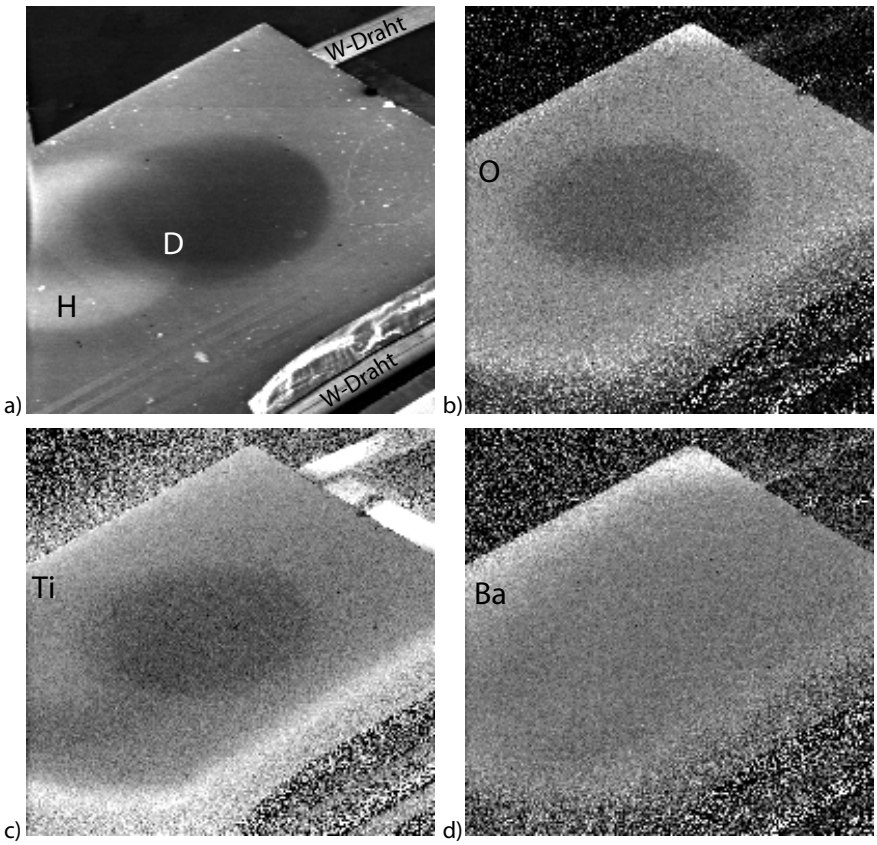


Abbildung 4.11
SEM- und SAM-Bilder der $BaTiO_3$(001)-Oberfläche nach LEIS-Messungen (He^+, 550 eV, 1 µA, 30 min)

a) SEM, 5 keV, 50 nA,

b) SAM,O KLL-Auger,

c) SAM, Ti LMM-Auger,

d) SAM, Ba MNN-Auger

An Ar^+- und auch an He^+-gesputterten (001)-Oberflächen wurden AES-Spektren vor und nach dem Tempern bei 1650 K aufgenommen. Nach Abzug des inelastischen Untergrundes erlaubt dies eine quantitative Analyse der beobachteten Effekte (Abbildung 4.12). Die Proben wurden bei steilem Einfall (20°) 30 min mit He^+- und Ar^+-Ionen (1 keV) beschossen und in UHV 1–2 min bei 1650 K getempert. Zur Anregung von Augerprozessen in einem Oberflächenbereich von etwa 1 μm^2 wurden 5 keV-Elektronen verwendet.

Sowohl an Ar^+- als auch an He^+-gesputterten Oberflächen tritt ein ähnlicher Effekt auf. Während die Intensität des Ba-Augerüberganges durch die Präparation kaum beeinflusst wird, nimmt die Intensität des Ti- und des

O-Übergangs nach dem Tempern um 30 % beziehungsweise 20 % zu. Die Intensität wurde dabei anhand der Differenz zwischen Linienmaximum und Untergrund abgeschätzt. Dabei müssen einige Prozent Fehlerabweichung berücksichtigt werden, da sich die Linienformen während des Temperns der Oberfläche etwas verändert (Schulter am Ba(MNN)-Übergang nach dem Sputtern). Weiterhin werden unterschiedliche Ba : Ti : O Intensitätsverhältnisse an der He^+- und der Ar^+-gesputterten Oberflächen beobachtet. Die Ursache hierfür kann durch präferenzielles Sputtern bedingt sein. Zudem ist eine Unsicherheit der Intensitätsverhältnisse von 10–15 % zu berücksichtigen, wie XPS-Messungen zeigen (4.1.1). Eindeutig wird durch die AES-Messdaten jedoch bestätigt, dass die mit He^+- oder Ar^+-Ionen ($E_{kin} \approx 1$ keV) gesputterten Oberflächen einen Ti- und O-Mangel aufweisen, der durch Tempern bei 1650 K kompensiert wird.

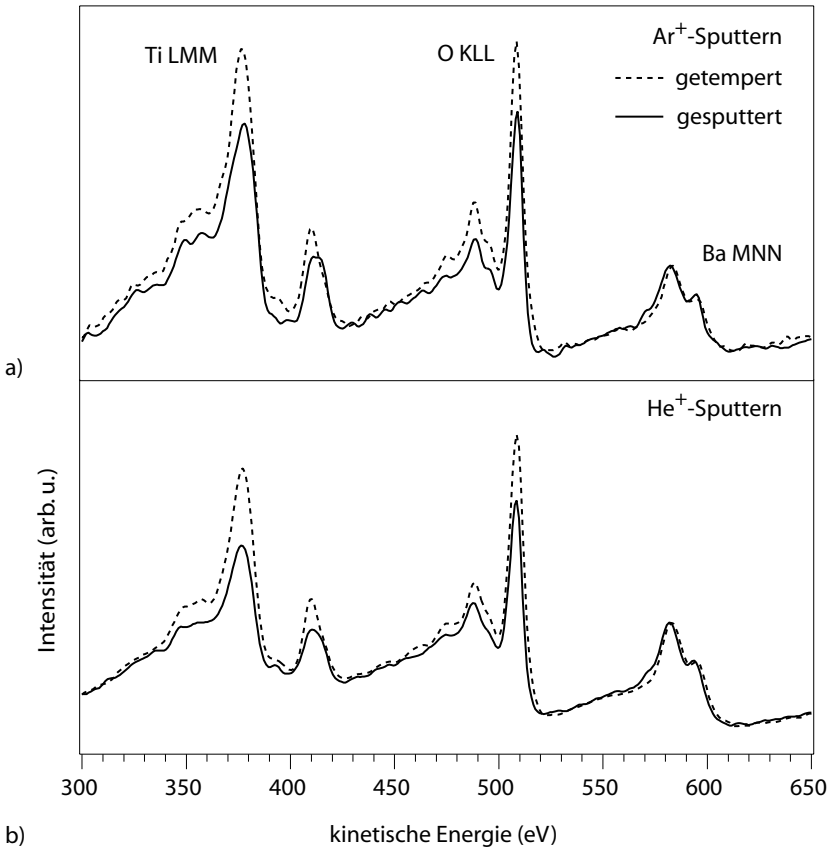


Abbildung 4.12
AES-Spektren (5 keV) der $BaTiO_3$(001)-Oberfläche nach

a) Ar^+-Sputtern (1 keV, 30 min) und Tempern (1650 K),

b) He^+-Sputtern (1 keV, 30 min) und Tempern (1650 K)

Wie anhand von STM-Messungen gezeigt wurde (Abbildung 4.10), bildet sich beim Tempern der gesputterten $BaTiO_3$(001)-Oberfläche eine einheitliche Terminierung aus, die abgeleitet von der Volumenstruktur entweder auf BaO- oder auf TiO_2-Lagen basieren kann. Aus Untersuchungen an $SrTiO_3$(001) ist bekannt, dass für die Reorganisation von sputtergeschädigten Oberflächen beim UHV-Tempern die Diffusion und Desorption von O in der oberen Monolage eine große Rolle spielt [75].

Um eine ausreichende Oberflächenempfindlichkeit zu gewährleisten, wurden LEIS-Messungen mit He^+-Ionen durchgeführt. Die Intensitätsverteilungen in Abbildung 4.13 wurden nach 30 min He^+ (550 eV)- und

Ar^+ (1 keV)-Ionenbeschuss gemessen. Deutlich sind drei getrennte Maxima bei Energieverhältnissen E_{kin}/E_0 zwischen einfallendem und gestreutem Ion zu erkennen, die bei einer vorgegebenen Streugeometrie (Streuwinkel 145°, spekular) für die Masse der Streuer O, Ti und Ba typisch sind.

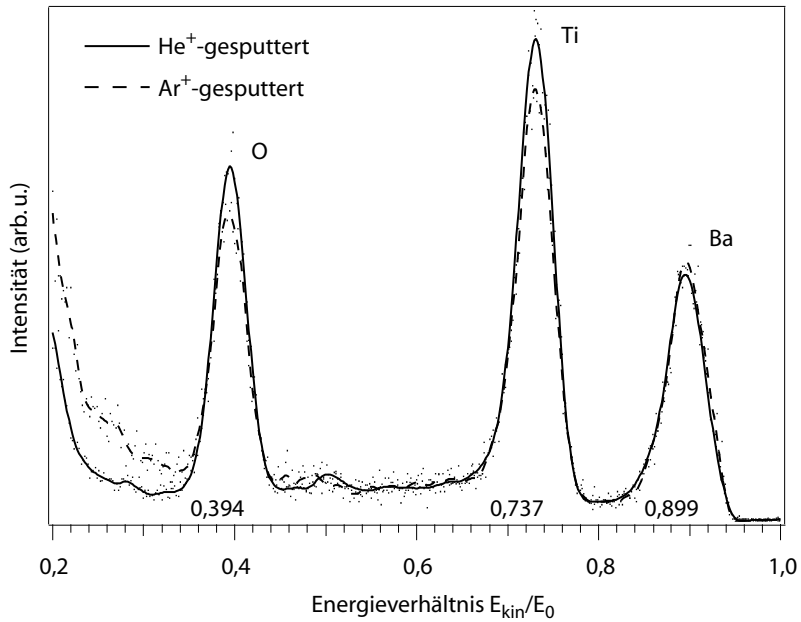


Abbildung 4.13
LEIS-Spektrum von $BaTiO_3(001)$ nach 30-minütigem Sputtern mit Ar^+ (1 keV) und LEIS, He^+, 550 eV, 145°

Neben den drei Maxima der O-, Ti- und Ba-Streuung tritt eine schwache Intensität bei $E_{kin}/E_0 = 0{,}5$ auf, die möglicherweise auf eine Verunreinigung der Oberfläche mit Ne (0,478) aus dem He-Gas zurückzuführen ist. Die gesputterten Oberflächen sind darüberhinaus frei von Verunreinigungen. Da keine genauen Daten über die Streuparameter und die Neutralisationswahrscheinlichkeit von He^+ an $BaTiO_3$-Oberflächen vorliegen, ist eine quantitative Auswertung der Spektren hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung der obersten Monolage unsicher. Die Messergebnisse deuten jedoch darauf hin, dass in der obersten Lage der gesputterten Oberfläche sowohl O- als auch Ti- und Ba-Atome vorhanden sind, weil alle drei Komponenten deutlich zur He^+-Streuung beitragen. In den Spektren ergibt dies Intensitätsverhältnisse von Ba : Ti : O wie 0,7 : 1,3 : 1. Die Unterschiede zwischen der mit Ar^+- und der mit He^+-Ionen gesputterten Oberfläche sind gering.

Da in LEED-Untersuchungen der gesputterten Oberfläche keine Kristallgitterreflexe beobachtet werden und zudem keine wesentlichen Intensitätsänderungen bei fortgesetztem Sputtern auftreten, liegen die $BaTiO_3$-Komponenten in ungeordnetem Zustand mit konstantem stöchiometrischen Verhältnis vor. Dementsprechend können die LEIS-Spektren als typisch für die ungeordnete $BaTiO_3(001)$-Oberfläche im Sputtergleichgewicht angesehen werden. Dieser Zustand der $BaTiO_3$-Oberfläche stellt sich weitgehend unabhängig von der Kristallstruktur ein, da an $BaTiO_3(111)$- und polykristallinen Oberflächen nach längerem He^+- oder Ar^+-Beschuss vergleichbare LEIS-Spektren auftreten (4.3, 4.5).

Veränderungen an der $BaTiO_3(001)$-Oberfläche bei He^+-Ionenbeschuss und Tempern lassen sich durch in situ LEIS-Messungen direkt beobachten.

Hierbei werden die Spektren abhängig von der Messdauer beziehungsweise der Probentemperatur aufgezeichnet. Neben dem Effekt des präferenziellen Sputterns kann so die Restrukturierung der (001)-Oberfläche beim Tempern verfolgt werden.

In Abbildung 4.14 sind die LEIS-Spektren von 550 keV He^+-Ionen nach Streuung unter steilem Einfall dargestellt. Zur Zeit t = 0 min werden die He^+-Ionen an der frisch getemperten (1650 K) (001)-Oberfläche gestreut. Die Streuung an O und Ti erscheint gegenüber der Streuung an Ba intensiver. Allerdings ist eine quantitative Auswertung der Spektren aus den oben genannten Gründen (Streuquerschnitt, Neutralisationswahrscheinlichkeit) mit Unsicherheiten behaftet.

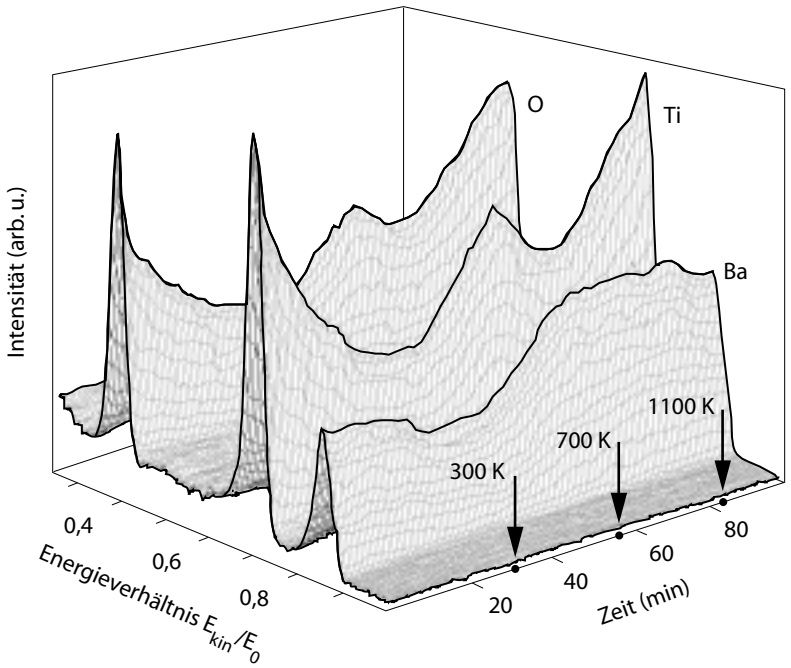


Abbildung 4.14
Zeitliche Veränderung der LEIS-Intensitäten der getemperten (UHV, 1650 K) $BaTiO_3$(001)-Oberfläche bei Raumtemperatur (0–30 min) und nachfolgendem Aufheizen bis 1300 K (30–90 min)
LEIS, He^+, 550 eV, 145°

Über einen Zeitraum von 100 min wurde ein Spektrum pro Minute aufgezeichnet, wobei der Kristall während der ersten 30 min konstant bei Raumtemperatur (300 K) gehalten wurde. Die Anzahl der Streuereignisse an O und Ti nimmt dabei kontinuierlich ab. An Ba hingegen bleibt die Intensität relativ konstant. Nach 30 min wird die typische Intensitätsverteilung einer sputtergeschädigten $BaTiO_3$-Oberfläche erreicht (Abbildung 4.13). Unter Berücksichtigung der oben beschriebenen SAM- und AES-Ergebnisse sind die wesentlichen Ursachen für die Intensitätsabnahme im präferenziellen Sputtern von Ti und O zu suchen. Darüberhinaus kann die Veränderung der Oberflächenstruktur durch Sputtern die LEIS-Streuintensitäten beeinflussen [42]. Dies ist eine mögliche Ursache für die Verringerung der Ba-Streuintensität, da entsprechend den AES-Messungen eine Anreicherung von Ba gegenüber Ti und O in der Oberfläche stattfindet. Einflüsse durch die Terminierung lassen sich hauptsächlich in den ersten 1–2 min beobachten und deuten auf eine TiO_{2-x}-Terminierung hin, wie in Abschnitt 4.2 gezeigt wird.

Langsames Aufheizen der Probe führt zu einem Wiederanstieg der Streuintensitäten bei 700 K. Obwohl eine Leerstellenbeweglichkeit in diesem

Temperaturbereich nicht zu erwarten ist [4], zeigen XPS-Messungen, dass beim Sputtern in die Oberfläche eingebautes Ar bei etwa 700 K desorbiert. Dies lässt auf eine erhöhte Beweglichkeit von Defekten zumindest in der Nähe der Kristalloberfläche schließen.

Eine weitere Temperaturerhöhung bis 1300 K ergibt einen deutlichen Anstieg der Streuintensität von O- und Ti- gegenüber der von Ba. Dieser kann durch eine Wiederanreicherung der Oberfläche mit Ti und O erklärt werden. In der Literatur [4] werden Temperaturen von 1200 K als die Grenze angegeben, ab der sich ein Gleichgewicht der O-Konzentration zwischen Kristallvolumen, Oberfläche und gasförmiger Umgebung in kurzen Zeiten ($t < 1$ h) einstellen kann. Insofern steht die O-Wiederanreicherung der Oberfläche durch Diffusion aus dem Kristallvolumen in Übereinstimmung mit den bekannten Defektmodellen. Eine O-Anreicherung durch Erzeugen von Kationen-Zwischengitterdefekten, wie sie für $TiO_2(011)$ diskutiert wird [30], ist wegen der dicht gepackten Perowskitstruktur unwahrscheinlich. Die Defektmodelle und Diffusionsmechanismen für Ba und Ti bei gleichzeitigem Auftreten von O-Leerstellen sind jedoch umstritten. Bei der Ti-Wiederanreicherung ist dem entsprechend weder die Diffusion von Ti zur Oberfläche noch die von Ba in das Kristallvolumen auszuschließen. Die O- und Ti-Wiederanreicherung der Oberfläche bedeutet, dass der durch präferenzielles Sputtern hervorgerufene Mangel trotz der Störung durch den He^+-Ionenbeschuss zumindest teilweise kompensiert wird. Unter der Voraussetzung vergleichbarer Streu- und Neutralisationsquerschnitte für Ba-, Ti- und O-Streuung kann auf die Bildung einer TiO_{2-x}-terminierten (001)-Oberfläche geschlossen werden, wie sie für $SrTiO_3(001)$ diskutiert wird [75, 76].

Die beschriebenen stöchiometrischen und kristallographischen Veränderungen nach dem Sputtern lassen Auswirkungen auf die elektronische Struktur der $BaTiO_3(001)$-Oberfläche im Vergleich zur schwach reduzierten (4.1.1) beziehungsweise zur oxidierten Probe (4.1.3) erwarten. Dies betrifft die chemische Verschiebungen der XPS-Linien [77] und den UPS-Bereich (Valenzband und Bandlücke) [70].

In Abbildung 4.15 sind XPS-Spektren der Ba 3d-, O 1s- und Ti 2p-Rumpfniveaus der gesputterten (Ar^+, 1 keV, 30 min) und der oxidierten (Tempern in 10^{-4} hPa O_2 bei 1300 K) Oberfläche dargestellt. Während die oxidierte ähnlich wie die schwach reduzierte (001)-Oberfläche scharfe Linien aufweist, zeigen alle drei Übergänge der gesputterten Oberfläche deutliche Verbreiterungen und Verschiebungen. Die Ba 3d-Linie der gesputterten Oberfläche ist um $\Delta E_B = +1{,}5$ eV verschoben und auf 2–3 eV (FWHM) verbreitert. Die O 1s-Linie ist etwa um $\Delta E_B = +0{,}5$ eV (FWHM) verschoben und 2 eV breit. Die Ti 2p-Linien hingegen zeigen ausgeprägte Schultern auf der Seite kleinerer Bindungsenergien.

Im Fall der Kationen lassen sich diese Effekte qualitativ durch O-Unterkoordination beziehungsweise durch das Auftreten von O-Leerstellen in der Oberfläche verstehen. Der O-Verlust des Kristallgitters unter Zurücklassung zweier O 2p-Elektronen führt an den benachbarten Ti-Atomen zu einer erhöhten Besetzung der 3d-Niveaus (2.1.6), wobei Ti^{4+} formal zu Ti^{3+}

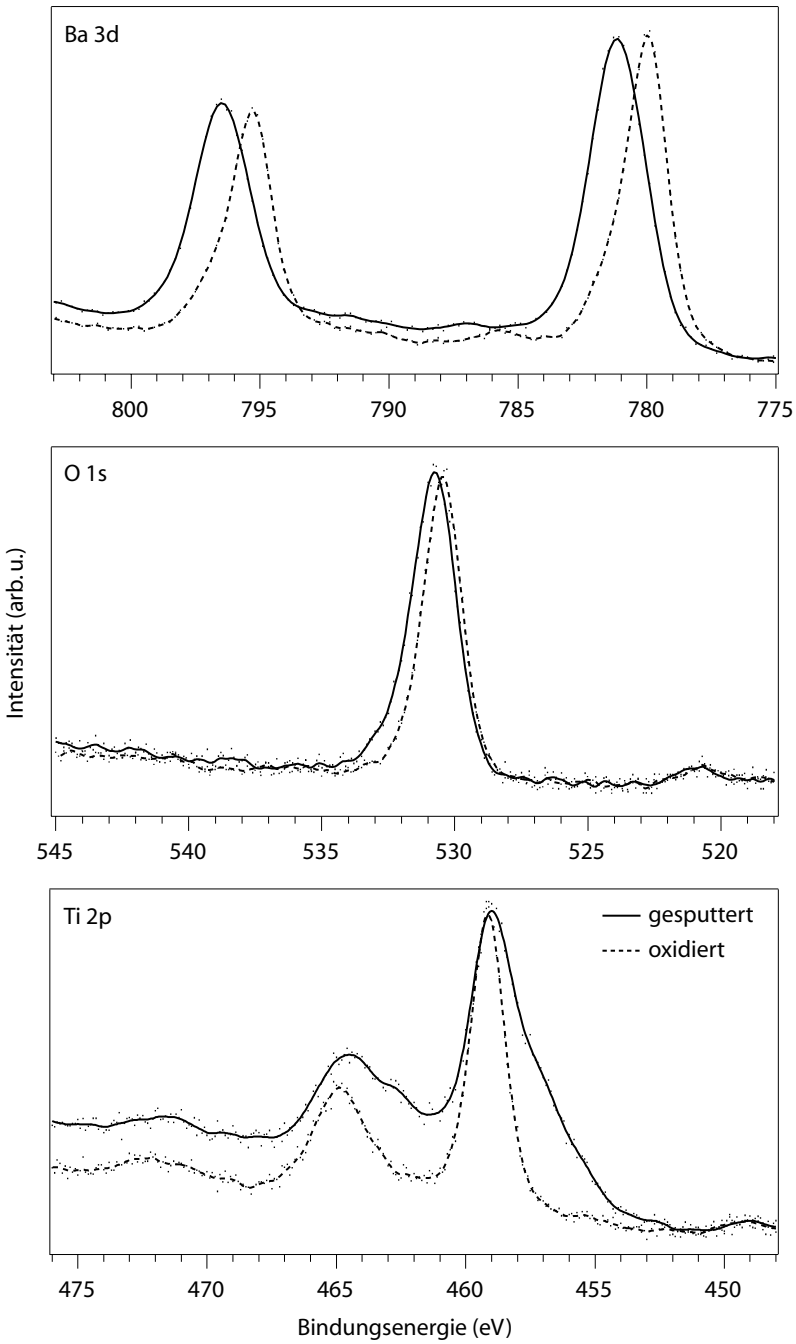


Abbildung 4.15
XPS-Spektren der Ba 3d-, O 1s- und Ti 2p-Niveaus von gesputtertem (Ar^+, 1 keV, 30 min) und oxidiertem (10^{-4} hPa O_2, 1300K) $BaTiO_3$(001), XPS, AlKα (1486,6 eV)

beziehungsweise Ti^{2+} reduziert wird. Damit verringern sich die Ionisations- und die Madelungenergie der betroffenen Ti-Kationen. Prinzipiell bewirken die beiden Energieterme gegensätzliche Verschiebungen der Rumpfniveau-Bindungsenergien (2.2.4). Am Ti dominiert die Verminderung der Ionisationsenergie. Übereinstimmend mit den Messungen und mit Literaturergebnissen an $SrTiO_3$(001) [77] und TiO_2(110) [78] bildet sich eine ausgeprägte Schulter auf der Seite niedrigerer Bindungsenergien. Bei den Ba-Kationen ist davon auszugehen, dass sie aufgrund ihrer energetisch tief liegenden Zustände an der defektinduzierten Ladungsumverteilung im Valenzband nicht direkt beteiligt sind. Folglich findet keine Reduktion der Oxidationszahl statt, und die Ionisationsenergie bleibt konstant. Die beobachtete Energieverschiebung zu höheren Bindungsenergien (+1,5 eV)

kann somit entweder durch eine geringere Madelungenergie und/oder eine verminderte O 2p-Polarisationsabschirmung der Ba-Kationen bei O-Unterkoordination erklärt werden (4.1.1, [64, 65]).

Der Grund für die Verschiebung der O 1s-Linie ist nicht eindeutig zu klären. Da die O 1s-Linie in den meisten oxidischen Verbindungen bei etwa 530 eV auftritt, lassen sich relevante Energieterme bezüglich bestimmter Eigenschaften der chemischen Umgebungen (Anfangs- und Endzustandseffekt) schwer differenzieren (4.1.1).

Die Intensität der Linien wurde wie in 4.1.1 ermittelt. Nach der Normierung auf die Intensität des Ba 3d 5/2-Übergangs, für den entsprechend der AES- und LEIS-Messungen die geringsten Intensitätsunterschiede zu erwarten sind, ergibt sich eine Stöchiometrie der gesputterten Oberfläche von Ba : Ti : O wie 1 : 0,9 : 2,5. Dies bestätigt den Ti- und O-Mangel nach dem Ar^+-Sputtern. Effekte wie Verbreiterungen und Schultern werden vernachlässigt, da bei dieser Methode die Intensität aus der Höhe der Linienmaxima bestimmt wird. Die zur Auswertung herangezogenen Spektren weisen jedoch eine geringe Energieauflösung auf, so dass Einflüsse der Linienform weitgehend ausgemittelt werden.

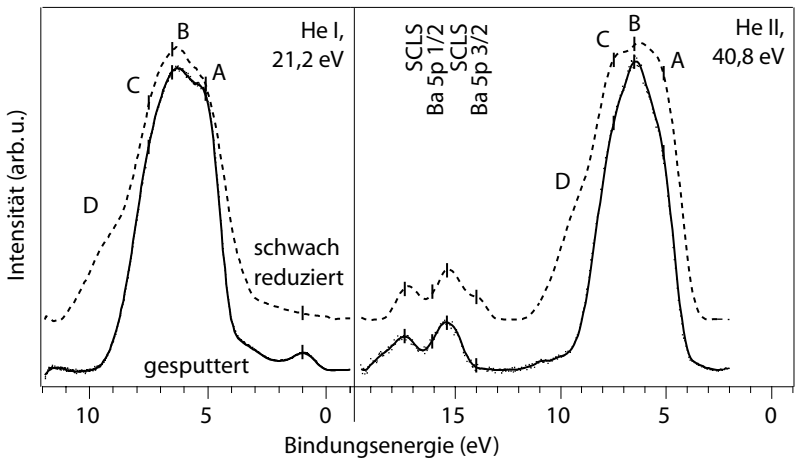


Abbildung 4.16
UPS-Spektren an Ar^+-gesputtertem und schwach reduziertem $BaTiO_3$(001), UPS, He I (21,2 eV), He II (40,8 eV)

Die elektronische Struktur des Valenzbandbereichs und der Bandlücke sowie der Ba 5p-Zustände der Ar^+-gesputterten Oberfläche wird in UPS-Messungen mit He I (21,2 eV)- und He II (40,8 eV)-Licht untersucht (Abbildung 4.16). Als Referenz sind die UPS-Spektren der schwach reduzierten Oberfläche eingezeichnet (4.1.1). Aus der Bindungsenergie der Valenzband-Oberkante kann geschlossen werden, dass die Fermienergie beider Oberflächen an der Unterkante des Leitungsbandes liegt. Gegenüber dem n-dotierten Kristallvolumen wird also im Rahmen der Messgenauigkeit keine Bandverbiegung beobachtet. Die Austrittsarbeit ist im Vergleich zur schwach reduzierten (001)-Oberfläche um 1 eV auf 2,75 eV abgesenkt.

Innerhalb der Bandlücke erscheint nach dem Sputtern ein scharfer Zustand bei einer Bindungsenergie von ≈1 eV. Im Bereich von 2–3 eV tritt eine erhöhte Intensität auf. In verschiedenen experimentellen und theoretischen Arbeiten zu $BaTiO_3$-, $SrTiO_3$- und TiO_2-Oberflächen [70, 79, 80, 81] wird der Zustand bei 1 eV untersucht. Es besteht Übereinstimmung, dass beim

Entstehen einer O-Leerstelle Elektronen aus O 2p-ähnlichen Zuständen in Ti 3d-ähnliche Leitungsbandzustände der benachbarten Ti-Ionen wechseln. Diese Zustände werden dadurch unter die Fermienergie abgesenkt. Die Ti^{4+}-Ionen ändern ihre formale Oxidationszahl und werden zu Ti^{3+}-Ionen. Da das Auftreten von O-Leerstellen nach diesem Modell mit der Bildung von Ti^{3+}-Ionen einhergeht, wird diese Defektart in der Literatur als Ti^{3+}-O-Leerstellenkomplex bezeichnet (2.1.6). In der gesputterten Oberfläche liegen mit hoher Wahrscheinlichkeit weitere Defekte mit unbekannter elektronischer Struktur vor, da die breiten Schultern der Ti 2p-Linien auch auf stärker reduzierte Ti^{2+}- und Ti^{+}-Ionen hindeutet.

Der Intensitätsanstieg zwischen 2–3 eV wird in der Literatur ebenfalls beschrieben [70]. Sein Ursprung ist jedoch nicht eindeutig geklärt, da ein Artefakt durch den He Iβ-Satelliten (23,1 eV) nicht auszuschließen ist. UPS-Untersuchungen an rekonstruierten (001)-Oberflächen (4.2.2) deuten allerdings darauf hin, dass es sich bei der Struktur ebenfalls um einen defektinduzierten Bandlückenzustand handelt.

Das Valenzband der gesputterten Oberfläche erscheint relativ unstrukturiert. Wie an der schwach reduzierten Oberfläche können jedoch die drei charakteristischen Zustände A, B und C identifiziert werden. Die Schulter auf der Seite höherer Bindungsenergien, die an der schwach reduzierten Oberfläche auftritt (4.1.1), ist nach dem Sputtern verschwunden. Aufgrund der schlecht definierten Bindungszustände der gesputterten Oberfläche erscheint eine Diskussion der Valenzbandstrukturen im Hinblick auf spezifische Eigenschaften der Ti-O-Bindung nicht aussagekräftig. Wie an der schwach reduzierten Oberfläche verändert sich die Intensität des oberen und unteren Teils des Valenzbandes bei Anregung mit He I- beziehungsweise He II-Licht.

Die positive chemische Verschiebung der Ba-Rumpfniveaus in XPS-Messungen, lässt sich auch an den Ba 5p-Linien beobachten. Während in der schwach reduzierten Oberfläche die Bindungsenergie der Ba 5p-Niveaus auf Ba mit volumenähnlicher O-Koordination und O-Unterkoordination schließen lässt, tritt an der gesputterten Oberfläche ausschließlich das Spin-Bahn-Paar von O-unterkoordiniertem Ba auf.

Zusammenfassend ergeben sich bei der Präparation durch Sputtern mit Ar^{+}-Ionen (1 keV) und UHV-Tempern (T > 1300 K) folgende Eigenschaften der $BaTiO_3$(001)-Oberfläche. Während Sputtern unter steilem Ioneneinfall eine zunehmende Aufrauhung herbeiführt, lassen sich durch streifenden Einfall (≈70°) saubere Oberflächen mit einheitlichen Stufenhöhen von 0,4 nm (Höhe der $BaTiO_3$-Einheitszelle) präparieren. O- und Ti-Atome werden präferenziell gesputtert. Der resultierende O- und Ti-Mangel wird durch UHV-Tempern bei über 1100 K wahrscheinlich unter Ausbildung einer TiO_{2-x}-Terminierung weitgehend kompensiert. Die Rumpfniveaus der Komponenten von $BaTiO_3$ weisen in der gesputterten Oberfläche deutliche Verschiebungen auf, die typisch für defektreiche $BaTiO_3$-Oberflächen sind. Ebenso lassen sich defektinduzierte Bandlückenzustände nachweisen. Diese Zustände werden in der Literatur mit Ti^{3+}-O-Leerstellenkomplexen in Verbindung gebracht, die jedoch nicht als die einzige Defektart angesehen werden können.

4.1.3 Oxidation

Sputterinduzierte Defekte an $BaTiO_3(001)$ können durch Diffusion zwischen Oberfläche und Kristallvolumen zu einem gewissen Grad ausgeheilt werden (4.2.2). Durch fortgesetzte Sputter-Temper-Zyklen verschlechtert sich jedoch die atomare Ordnung der Oberfläche. Es findet eine zunehmende Reduktion statt. Die Ursache kann in einer fortschreitenden O-Verarmung des Kristallvolumens gesucht werden, wodurch sich das Defektgleichgewicht zwischen Volumen, Oberfläche und Gasphase verschiebt. Für reproduzierbare Präparationsbedingungen an der Oberfläche sind thermodynamische Bedingungen (O_2-Partialdruck, Temperatur) herzustellen, durch die die Reduktion von $BaTiO_3$ in eine Oxidation umgekehrt werden kann. Es ist zu klären, welchen Einfluss dies auf die Eigenschaften der $BaTiO_3(001)$-Oberfläche hat.

$BaTiO_3$-Kristalle wurden in einer O_2-Atmosphäre getempert, um der zunehmenden Reduktion der $BaTiO_3$-Oberfläche durch Sputtern und UHV-Tempern entgegen zu wirken. Bei Temperaturen über 1100 K ist eine ausreichende Beweglichkeit der O-Leerstellen zur schnellen Einstellung des Gleichgewichts ($t < 1h$) zwischen Gasphase und Volumen gegeben. Im Folgenden werden die Eigenschaften von Oberflächen beschrieben, die bei unterschiedlichen O_2-Partialdrücken getempert wurden.

Versuche mit O_2-Partialdrücken im Bereich von 10^{-7}–10^{-5} hPa zeigen weder veränderte optische Eigenschaften des Kristalls (schwarz–transparent) noch eine verbesserte Fernordnung (LEED, STM) der Kristalloberfläche. Entsprechend dem Phasendiagramm (Abbildung 2.5) befindet sich das System unter diesen Bedingungen überwiegend im reduzierenden Bereich.

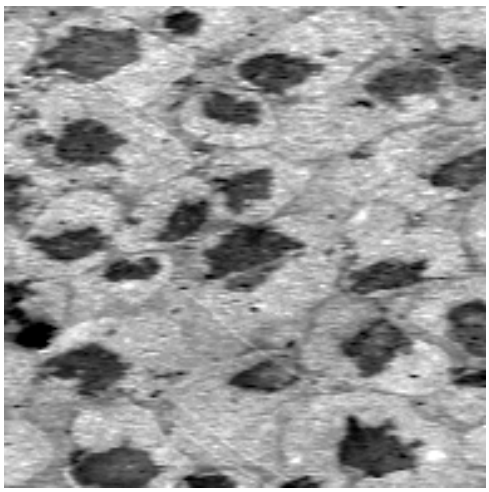


Abbildung 4.17
SEM-Abbildung von $BaTiO_3(001)$ nach Tempern bei 1100 K unter oxidierenden Bedingungen ($p(O_2) \approx 300$ hPa), SEM, $(50 \times 50)\ \mu m^2$, 5 keV,10 nA

Tempern bei 1100 K in O_2-Atmosphäre mit ein O_2-Partialdruck von $p(O_2) \approx 300$ hPa führt zu einer Reoxidation des Kristallvolumens. Der Kristall wird optisch transparent. In SEM-Untersuchungen treten jedoch keine Aufladungseffekte auf. Die Oberfläche erscheint inhomogen (Abbildung 4.17). XPS/AES-Untersuchungen zur chemischen Zusammensetzung ergeben keine Verunreinigung der Oberfläche durch Fremdatome. Die Intensitätsverhältnisse der Ba 3d-, Ti 2p- und O 1s-Linien deuten jedoch auf einen deutlichen Ba-Überschuss hin (Ba : Ti : O = 1,5 : 1 : 3). Die Anreicherung von

Ba an der Oberfläche muss mit einer Diffusion von Ba-Leerstellen in das Kristallvolumen verbunden sein. In einfachen Defektmodellen von $BaTiO_3$ ([20], 2.1.5) werden Ba-Leerstellen als die überwiegende Defektart unter oxidierenden Bedingungen angenommen. Wernicke [82] beschreibt die Bedingungen für die Bildung von Ba-Leerstellen und die Segregation von Ba zur Oberfläche während der Oxidation von polykristallinem $BaTiO_3$. Obwohl die Entstehung und Dynamik von Ba-Leerstellen bisher nicht vollständig verstanden ist, bestätigen experimentelle Untersuchungen die Ba-Anreicherung an den Grenzflächen unter oxidierenden Bedingungen.

Bei einem O_2-Angebot von 10^{-4} hPa und einer Temperatur von 1250 K kann ebenfalls eine Reoxidation der $BaTiO_3$-Kristalle erreicht werden. Nach längerem Tempern ($t > 30$ min) werden die Kristalle optisch transparent und elektrisch nicht leitend. Die Reoxidation muss vorzeitig abgebrochen oder der Kristall in UHV nachgetempert werden, um eine ausreichende Leitfähigkeit für Untersuchungen mit LEED oder STM zu gewährleisten. Für STM-Untersuchungen stellte sich kurzes Nachtempern bei 1300 K als sinnvoll heraus, da an frisch oxidierten Oberflächen weder mit W- noch mit PtIr-Spitzen stabile Abbildungsbedingungen erreicht werden konnten. In diesem Zusammenhang ist die hohe Reaktivität zwischen der O-reichen Oberfläche und den metallischen Tunnelspitzen zu berücksichtigen.

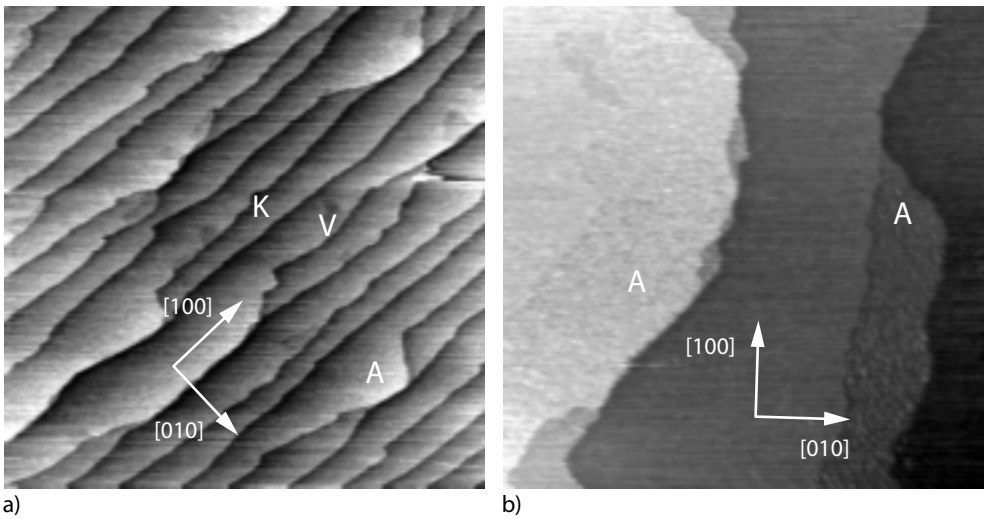


Abbildung 4.18
STM-Abbildungen der $BaTiO_3$(001)-Oberfläche nach Tempern bei 1250 K in 10^{-4} hPa O_2 und Nachtempern in UHV (1300 K)

a) STM, (800×800) nm^2, U = –1 V, I = 0,1,

b) STM, (200×200) nm^2, U = –0,85 V, I = 0,04 V

STM-Abbildungen einer nicht gesputterten $BaTiO_3$(001)-Oberfläche, die bei 1250 K in 10^{-4} hPa O_2-Atmosphäre 30 min getempert wurde, zeigen überwiegend Terrassen mit Doppellagenhöhe (Abbildung 4.18a). Im Vergleich zur schwach reduzierten (001)-Oberfläche (Abbildung 4.2) erscheinen die Stufenkanten jedoch weniger glatt. Es treten kleine Kerben K (10–20 nm) sowie Anlagerungen A auf, die sich bis an die nächste Stufenkante erstrecken. In höher aufgelösten Messungen lässt sich auf den Anlagerungen A eine rauhere Oberfläche als auf den ursprünglichen Terrassen beobachten. Die Stufenhöhe beträgt im Mittel weniger als eine Doppellage (Abbildung 4.18b). Weiterhin werden auf den Terrassen Vertiefungen V (<0,1 nm) mit einem Durchmesser von 50–100 nm beobachtet.

Diese Veränderungen der Oberfläche deuten auf Materialumlagerungen hin, die unter dem Einfluss eines erhöhten O_2-Partialdrucks und hoher Temperaturen stattfinden. Die verfügbaren oberflächenphysikalischen Methoden erlaubten keine Analyse der chemischen Zusammensetzung auf den verschiedenen Flächen. Es kann jedoch mit Bezug auf die Defektmodelle für $BaTiO_3$ ([20], 2.1.5) gefolgert werden, dass unter den gegebenen Präparationsbedingungen neben der O-Diffusion auch die Ba-Diffusion eine Rolle spielt. Insofern kann es sich bei den Strukturen um das Anfangsstadium der Segregation von Ba-reichen Zweitphasen handeln.

Hinsichtlich der kristallographischen Struktur der (001)-Oberfläche führt das Tempern in O_2 und Nachtempern in UHV im Allgemeinen zu einer Verbesserung der Fernordnung, wie aus LEED-Untersuchungen geschlossen werden kann. Nicht vollständig reproduzierbar entwickeln sich verschiedene Überstrukturen, die im nächsten Abschnitt beschrieben werden (4.2.2).

Mit XPS wurde die chemische Zusammensetzung der in 10^{-4} hPa O_2 getemperten Oberflächen untersucht. Die Spektren zeigen keine Hinweise auf charakteristische Emissionslinien von Fremdatomen. Weiterhin verschwinden nach dem Tempern in O_2 Verschiebungen und Verbreiterungen der Ti 2p- und Ba 3d-Linien, die ein Indiz für O-Unterkoordination sind (Abbildung 4.15). Die Intensitätsverhältnisse lassen im Rahmen der Messgenauigkeit auf stöchiometrisches $BaTiO_3$ schließen. Dabei ist allerdings zu beachten, dass die Informationstiefe der XPS-Spektren mehrere Monolagen beträgt und folglich Inhomogenitäten der obersten Monolage, wie zum Beispiel die beobachteten Anlagerungen (Abbildung 4.18), nicht erfasst werden.

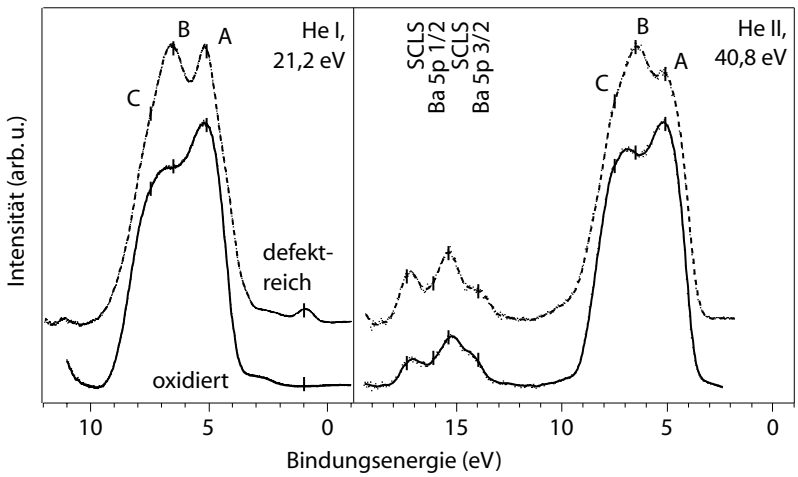


Abbildung 4.19
UPS-Spektren an defektreichem und oxidiertem $BaTiO_3$(001), UPS, He I (21,2 eV), He II (40,8 eV)

Die elektronische Struktur des Valenzbands und der Bandlücke von defektreichen (001)-Oberflächen, die in mehreren Sputter- und UHV-Temperzyklen präpariert wurden, ändert sich nach Tempern in 10^{-4} hPa O_2 bei 1250 K. Dies wird in UPS-Messungen mit He I- und He II-Licht (Abbildung 4.19) deutlich. Das Ferminiveau beider Oberflächen liegt in der Nähe der Unterkante des Leitungsbandes, da der Kristall nur etwa 10 min in O_2 getempert wurde, um seine n-Leitfähigkeit zu erhalten. Die Strukturen der oxidierten (001)-Oberfläche sind um 0,1–0,2 eV von der Fermikante weg verschoben. Diese Verschiebung wurde in Abbildung 4.19 zum besseren Vergleich der

Spektren korrigiert. Die Austrittsarbeit beträgt an der defektreichen 2,75 eV (gestrichelte) und an der oxidierten Oberfläche 4,2 eV (durchgezogene Linie). Die Austrittsarbeit von schwach reduziertem $BaTiO_3$ liegt bei 3,5 eV.

In den mit He I-Licht angeregten Spektren ist deutlich zu erkennen, dass der Ti-ähnliche Bandlückenzustand bei 1 eV nach der Oxidation verschwunden ist. Da dieser Zustand in der Literatur mit Ti^{3+}-O-Leerstellenkomplexen in Verbindung gebracht wird, lässt sich die Auslöschung der 1 eV-Emission durch eine Oxidation der O-Leerstellen erklären. Elektronen werden aus den Ti 3d-Zuständen der reduzierten Ti^{3+}-Ionen zurück in die O 2p-dominierten Ti-O-Bindungsorbitale verschoben. Die Intensität zwischen 2–3 eV tritt auch nach der Oxidation auf. Hierbei kann es sich um einen spezifischen Zustand der Oberfläche handeln, denn die Erklärung mit einem He Iβ-Satellit (23,1 eV) ist nicht in allen beobachteten Fällen möglich (4.2.2, 4.3.2).

Im Valenzband der oxidierten Oberfläche überlagern sich die $BaTiO_3$-Zustände mit O 2p-Zuständen von adsorbiertem O/O_2. Da die (001)-Oberfläche nach der Oxidation (1300 K) in 10^{-4} hPa O_2 bis auf 370 K abgekühlt wurde, liegen auf der oxidierten Oberfläche wahrscheinlich neben O-Adatomen auch nichtdissoziierte O_2-Moleküle vor. Während die Valenzbandstruktur der oxidierten $BaTiO_3$-Oberfläche bei He I- und He II-Anregung ähnlich ist, treten starke Unterschiede an der defektreichen $BaTiO_3$-Oberfläche auf. Die Struktur B und C (6,5 eV und 7,5 eV) zeigt bei He II-Anregung eine Intensitätszunahme gegenüber der Struktur A (5,1 eV). Dieses Phänomen stimmt mit den Ergebnissen an schwach reduzierten und gesputterten $BaTiO_3$-Oberflächen überein und kann auf die unterschiedlichen Ti- und O-ähnlichen Zustände im unteren und oberen Teil des Valenzbandes zurückgeführt werden (4.1.1). Die Ba 5p-Linien im He II-Spektrum von beiden Oberflächen weisen Spin-Bahn-Komponenten von volumenkoordiniertem Ba und von O-unterkoordiniertem Ba auf. Dies steht im Gegensatz zu XPS-Spektren der Ba 3d-Niveaus der oxidierten Oberfläche (Abbildung 4.15), für die keine ausgeprägte Verschiebung festgestellt wird. Die Ursache kann in der geringeren Austrittstiefe und somit erhöhten Oberflächenempfindlichkeit der niederenergetischen Ba 5p-Photoelektronen liegen, wodurch Eigenschaften der oberen Monolagen verstärkt zum Spektrum beitragen.

Zur Wechselwirkung zwischen O-Leerstellen und O_2 an der Oberfläche von $BaTiO_3$ sind bisher keine Quellen in der Literatur bekannt. In einer Arbeit zur $SrTiO_3$(001)-Oberfläche wird bei Raumtemperatur und variierenden O-Bedeckungen zwischen molekularer O_2-Adsorption und dissoziativer Adsorption mit Oxidation von O-Leerstellen unterschieden [83]. Bei hohen Temperaturen ist anzunehmen, dass dissoziativ adsorbiertes O_2 zusätzlich als Ion in das Volumen diffundieren und dort O-Leerstellen oxidieren kann. Durch Untersuchungen an TiO_2(110) ist bekannt, dass O-Leerstellen eine Rolle bei der Entstehung von O-Adatomen durch dissoziative O_2-Adsorption bei Temperaturen $T < 600$ K spielen [84]. Defekte an $SrTiO_3$ und TiO_2 sind für die H_2O-Dissoziation von besonderem Interesse [9, 85].

Die Veränderungen der Valenzband- und Bandlückenzustände beim UHV-Tempern der oxidierten $BaTiO_3$(001)-Oberfläche wurde mit UPS (He I) in situ verfolgt (Abbildung 4.20). Bei etwa 800 K erscheint der 1 eV-Zustand

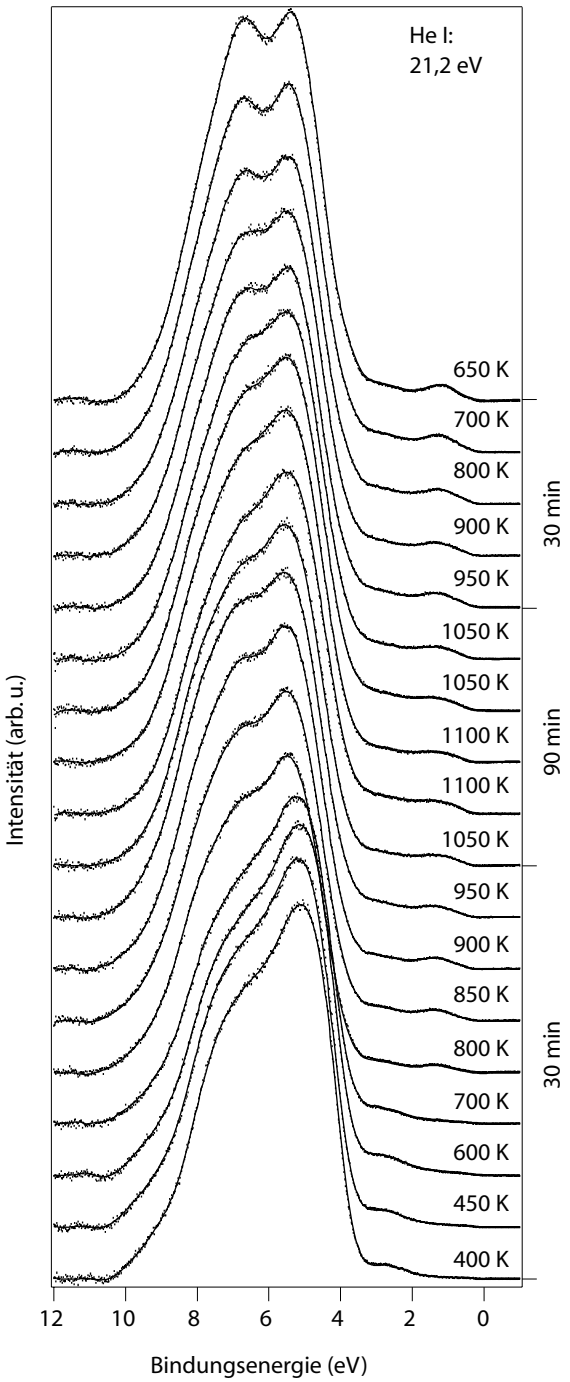


Abbildung 4.20
UPS-Spektren während der O-Desorption von oxidiertem $BaTiO_3$(001), die Oberfläche wurde über einen Zeitraum von 30 min aufgeheizt, 90 min bei T > 1000 K getempert und 30 min abgekühlt
UPS, He I (21,2 eV)

in der Bandlücke wieder. Ebenso treten die Strukturen B und C bei 6,5 eV und 7,5 eV langsam hervor. Das Valenzband wird um 0,1–0,2 eV in Richtung höherer Bindungsenergien verschoben. Diese Effekte können mit der Desorption von O/O_2 und der damit einhergehenden Bildung von Ti^{3+}-O-Leerstellenkomplexen erklärt werden. Eine Unterscheidung zwischen adsorbiertem O und O_2 ist anhand der Messungen jedoch nicht möglich. Zu bemerken ist, dass die Desorptionstemperatur für O/O_2 von der bei 1300 K oxidierten (001)-Fläche 200 K höher liegt, als die Desorptionstemperatur (600 K) nach Raumtemperatur-Adsorption (4.2.2). Hieraus kann auf eine höhere Bindungsenergie des O/O_2 der oxidierten Oberfläche geschlossen werden, was einen dissoziierten Adsorptionszustand wahrscheinlicher macht.

Temperaturerhöhung auf über 1000 K und Halten der Temperatur über 90 min führt zu einer leichten Abnahme der Intensität der Zustände B und C sowie der 1 eV-Bandlückenemission. Erst beim langsamen Abkühlen unter 800 K steigt die Intensität der für defektreiches $BaTiO_3(001)$ typischen Zustände weiter an. Mit Bezug auf die oben beschriebenen LEIS-Messungen (4.1.2) ist ein Zusammenhang mit der bei 1000 K einsetzenden O-Diffusion vorstellbar. Bei Temperaturen über 1000 K stellt sich an der Oberfläche eine O-Leerstellenkonzentration im thermodynamischen Gleichgewicht zwischen Volumen und Gasphase ein. Dabei wird ein Teil der Ti^{3+}-O-Leerstellen in der Oberfläche durch O-Ionen aus dem Volumen wieder oxidiert. Erst nach Unterschreiten einer für die Beweglichkeit der O-Ionen kritischen Temperatur (900 K) nimmt die Intensität der Defektzustände durch die Desorption von Oberflächen-O weiter zu. Auf diese Weise kann ein Teil der beobachteten Effekte erklärt werden. Jedoch sind für ein tiefergehendes Verständnis weitere Untersuchungen zur atomaren Struktur der defektreichen $BaTiO_3(001)$-Oberfläche und zur Wechselwirkung zwischen Ti^{3+}-O-Leerstellenkomplexen und O/O_2 aus dem Kristallvolumen beziehungsweise der Gasphase erforderlich. Darüberhinaus sind wegen der geringeren Diffusionsgeschwindigkeit der Ba-Ionen Nicht-Gleichgewichtszustände von kinetisch kontrollierten Defektreaktionen vorstellbar.

Zusammenfassend lassen sich aus den Untersuchungen der oxidierten $BaTiO_3(001)$-Oberflächen folgende Schlüsse ziehen. O-Leerstellen in $BaTiO_3$ werden durch Tempern bei 1300 K in 300 hPa O_2 reoxidiert. Zusätzlich diffundieren Ba-Kationen zur Oberfläche, wodurch Ba angereichert wird. Weitgehend defektfreie, stöchiometrische $BaTiO_3(001)$-Oberflächen bilden sich durch das Tempern in 10^{-4} hPa O_2 bei 1300 K, wie XPS- und UPS-Untersuchungen zeigen. Bei der Beschreibung der Defektkonzentrationen von Oberflächen sind sowohl das Kristallvolumen als auch die Gasphase zu berücksichtigen. Aufgrund der unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der Anionen und Kationen bei einer gegebenen Temperatur können Nicht-Gleichgewichtszustände und somit schwer reproduzierbare Veränderungen der Oberflächeneigenschaften erwarten werden.

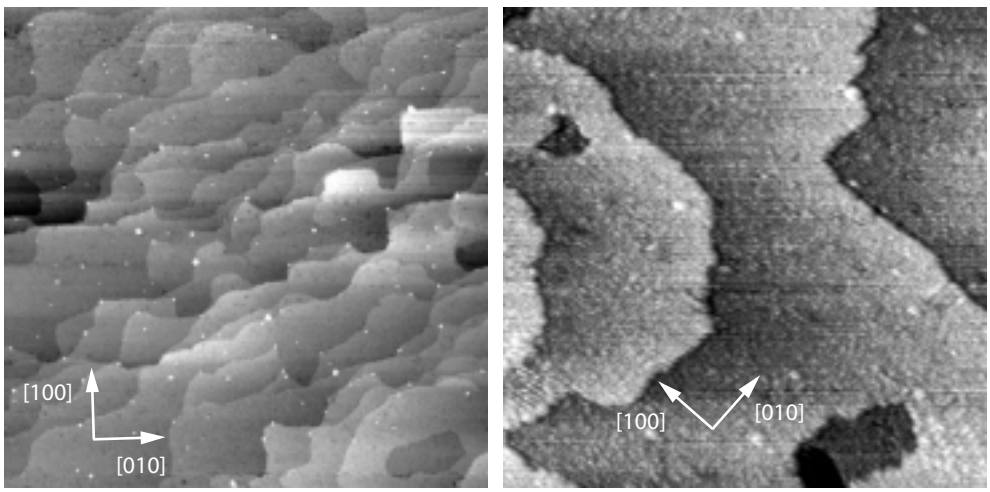
Durch die Verbindung von UHV-Tempern, Ar^+-Sputtern und regelmäßigen Oxidationszyklen ergibt sich die Möglichkeit der vergleichsweise reproduzierbaren Präparation definierter $BaTiO_3(001)$-Oberflächen. Der zunehmden O-Verarmung des Kristalls durch fortgesetztes Tempern in UHV, woraus sich defektreiche, ungeordnete (001)-Oberflächen ergeben, kann durch Tempern in 10^{-4} hPa O_2 entgegengewirkt werden. Verunreinigungen der Oberfläche durch Fremdatome oder durch Ba-Anreicherungen, die beim Tempern in UHV oder in O_2 segregieren, lassen sich durch Ar^+-Sputtern mit streifendem Ioneneinfall entfernen. Dabei wird eine Aufrauhung der Oberfläche vermieden. Nachfolgendes Tempern in UHV ergibt saubere, rekonstruierte (001)-Oberflächen. Diese werden im folgenden Abschnitt eingehend beschrieben und diskutiert.

4.2 Rekonstruktionen der $BaTiO_3$(001)-Oberfläche

Wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt, lassen sich durch Tempern in UHV und O_2-Atmosphäre beziehungsweise durch Ar^+-Sputtern bei streifendem Ioneneinfall atomar glatte, saubere $BaTiO_3$(001)-Oberflächen präparieren. Die atomare Struktur dieser Oberflächen hängt entscheidend von den Präparationsbedingungen (Temperatur, O_2-Partialdruck) ab. Es ist bekannt, dass Defekte an oxidischen Oberflächen eine wichtige Rolle spielen [24]. Da die Einstellung eines thermodynamischen Defektgleichgewichts in $BaTiO_3$ teilweise sehr lange dauern kann, ergeben sich zusätzlich langsame Veränderungen der Oberflächeneigenschaften. Die daraus resultierenden Schwierigkeiten für die Reproduzierbarkeit stellen ein fundamentales Problem bei der Untersuchung von Rekonstruktionen an $BaTiO_3$(001) [87] oder auch $SrTiO_3$(001) [88] dar. Die oberflächenphysikalischen Eigenschaften der beobachteten Rekonstruktionen werden im folgenden Kapitel beschrieben und im Hinblick auf die angewandten Präparationsbedingungen diskutiert. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf der Bestimmung der Terminierung und des Einflusses von Defekten.

4.2.1 Stöchiometrische $\begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}$/(2×2)-Rekonstruktion

Nicht gesputterte $BaTiO_3$(100)-Oberflächen entwickeln beim UHV-Tempern über 1300 K glatte Oberflächen mit einer $\begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}$/(2×2)-Rekonstruktion. Die Oberflächen sind frei von Verunreinigungen (4.1.1). Auf dem STM-Übersichtsbild verschiedener Kristalle (Abbildung 4.21a, b) sind unregelmäßige Terrassen mit einer Breite von 50–100 nm zu erkennen. Die Stufenkanten sind in kurzen Abschnitten entlang niedrigindizierter Kristallrichtungen orientiert. Die Terrassen mit der Höhe einer Einheitszelle (0,4 nm) sind teilweise zu Mehrfachstufen aufgestapelt. Bei den unregelmäßig verteilten hellen Punkten in Abbildung 4.21a handelt es sich wahrscheinlich um Verunreinigungen (unter der XPS-Nachweisgrenze), die durch Tempern in UHV und 10^{-6} hPa O_2 nicht entfernt werden können. Die Oberfläche der Terrassen erscheint – abgesehen von kleinen Löchern – homogen. Aufgrund der Einheitszellen-Höhe der Terrassen muss die Oberfläche einheitlich terminiert sein (4.1.1).



a) b)

Abbildung 4.21
STM-Abbildungen der $\begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}$-rekonstruierten $BaTiO_3$(001)-Oberfläche

a) STM, (800 × 800) nm^2, U = –1,1 V, I = 0,1 nA,

b) STM, (80 × 80) nm^2, U = –1 V, I = 0,02 nA, 45° rotiert

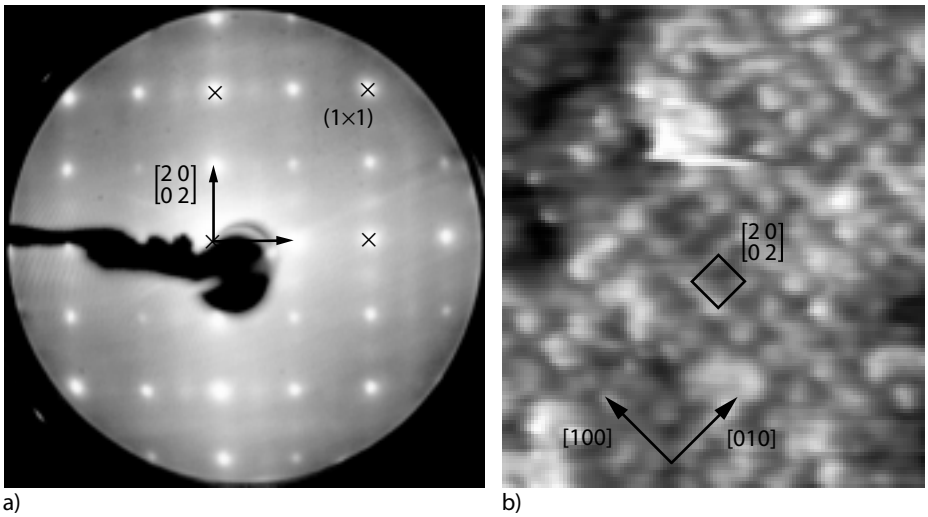


Abbildung 4.22
$\begin{bmatrix}2&0\\0&2\end{bmatrix}$-Rekonstruktion auf $BaTiO_3(001)$

a) LEED-Muster, E = 21,7 eV,

b) STM, (4,4 × 3,6) nm^2, U = −1,037 V, I = 0,02 nA, 45° rotiert

STM-Bilder mit höherer Auflösung und LEED-Untersuchungen (Abbildung 4.22) zeigen eine deutliche $\begin{bmatrix}2&0\\0&2\end{bmatrix}$-Überstruktur. Die in den STM-Bildern erkennbaren Unregelmäßigkeiten sind auf lokale Defekte oder Verunreinigungen zurückzuführen. Die Abbildungsbedingungen für atomare Strukturen an $\begin{bmatrix}2&0\\0&2\end{bmatrix}$-rekonstruierten Oberflächen sind sehr instabil, so dass keine typischen Tunnelparameter angegeben werden können. Fortgesetztes Tempern bei hohen Temperaturen (1100–1600 K) führt zu (001)-Oberflächen mit einer schlechten langreichweitigen Ordnung (diffuse LEED-Reflexe) beziehungsweise zu neuen Überstrukturen (4.2.2).

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der obersten Monolage der $\begin{bmatrix}2&0\\0&2\end{bmatrix}$-rekonstruierten Oberfläche wurden LEIS-Messungen (He^+, 550 eV) durchgeführt (Abbildung 4.23). Um Verfälschungen der Streuintensitäten durch präferenzielles Sputtern soweit wie möglich auszuschließen, wurde das erste Spektrum (durchgezogen) sofort nach dem Einschwenken der Oberfläche in den He^+-Ionenstrahl aufgenommen. Die Zeit für die Aufnahme eines Spektrums beträgt 1–2 min. Aufgrund eines falschen Startparameters des

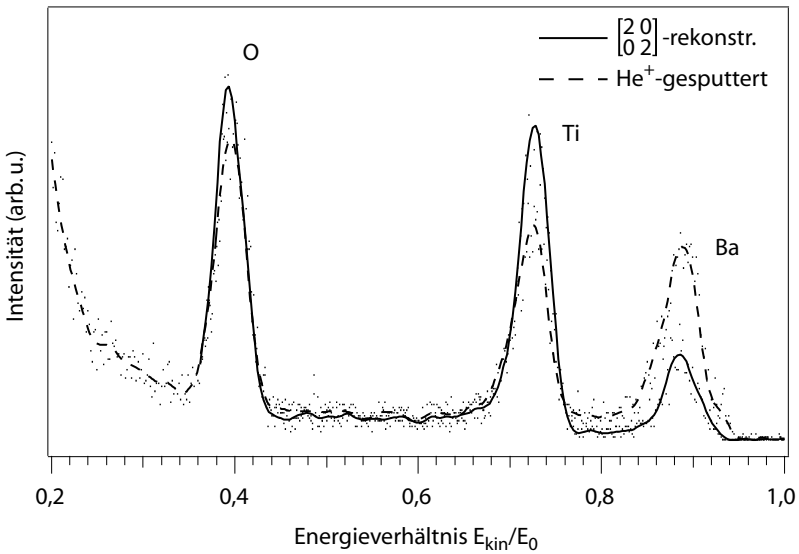


Abbildung 4.23
LEIS-Spektren der $\begin{bmatrix}2&0\\0&2\end{bmatrix}$-rekonstruierten und der He^+-gesputterten $BaTiO_3(001)$-Oberfläche,
LEIS, He^+, 550 eV, 145°

Ionenenergie-Analysators ist der untere Bereich des Spektrums abgeschnitten. Das zweite Spektrum (gestrichelt) wurde nach etwa 10-minütigem Beschuss der Oberfläche mit 1 keV He^+-Ionen gemessen.

Neben den drei Komponenten von $BaTiO_3$ tritt im Spektrum keine weitere Streuintensität auf, so dass Fremdatome als Ursache der Rekonstruktion ausgeschlossen werden können. Es fällt auf, dass im Spektrum sowohl Streuanteile von O und Ti als auch von Ba vorhanden sind, obwohl die Doppellagen-Stufenhöhe in den STM-Bildern auf eine einheitliche Oberflächenterminierung hindeutet. Da jedoch keine genauen Informationen über die Streuquerschnitte und die Neutralisationswahrscheinlichkeit der He^+-Ionen vorliegen, kann der Anteil der ersten und der zweiten Atomlage am Streusignal quantitativ nicht exakt abgeschätzt werden. Die Tatsache, dass deutlich mehr He^+-Ionen an Ti und O gestreut werden, spricht eher für eine TiO_2- als für eine BaO-ähnliche Terminierung. Diese Annahme wird zudem durch die kristallographische Struktur der TiO_2- und der BaO-Lagen an der (001)-Oberfläche unterstützt (Abbildung 2.6). Während die volumenähnliche BaO-Terminierung die darunterliegenden Ti-Atome vollständig verdeckt, sind bei der TiO_2-Terminierung Ba-, Ti- und O-Atome an der Oberfläche exponiert. Ein weiteres wichtiges Indiz für eine TiO_2-ähnliche Terminierung ist die Zunahme der Ba-Streuintensität auf >200 % bei gleichzeitiger Abnahme der Ti- und O-Streuung auf 70 % beziehungsweise 85 % nach längerem He^+-Beschuss. Dieser Anstieg ist beim Entfernen der TiO_{2-x}-Terminierung durch den Ionenbeschuss (4.1.2) zu erwarten.

Mit XPS wurde die $\begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}$-rekonstruierte Oberfläche hinsichtlich des chemischen Bindungszustands der Ionen untersucht (Abbildung 4.24 (durchgezogen)). Die Intensität der Ba 3d-, Ti 2p- und O 1s-Übergänge steht im Verhältnis 1,2 : 0,9 : 3. Damit ergibt sich unter Berücksichtigung der XPS-Messunsicherheit (4.1.1) eine signifikant erhöhte Ba 3d-Intensität in normaler Emissionsrichtung (0°) der Photoelektronen. Bei größeren Emissionswinkeln (>30°) nimmt die Ba 3d-Intensität jedoch um 20 % ab, während die Ti 2p- und O 1s-Intensität etwa konstant bleibt. Eine Interpretation dieser Intensitätsmodulation ist schwierig, da sich Effekte der chemischen Zusammensetzung der oberen Atomlagen und der Photoelektronenbeugung überlagern können.

Die Form der Ba 3d- und O 2p-Linien der rekonstruierten Oberfläche (durchgezogen) stimmt mit der oxidierten Oberfläche (gestrichelt) überein. Daraus lässt sich für die Ba-Ionen eine volumenähnliche O-Koordination ableiten (4.1). Die Schulter auf der niederenergetischen Seite der Ti 2p-Niveaus deutet auf eine verringerte O-Koordination hin. Im Vergleich zur gesputterten (001)-Oberfläche ist die Schulter jedoch weniger breit. Folglich liegen keine Ti^{2+}- oder Ti^+-Ionen (formale Ionenladung) in 3- oder 2-facher O-Koordination vor. Inwieweit Ti in 4-facher (formal Ti^{3+}) oder 5-facher O-Koordination auftritt, kann anhand der vorliegenden XPS-Messungen nicht unterschieden werden. An 4-fach koordiniertem Ti^{3+} lässt sich die negative Verschiebung der Bindungsenergie durch die Besetzung der Ti 3d-Niveaus erklären (4.1.2). Eine negative Verschiebung wird aber auch durch

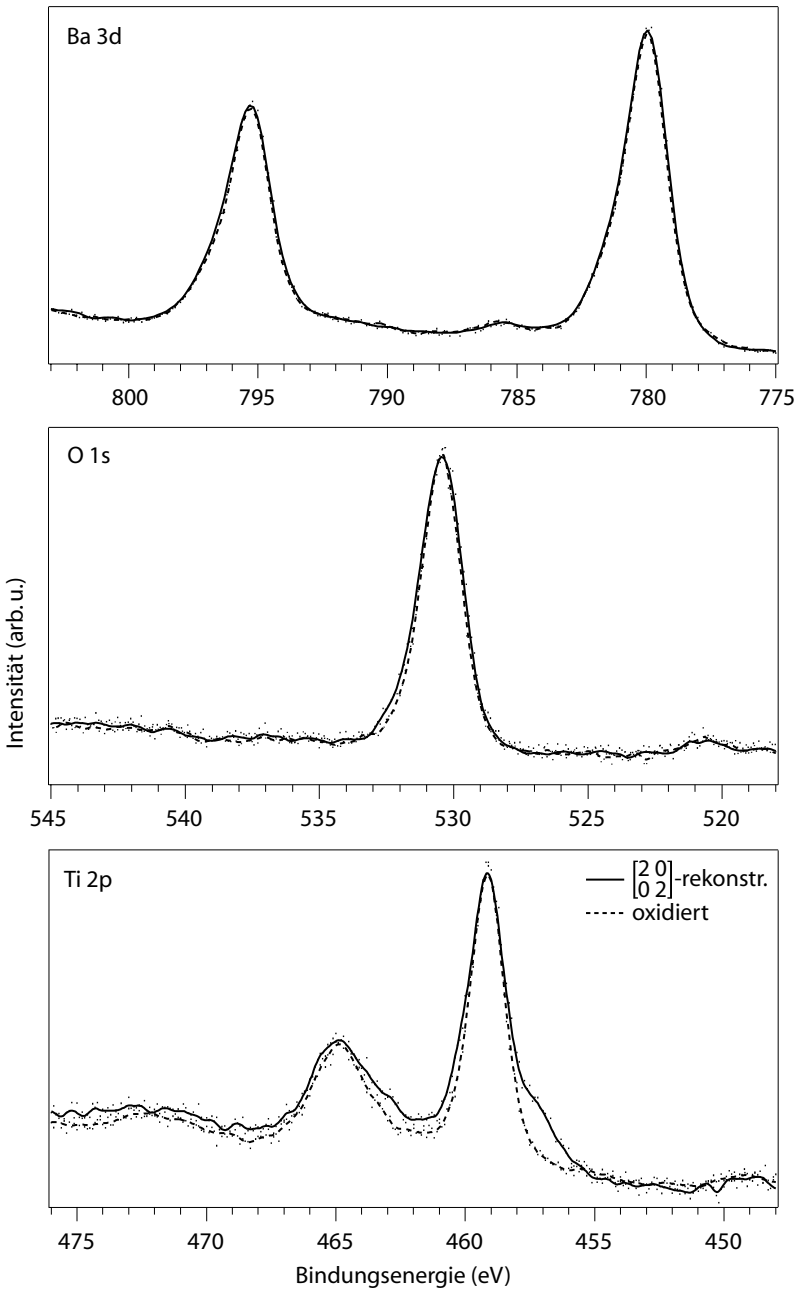


Abbildung 4.24
XPS-Spektren der Ba 3d-, O 1s- und Ti 2p-Niveaus von $\begin{bmatrix}2&0\\0&2\end{bmatrix}$-rekonstruiertem und oxidiertem (10^{-4} hPa O_2, 1300K) $BaTiO_3$(001), XPS, AlKα (1486,6eV)

eine verstärkte kovalente Ti-O-Bindungen zwischen 5-fach koordiniertem Ober-flächen-Ti^{4+} und O in der zweiten Atomlage hervorgerufen. Dies ist aus Untersuchungen an den Ti 3p-Niveaus von TiO_2-terminiertem $SrTiO_3$(001) [77] bekannt. Die beiden Fälle lassen sich mittels UPS unterscheiden, da bei 5-fach koordiniertem Ti^{4+} keine Bandlückenzustände beobachtet werden.

Das Valenzband und die Bandlücke der $\begin{bmatrix}2&0\\0&2\end{bmatrix}$-rekonstruierten Oberfläche wurden mit UPS (He I und He II) untersucht (Abbildung 4.25). Die Austrittsarbeit beträgt wie an der schwach reduzierten (001)-Oberfläche ≈3,5 eV. Die Lage der Valenzband-Oberkante – bezogen auf das Ferminiveau – stimmt ebenfalls überein.

In der Bandlücke wird eine schwache Emission bei 1 eV beobachtet, die von besetzten Ti 3d-ähnlichen Zuständen in der Nachbarschaft von O-Leerstellen herrührt. Zur Valenzbandkante hin steigt die Intensität wie an der

schwach reduzierten Oberfläche (4.1.1) kontinuierlich an. Die Emission im Bereich von 2–3 eV ist schwach zu erkennen. Während die Schulter an den Ti 2p-Linien der $\begin{bmatrix}2&0\\0&2\end{bmatrix}$-Oberfläche wie an den defektreichen, rekonstruierten Oberflächen (4.2.2) deutlich hervortritt, ist die Intensität des Zustandes bei 1 eV um ein Mehrfaches schwächer. Insofern reicht die Annahme von Ti^{3+} zur Erklärung der Ti 2p-Schultern nicht aus. Wie oben beschrieben, ruft jedoch 5-fach O-koordiniertes Oberflächen-Ti^{4+} ebenfalls eine Schulter an den Ti 2p-Linien (verstärkte Kovalenz an der Oberfläche) hervor, ohne dass Zustände in der Bandlücke besetzt werden. Tritt überwiegend 5-fach O-koordiniertes Ti^{4+} auf, muss eine stöchiometrische TiO_2-Terminierung vorliegen.

Wie in den UPS-Spektren der schwach reduzierten und der gesputterten (001)-Oberfläche (4.1) lassen sich im Valenzband die Strukturen A (5,1 eV), B (6,5 eV) und C (7,5 eV) unterscheiden. Ebenso werden Intensitätsunterschiede zwischen oberem und unterem Teil des Valenzbandes bei He I- beziehungsweise He II-Anregung beobachtet. Da diese Merkmale an verschiedenen $BaTiO_3$(001)-Oberflächen ((1×1)-geordnet, gesputtert, rekonstruiert) auftreten, kann gefolgert werden, dass es sich um charakteristische Eigenschaften der elektronischen Struktur von $BaTiO_3$-Oberflächen handelt. Die spezifische atomare Struktur beeinflusst eher die Schärfe und Intensität der Linien innerhalb des Valenzbandes.

In Übereinstimmung mit den XPS-Messungen dominiert bei den Ba 5p-Zuständen das Spin-Bahn-Paar mit vollständiger O-Koordination. Die volumenähnliche O-Koordination des Ba ist eine Eigenschaft der TiO_2-terminierten (001)-Oberfläche, da die BaO-Lage zum Erreichen der 12-fachen O-Koordination des Ba mit einer vollständigen TiO_2-Lage abgedeckt sein muss.

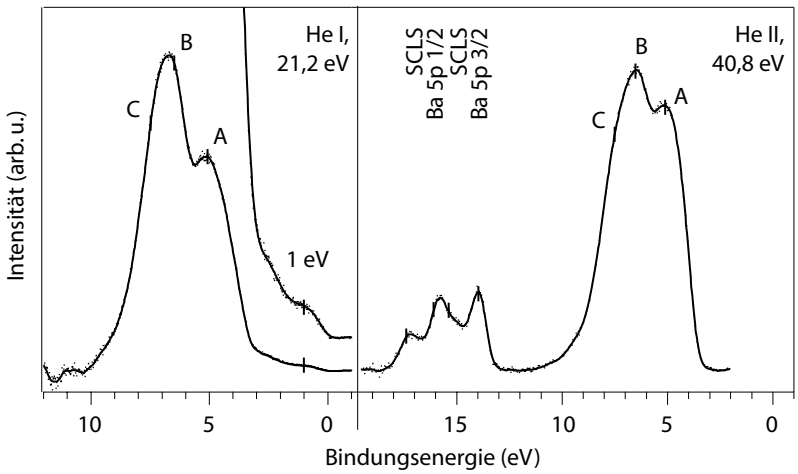


Abbildung 4.25
UPS-Spektren an $\begin{bmatrix}2&0\\0&2\end{bmatrix}$-rekonstruiertem $BaTiO_3$(001), UPS, He I (21,2 eV), He II (40,8 eV)

Aus den unterschiedlichen Messungen ergibt sich folgendes Bild der $\begin{bmatrix}2&0\\0&2\end{bmatrix}$-rekonstruierten Oberfläche. Durch kurzes Tempern von polierten, nicht gesputterten Oberflächen bei 1300 K werden atomar glatte Terrassen mit Doppellagenhöhe präpariert. Dies impliziert eine einheitliche Terminierung (STM). Das LEIS-Intensitätsverhältnis Ba : Ti ist gegenüber der gesputterten Oberfläche in Richtung Ti verschoben. Während Ti und O präferenziell gesputtert werden, nimmt die Ba-Streuintensität während der LEIS-Messungen zu. Die Linienform der Ba 3d- und Ba 5p-Zustände deutet auf eine volumenähnliche

O-Koordination von Ba hin (XPS, UPS). Schultern an den Ti 2p-Zuständen (XPS) lassen auf eine verstärkte kovalente Bindung zwischen O und 5-fach O-koordiniertem Ti^{4+} schließen, da nur eine geringe Bandlückenemission (UPS) auftritt.

Aus der Literatur sind $\begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}$-Rekonstruktionen auf $SrTiO_3(001)$ bekannt [70, 76]. Es wird angenommen, dass es sich um TiO_{2-x}-terminiertes $SrTiO_3(001)$ mit O-Leerstellen handelt. Mit Bezug auf die Eigenschaften der nachfolgend beschriebenen Überstrukturen auf $BaTiO_3(001)$, deuten die Messergebnisse zur $\begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}$-Überstruktur jedoch eher auf eine Rekonstruktion der stöchiometrischen, TiO_2-terminierten $BaTiO_3(001)$-Oberfläche (Abbildung 2.6) hin. Diese Annahme wird insbesondere durch die vollständige O-Koordination des Ba sowie die geringe Bandlückenemission bei 1 eV unterstützt.

4.2.2 Nicht stöchiometrische $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 2 & 3 \end{bmatrix}$-, $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 6 \end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix} -3 & 2 \\ 2 & 3 \end{bmatrix}$-Rekonstruktionen

Nach der Präparation der $BaTiO_3(001)$-Oberflächen mit Ionenbeschuss (Ar^+-Ionen, 1 keV, 30 min, 20°) und unter stark reduzierenden Bedingungen (T = 1600 K) treten geordnete Strukturen mit großen Periodizitäten auf (1,2–1,5 nm). Mittels LEED und STM können $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 2 & 3 \end{bmatrix}$-, $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 6 \end{bmatrix}$/(3×6)- und $\begin{bmatrix} -3 & 2 \\ 2 & 3 \end{bmatrix}$/(√13×√13)R56,3°-Rekonstruktionen unterschieden werden. In verschiedenen Experimenten wird eine einheitliche Rekonstruktion der Oberfläche

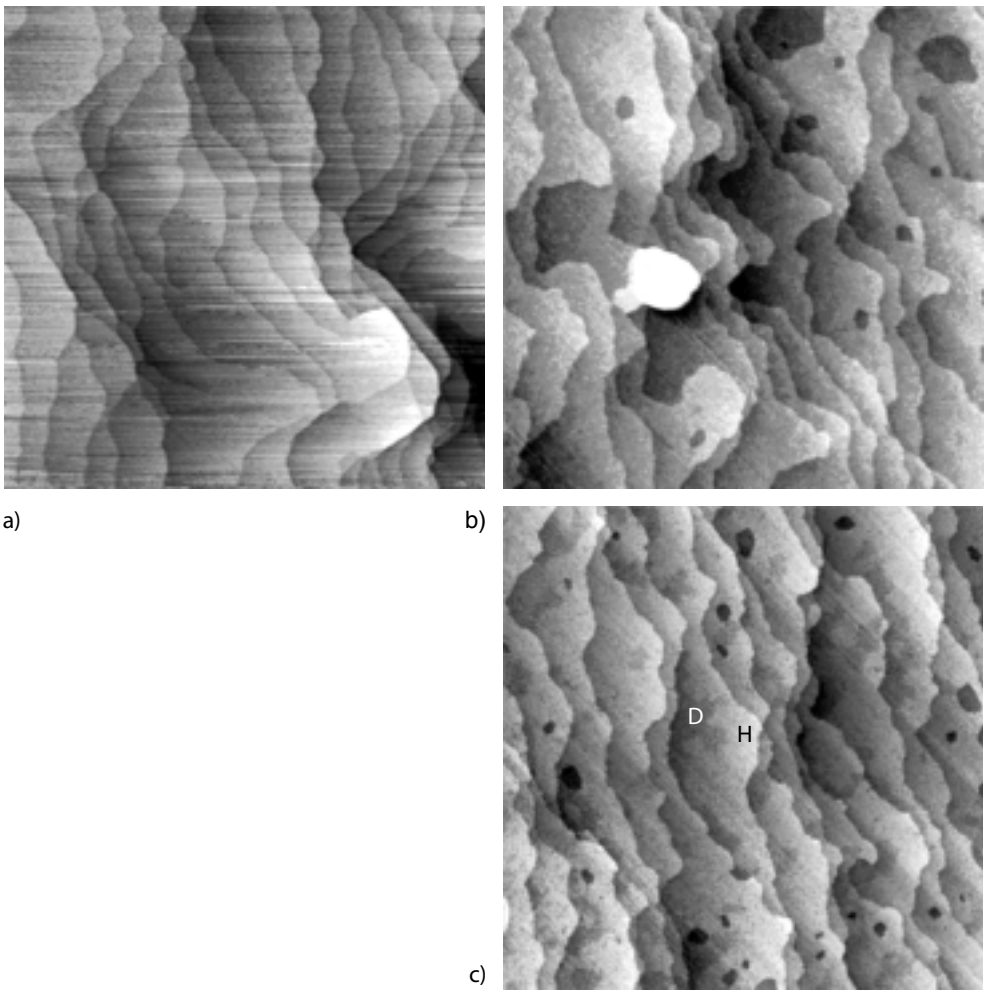


Abbildung 4.26
STM-Übersichtsbilder der gesputterten und getemperten (1600 K, UHV) $BaTiO_3(001)$-Oberfläche mit

a) $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 2 & 3 \end{bmatrix}$-, $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 6 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion, STM, (800 × 800) nm^2, U = −2,4 V, I = 0,086 nA,

b) $\begin{bmatrix} -3 & 2 \\ 2 & 3 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion, STM, (800 × 800) nm^2, U = 2,3 V, I = 0,035 nA,

c) Domänen mit $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 2 & 3 \end{bmatrix}$-, $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 6 \end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix} -3 & 2 \\ 2 & 3 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion STM, (800 × 800) nm^2, U = 2,6 V, I = 0,043 nA

beobachtet oder aber es treten mehrere Überstrukturen mit variablen Domänengrößen auf. Diese Effekte hängen in nicht eindeutig reproduzierbarer Weise von den Bedingungen während der vorangegangenen Präparationszyklen ab (Sputtern, Tempern in UHV und 10^{-4} hPa O_2).

Unabhängig vom Rekonstruktionstyp werden in STM-Messungen glatte Oberflächen mit unregelmäßigen Stufenkanten und einer Stufenhöhe von 0,4 nm beobachtet (Abbildung 4.26). Die $\begin{bmatrix}3 & 0\\2 & 3\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3 & 0\\0 & 6\end{bmatrix}$-rekonstruierte Oberfläche (Abbildung 4.26a) erscheint gegenüber der $\begin{bmatrix}-3 & 2\\2 & 3\end{bmatrix}$-rekonstruierten (Abbildung 4.26b) beziehungsweise der Oberflächen mit allen drei Rekonstruktionsformen (Abbildung 4.26c) homogener. Die Stufenkanten sind glatter und die Terrassen weisen keine Löcher auf. Möglicherweise wurden an dieser Oberfläche beim Tempern höhere Temperaturen erreicht, so dass Sputterschäden besser ausheilten. In Abbildung 4.26c sind auf den Terrassen hellere (H) und dunklere (D) Bereiche zu erkennen, die sich in hochaufgelösten STM-Abbildung als Domänen mit $\begin{bmatrix}3 & 0\\2 & 3\end{bmatrix}$-, $\begin{bmatrix}3 & 0\\0 & 6\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}-3 & 2\\2 & 3\end{bmatrix}$-Rekonstruktion identifizieren lassen. Die Größe und die Form dieser Domänen wird nicht eindeutig reproduzierbar durch die Präparationsbedingungen während der Experimente bestimmt.

$\begin{bmatrix}3 & 0\\2 & 3\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3 & 0\\0 & 6\end{bmatrix}$/(3×6)-Rekonstruktion

Wurde die $BaTiO_3$(001)-Oberfläche in mehreren Zyklen ausschließlich durch Ar^+-Sputtern und UHV-Tempern (1600 K) präpariert, bilden sich wohlgeordnete $\begin{bmatrix}3 & 0\\2 & 3\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3 & 0\\0 & 6\end{bmatrix}$/(3×6)-Rekonstruktionen. Abbildung 4.27 zeigt ein STM-Übersichtsbild dieser Oberfläche. Die Höhe der Stufenkanten entspricht der $BaTiO_3$-Einheitszelle (0,4 nm). Die Überstruktur mit nahezu hexagonaler Symmetrie wird von hellen Punkten (Korrugation 0,03 nm) gebildet. Es werden einzelne und zusammengelagerte Defekte beobachtet,

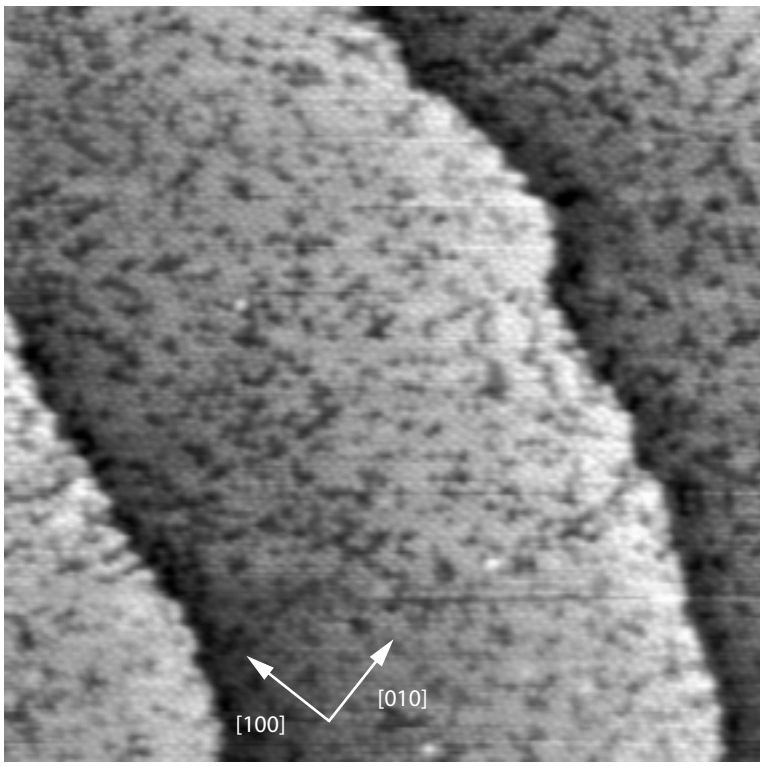


Abbildung 4.27
STM-Abbildung der $BaTiO_3$(001)-Oberfläche mit $\begin{bmatrix}3 & 0\\2 & 3\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3 & 0\\0 & 6\end{bmatrix}$-Rekonstruktion, STM, (100 × 100) nm^2, U = 2,5 V, I = 0,035 nA

wobei anstelle eines Punktes in der Überstruktur eine Vertiefung (Korrugation 0,11 nm) auftritt. Diese Defekte sind über die gesamte Terrassenbreite gleichmäßig verteilt.

Bei genauer Betrachtung insbesondere des hochaufgelösten STM-Bildes (Abbildung 4.28a) fallen Unregelmäßigkeiten in der Anordnung der Überstrukturpunkte auf. Ebenso lassen sich im LEED-Beugungsbild (Abbildung 4.28b) Reflexe nur beschränkt auflösen. Die entlang bestimmter [100]- und [010]-Achsen diffusen Überstrukturreflexe deuten auf Abweichungen von der Fernordnung hin.

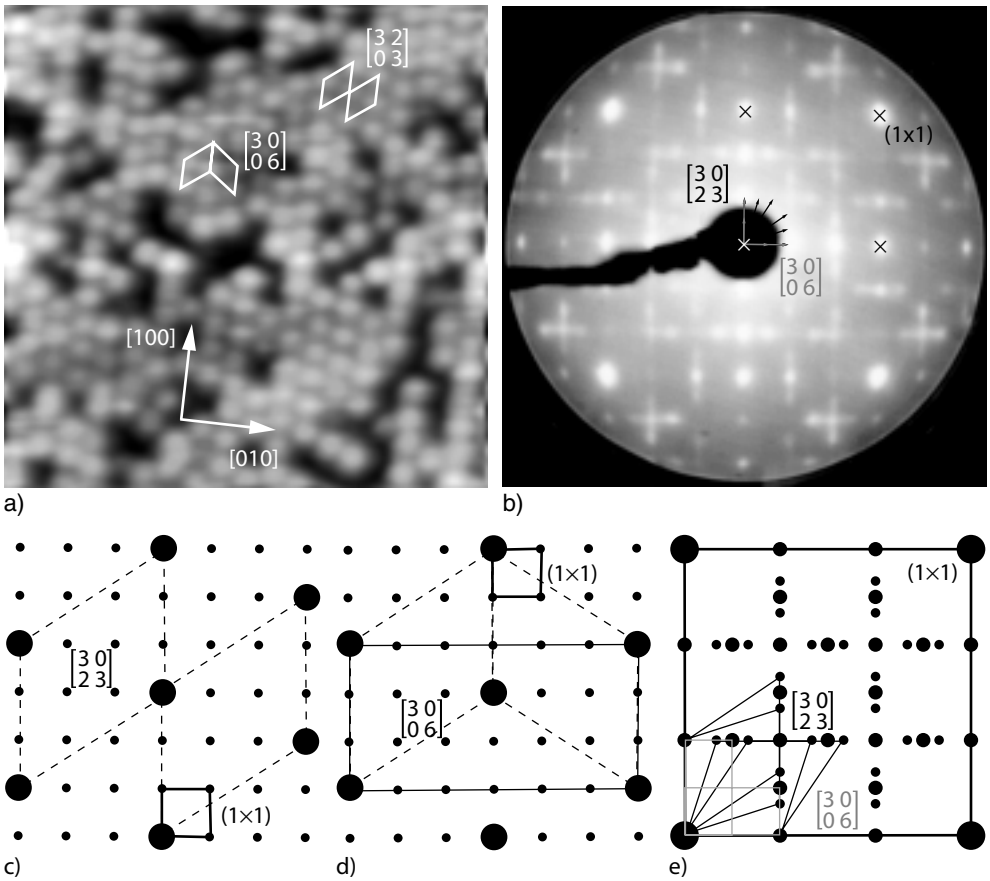


Abbildung 4.28
$\begin{bmatrix}3&0\\2&3\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$-Rekonstruktion

a) hochaufgelöste STM-Abbildung (25 × 25) nm^2, U = 2,5 V, I = 0,035 nA,

b) LEED-Muster E = 53,4 eV,

c–d) Periodizität der $\begin{bmatrix}3&0\\2&3\end{bmatrix}$- und der $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$-Rekonstruktion im Realraum,

e) Überlagerung der Überstrukturreflexe im LEED-Muster

Die Auswertung der STM- und LEED-Messungen zeigt, dass auf dem Einheitsgitter der (001)-Fläche neben der einfachen, translationssymmetrischen $\begin{bmatrix}3&0\\2&3\end{bmatrix}$-Überstruktur auch eine spiegelsymmetrische Anordnung der $\begin{bmatrix}3&0\\2&3\end{bmatrix}$-Überstrukturmaschen möglich ist. Auf diese Weise entsteht die $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$-Rekonstruktion mit einer zweiatomaren Basis (Abbildung 4.28c, d). Die Position der identischen Atome in der $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$-Zelle ist (0, 0) und (1/3, 1/2) (A.1). Dies führt im LEED-Beugungsmuster zur Auslöschung der ungeradzahligen Spots entlang der [100]- und [010]-Hauptachsen. Die Abstände zwischen nächsten Nachbarn sind in der $\begin{bmatrix}3&0\\2&3\end{bmatrix}$- und der $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$-Überstruktur identisch und betragen $\sqrt{13} \times 0{,}4$ nm = 1,44 nm und $3 \times 0{,}4$ nm = 1,2 nm.

Während die $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$-Überstruktur in zwei Domänen bezüglich des (001)-Substrates orientiert sein kann, sind für die $\begin{bmatrix}3&0\\2&3\end{bmatrix}$-Überstruktur sogar vier Domänen möglich (Abbildung 4.28e). Durch Überlagerung ergibt sich ein komplexes LEED-Muster mit diffusen Reflexen, da große $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3&0\\2&3\end{bmatrix}$-Domänen fehlen.

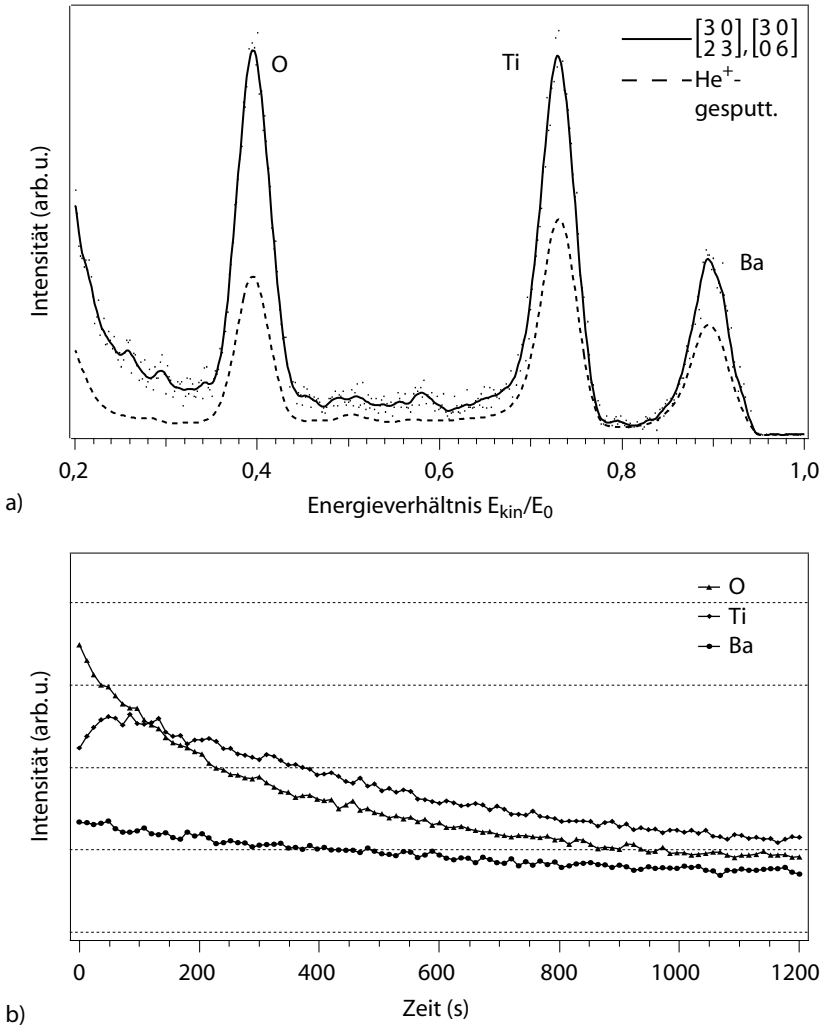


Abbildung 4.29
LEIS-Messungen an der $\begin{bmatrix}3&0\\2&3\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$-rekonstruierten und der He^+-gesputterten $BaTiO_3$(001)-Oberfläche

a) LEIS-Spektren, He^+, 550 eV, 145°,

b) zeitliche Änderung der Ba-, Ti- und O-Streuintensitäten bei He^+-Beschuss (550 eV, 145°)

Mittels LEIS wurde die chemische Zusammensetzung der obersten Atomlage untersucht, mit dem Ziel die Terminierung der ausschließlich $\begin{bmatrix}3&0\\2&3\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$-rekonstruierten Oberfläche zu bestimmen. Wie aus Abbildung 4.29a (schwarz) hervorgeht, sind an der He^+-Streuung sowohl Ba als auch Ti und O beteiligt. Verglichen mit der $\begin{bmatrix}2&0\\0&2\end{bmatrix}$-Rekonstruktion werden mehr He^+-Ionen an Ba gestreut. Im Verlauf von 30 min nimmt die Streuintensität von Ba auf 60 %, von Ti auf 55 % und von O auf 40 % ab (gestrichelt).

Zur genaueren Untersuchung dieses Effekts wurden die Streuintensitäten als Funktion der Zeit über 20 min aufgezeichnet. Um die Intensität der drei Streusignale in kurzen Zeitabschnitten (20 s) messen zu können, wurde jeweils nur ein Bereich von 10 eV um die Ba-, Ti- und O-Maxima aufgenommen. Die gemittelten Werte sind in Abbildung 4.29b dargestellt. Die geringfügige Veränderung des Untergrunds im Spektrum wurde vernachlässigt.

Die erhaltenen Daten bestätigen die Intensitätsabnahme aller drei $BaTiO_3$-Komponenten mit der Zeit. Innerhalb von 1200 s fällt die Streuintensität am O auf 35 % und die am Ti auf 40 % des Anfangswertes ab. Die Intensität der Ba-Streuung verringert sich im Gegensatz zur $\begin{bmatrix}2&0\\0&2\end{bmatrix}$-Rekonstruktion während der gesamten Messdauer kontinuierlich auf 60 % des Anfangswertes.

Durch die kürzere Messdauer (20 s) für alle $BaTiO_3$-Komponenten lassen sich Intensitätsänderungen der Ti- und O-Streuung in den ersten 100–200 s

verfolgen. Während die Intensität für O-Streuung kontinuierlich abnimmt, steigt die Streuung am Ti in den ersten 100 s an, erreicht zwischen 100–200 s ein Maximum und nimmt dann mit einer vergleichbaren Rate wie O ab. Dieser Effekt wird im Spektrum in Abbildung 4.29a ausgemittelt, da die Aufnahme eines vollständigen Spektrums bereits 100 s dauert.

Die höhere Ba-Streuintensität und deren kontinuierliche Verringerung mit der Zeit stellt einen wesentlichen Unterschied zwischen der $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 2 & 3 \end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 6 \end{bmatrix}$- und der $\begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}$-rekonstruierten Oberfläche dar, für die eine TiO_2-Terminierung wahrscheinlich ist. Es kann gefolgert werden, dass die einfallenden He^+-Ionen schon während der ersten LEIS-Messung sowohl an Ti und O als auch Ba gestreut werden. Dazu müssen alle drei $BaTiO_3$-Komponenten ausreichend an der Oberfläche exponiert sein. Da eine einheitliche Rekonstruktion auf der gesamten Oberfläche vorliegt, muss die Oberflächenexposition von Ba, Ti und O durch deren atomare Struktur vermittelt werden. Eine geschlossene, volumenähnliche TiO_2- oder BaO-Terminierung kann dementsprechend als unwahrscheinlich angesehen werden. In Übereinstimmung mit den LEIS-Ergebnissen sind stöchiometrische Oberflächen vorstellbar, die durch ausgeprägte Relaxationen Ba, Ti und O in der obersten Monolage aufweisen. Aufgrund der dichten Packung der Perowskitstruktur muss dies mit massiven Abweichungen von der Volumenstruktur einhergehen. Alternativ können nicht stöchiometrische Terminierungen vorliegen, welche O-Leerstellen oder Kationen-Adatome aufweisen.

Die Abnahme der Ti- und O-Streuintensität im Verlauf der 20-minütigen Messung kann wie in Abschnitt 4.1.2 im Wesentlichen durch präferenzielles Sputtern von Ti und O erklärt werden. Dementsprechend sollte eine Anreicherung der Oberfläche mit Ba zu beobachten sein. Die Ursache für die kontinuierliche Verringerung der Ba-Streuintensität beruht möglicherweise auf der Zerstörung der Oberflächenstruktur durch Sputtern. Die Veränderungen der Ti- und O-Streuintensitäten während der ersten 100 s deuten auf eine verstärkte Wechselwirkung zwischen He^+-Ionen und den Ti- beziehungsweise O-Atomen der frisch präparierten Oberfläche hin. Dies kann als Indiz für eine TiO_{2-x}-Terminierung gelten, da die Oberfläche während der ersten 100 s nur geringfügig durch den Ionenbeschuss geschädigt ist. Auch die deutlichen Veränderungen der Ti- und O-Intensität während der in situ LEIS-Messungen (4.1.2) stehen im Einklang mit der Bildung einer TiO_{2-x}-Terminierung beim UHV-Tempern über 1100 K. Da sich jedoch in den LEIS-Messungen strukturelle Eigenschaften der Oberfläche und präferenzielles Sputtern überlagern, ist eine Interpretation bezüglich der Oberflächenterminierung mit gewissen Unsicherheiten behaftet.

Die Untersuchung der Ti 2p-, Ba 3d-, O 1s-Rumpfniveaus mit XPS ergibt die in Abbildung 4.30 mit einer durchgezogenen Linie dargestellten Spektren. Zum Vergleich sind die XPS-Linien einer oxidierten (001)-Oberfläche gestrichelt eingezeichnet. Die Intensitätsverhältnisse Ba : Ti : O entsprechen denen von stöchiometrischem $BaTiO_3$(001)

Während die O 1s-Linie gegenüber der oxidierten Oberfläche nur geringfügig verbreitert ist, sind an den Ti 2p- und den Ba 3d-Linien ausgeprägte

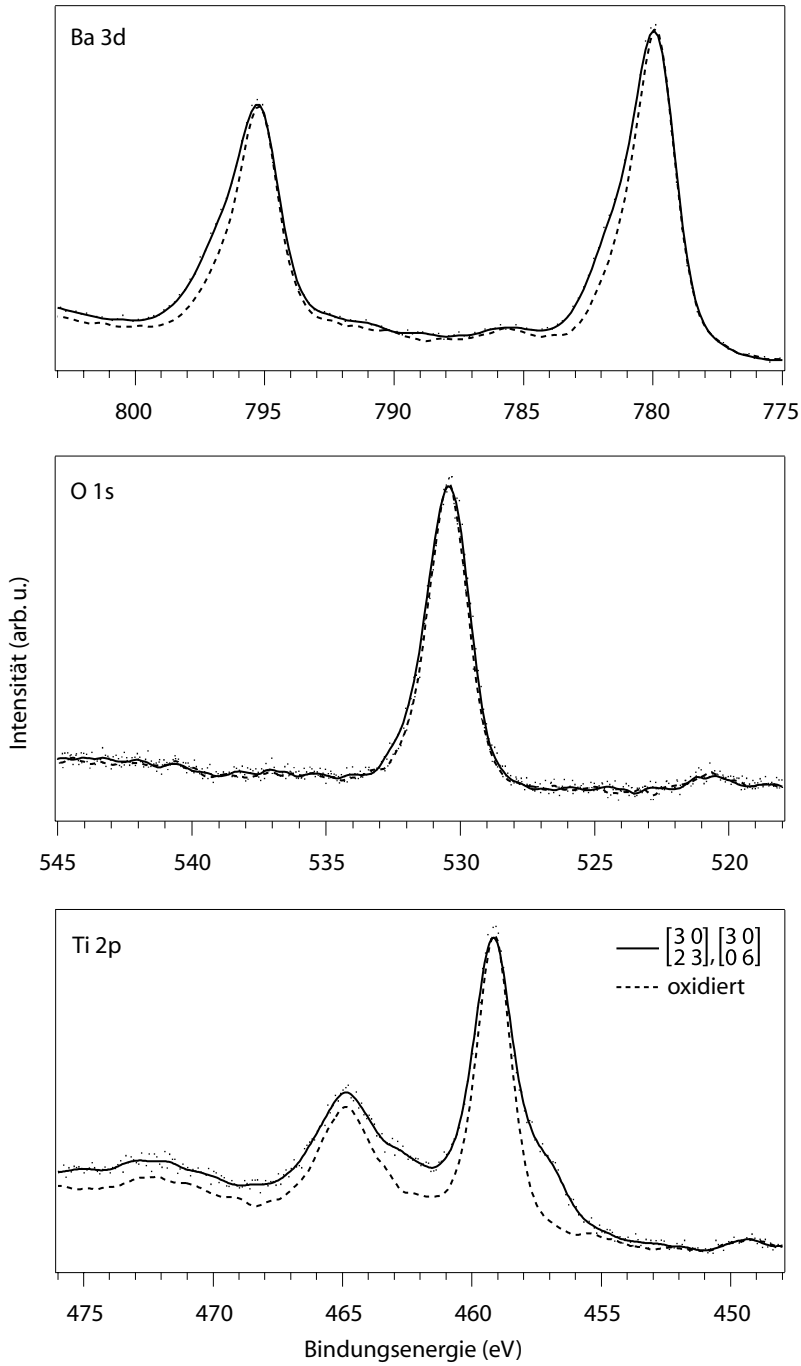


Abbildung 4.30
XPS-Spektren der Ba 3d-, O 1s- und Ti 2p-Niveaus von $\begin{bmatrix}3&0\\2&3\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$-rekonstruiertem und oxidiertem (10^{-4} hPa O_2, 1300 K) $BaTiO_3(001)$
XPS, AlKα (1486,6 eV)

Schultern zu erkennen. Wie im Fall der gesputterten, defektreichen Oberflächen diskutiert wird (4.1.2), treten die Schultern der Ba 3d-Linien auf der Seite höherer Bindungsenergien infolge von Defekten (O-Leerstellen) oder einer oberflächenspezifischen O-Unterkoordination auf. Während aus den Messungen an der $\begin{bmatrix}2&0\\0&2\end{bmatrix}$-rekonstruierten Oberfläche auf volumenkoordiniertes Ba ($BaTiO_3(001)$ mit TiO_2-Terminierung) geschlossen wird, können die Ba-Ionen der $\begin{bmatrix}3&0\\2&3\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$-rekonstruierten (001)-Oberfläche nicht von einer vollständigen TiO_2-Lage bedeckt sein.

Die Schulter auf der niederenergetischen Seite der Ti 2p-Niveaus ist charakteristisch für eine verringerte O-Koordination des Ti-Ions. Dabei kann es sich wie im Fall der $\begin{bmatrix}2&0\\0&2\end{bmatrix}$-Oberfläche um 5-fach koordiniertes Oberflächen-Ti oder um 4-fach koordiniertes Ti in Ti^{3+}-O-Leerstellenkomplexen handeln.

Eine Unterscheidung der O-Koordination des Ti-Ions ist anhand des 1 eV-Bandlückenzustandes in UPS möglich. UPS-Spektren der $\begin{bmatrix}3 & 0\\2 & 3\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3 & 0\\0 & 6\end{bmatrix}$-rekonstruierten $BaTiO_3(001)$-Oberfläche mit He I- und He II-Licht sind in Abbildung 4.31 dargestellt. Vergleichbar mit der gesputterten Oberfläche (4.1.2) ist die Austrittsarbeit auf ≈2,8 eV abgesenkt. Die Valenzband-Oberkante liegt unverändert bei etwa 3,5 eV.

Bemerkenswert ist die ausgeprägte Bandlückenemission bei einer Bindungsenergie von 1 eV. Der Zustand ist schärfer ausgebildet als an der gesputterten Oberfläche und erreicht eine vergleichbare Intensität. Wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben, kann diese Emission Ti^{3+}-O-Leerstellenkomplexen zugeordnet werden. Zusammen mit der niederenergetischen Schulter der Ti 2p-Linien (XPS) deutet dies auf die Existenz von 4-fach koordiniertem Ti und O-Leerstellen hin. Die Intensität bei 2–3 eV ist im Spektrum der $\begin{bmatrix}3 & 0\\2 & 3\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3 & 0\\0 & 6\end{bmatrix}$-rekonstruierten Oberfläche deutlich sichtbar. Durch Subtraktion des He Iβ (23,1 eV)-Satellitenspektrums (4 % der He Iα-Intensität) lässt sich die Struktur nicht unterdrücken, so dass die Emission zwischen 2–3 eV als ein tatsächliches Merkmal der elektronischen Struktur von $BaTiO_3(001)$-Oberflächen angesehen werden kann.

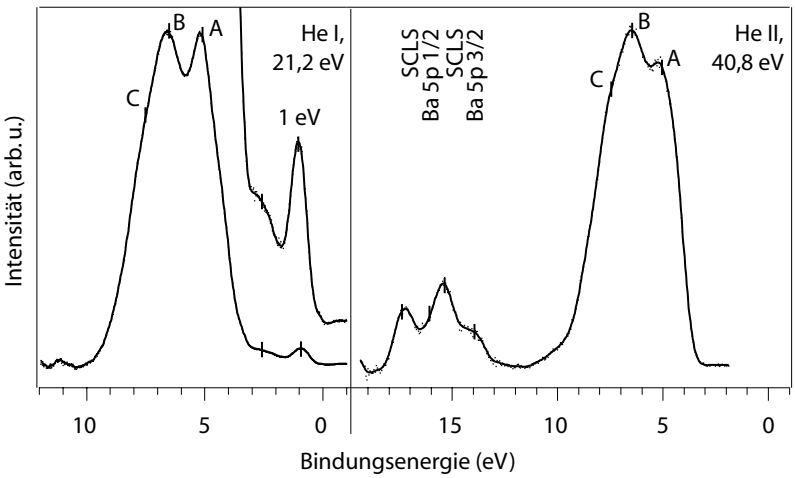


Abbildung 4.31
UPS-Spektren an $\begin{bmatrix}3 & 0\\2 & 3\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3 & 0\\0 & 6\end{bmatrix}$-rekonstruiertem $BaTiO_3(001)$, UPS, He I (21,2 eV), He II (40,8 eV)

Im Valenzband lassen sich die drei charakteristischen Strukturen der $BaTiO_3(001)$-Oberfläche A (5,1 eV), B (6,5 eV) und C (7,5 eV) erkennen. Abhängig von der Anregungsenergie (He I-, He II-Licht) treten Intensitätsunterschiede zwischen dem oberen und dem unteren Teil des Valenzbandes auf. Diese Merkmale stimmen mit UPS-Untersuchungen an anderen $BaTiO_3(001)$-Oberflächen (4.1) überein. Verglichen mit der $\begin{bmatrix}2 & 0\\0 & 2\end{bmatrix}$-Rekonstruktion fällt die hohe Intensität der Linie A im He I-Spektrum (Abbildung 4.31) auf. Möglicherweise besteht hier ein Zusammenhang mit der hohen Intensität des 1 eV-Bandlückenzustandes. Für die sichere Zuordnung der Valenzbandzustände sind jedoch differenziertere Untersuchungen mit hoher Energie- und Winkelauflösung sowie grundlegende Annahmen zur atomaren Struktur und zu Bindungszuständen in der Oberfläche notwendig.

In Übereinstimmung mit der Schulter der Ba 3d-Linien im XPS-Spektrum dominieren an den Ba 5p-Linien im He II-Spektrum die beiden Spin-Bahn-Komponenten, die durch O-Unterkoordination hervorgerufen werden.

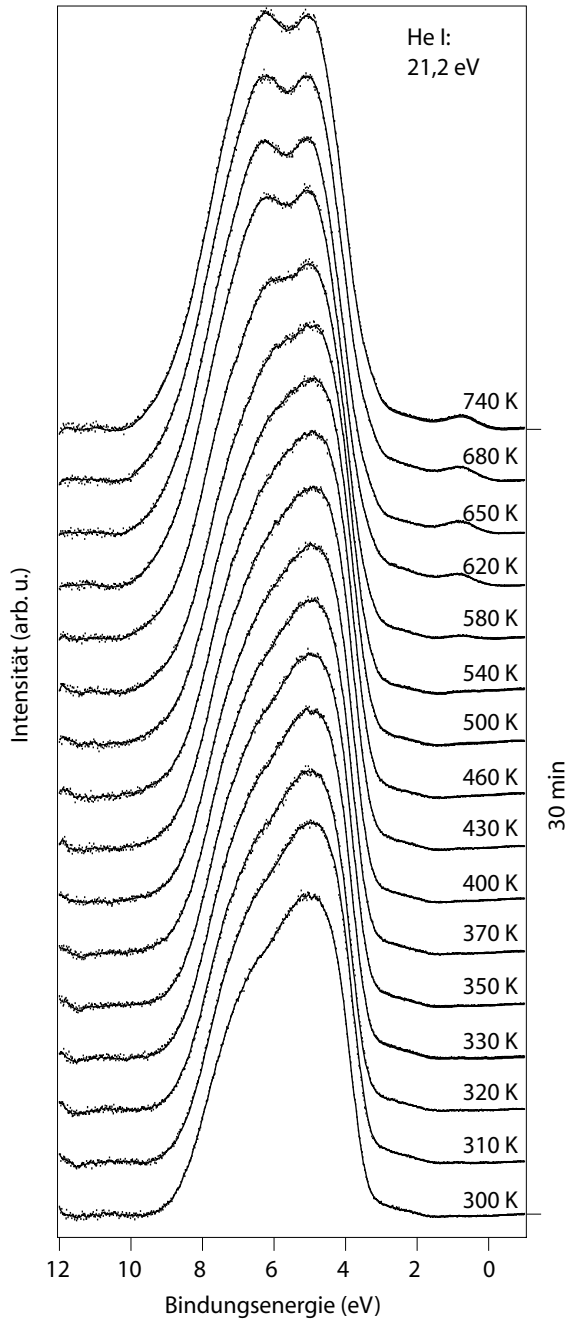


Abbildung 4.32
UPS-Spektren während der Desorption von bei Raumtemperatur adsorbiertem O/O_2 auf $\begin{bmatrix}3 & 0\\2 & 3\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3 & 0\\0 & 6\end{bmatrix}$-rekonstruiertem $BaTiO_3(001)$, UPS, He I (21,2 eV),

Nach Adsorption von 1000 L O_2 bei Raumtemperatur auf der $\begin{bmatrix}3 & 0\\2 & 3\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3 & 0\\0 & 6\end{bmatrix}$-rekonstruierten Oberfläche wird ein Spektrum wie das am unteren Ende von Abbildung 4.32 erhalten. Die Bandlückenemission bei 1 eV ist verschwunden und das Valenzband ist um etwa 0,2 eV in Richtung Fermikante verschoben. Die beiden Strukturen A (5,1 eV), B (6,5 eV) des Valenzbandes bilden eine unstrukturierte Einheit. Die Austrittsarbeit liegt nach der Adsorption bei ≈4,2 eV. Unverändert ist jedoch die Emission zwischen 2–3 eV zu erkennen.

Es kann angenommen werden, dass nach einem Angebot von 1000 L O_2 bei Raumtemperatur die Oberfläche bis zur Sättigung mit O/O_2 belegt ist. Im Bereich des Valenzbandes überlagern sich folglich O 2p-Zustände von adsorbiertem O/O_2 und von $BaTiO_3(001)$. Inwieweit die Adsorption von O_2 mit einer Dissoziation einhergeht, ist anhand der Spektren nicht zu entscheiden (4.1.3). Aufgrund der niedrigen Probentemperatur wird die Diffusion von O

in das Kristallvolumen ausgeschlossen. Demzufolge sollte O/O_2 nur auf der Oberfläche adsorbiert sein. Da der Bandlückenzustand bei 1 eV durch die Raumtemperatur-O/O_2-Adsorption unterdrückt wird, müssen die für diesen Zustand relevanten Ti^{3+}-O-Leerstellen überwiegend in der obersten Lage lokalisiert sein. Die Intensität bei 2–3 eV wird weder durch O/O_2-Adsorption bei Raumtemperatur (Abbildung 4.32) noch bei 1300 K (Abbildung 4.20) beeinflusst. Aus diesem Grund ist ein direkter Zusammenhang der 2–3 eV-Emission mit O-Leerstellen in der oberen Atomlage analog zum 1 eV-Zustand unwahrscheinlich. Aus LEED-Untersuchungen ergibt sich, dass die $\begin{bmatrix}3&0\\2&3\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$-Rekonstruktion durch O/O_2-Adsorption nicht aufgehoben wird. Daraus kann gefolgert werden, dass die $\begin{bmatrix}3&0\\2&3\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$- gegenüber der $\begin{bmatrix}2&0\\0&2\end{bmatrix}$-rekonstruierten (001)-Oberfläche Veränderungen aufweist, die nicht ausschließlich auf Ti^{3+}-O-Leerstellen-Komplexen zurückgeführt werden können.

Während des Aufheizens der Oberfläche bis auf 740 K wurden UPS-Spektren des Valenzband- und Bandlückenbereichs aufgenommen. Der 1 eV-Bandlückenzustand und die für reduziertes $BaTiO_3$(001) typischen Valenzbandstrukturen A, B und C erscheinen bei ≈600 K wieder. In diesem Temperaturbereich wird auch die Verschiebung des Valenzbandes in Richtung Fermikante aufgehoben. Diese Veränderungen deuten auf die Desorption von O/O_2 hin und sind vergleichbar mit Untersuchungen an der bei 1300 K oxidierten (001)-Oberfläche (4.1.3), die ebenfalls eine $\begin{bmatrix}3&0\\2&3\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3&0\\2&3\end{bmatrix}$-Rekonstruktion aufwies. Nach Raumtemperatur-Adsorption treten die Effekte allerdings bei niedrigeren Temperaturen auf. Die Temperaturdifferenz beträgt ≈200 K. Möglicherweise liegen die O/O_2-Spezies in diesem Fall in einem weniger fest gebundenen Zustand vor. Zur Klärung dieser Frage sind jedoch umfassendere Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen O/O_2 und der $BaTiO_3$(001)-Oberfläche erforderlich.

Unter Einbeziehung aller Messergebnisse lassen sich für die $\begin{bmatrix}3&0\\2&3\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$-rekonstruierte (001)-Oberfläche verschiedene Merkmale festhalten. STM- und LEED-Messungen zeigen, dass die gesamte Oberfläche, die atomar glatte Terrassen mit Doppellagen-Stufenhöhe aufweist, von der Rekonstruktion einheitlich bedeckt ist. Da He^+-Ionenstreuung sowohl an Ti- als auch an Ba-Atomen mit deutlicher Intensität stattfindet, wird eine volumenähnliche TiO_2- oder BaO-Terminierung ausgeschlossen. Die Ba 3d- und Ba 5p-Zustände zeigen Verschiebungen (XPS, UPS), die auf O-Unterkoordination hinweisen. Schultern an den Ti 2p-Zustände (XPS) sowie eine deutliche Bandlückenemission bei 1 eV (UPS) sind ein Indiz für 4-fach O-koordinierte Ti^{3+}-Ionen. Aufgrund der Auslöschung dieses Zustandes bei Raumtemperatur-Adsorption von O/O_2 ist eine Lokalisierung der Ti^{3+}-O-Leerstellen-Komplexe in der obersten Monolage wahrscheinlich.

Demzufolge sind an der $\begin{bmatrix}3&0\\2&3\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$-Rekonstruktion auf $BaTiO_3$(001) im Gegensatz zur $\begin{bmatrix}2&0\\0&2\end{bmatrix}$-Überstruktur sowohl O-Leerstellen als auch Ti- und Ba-Ionen direkt beteiligt. Es liegt eine nicht stöchiometrische Rekonstruktion vor. Aus den Messdaten ergibt sich nicht unmittelbar ein Rekonstruktionsmodell, durch das ausgehend von der $BaTiO_3$-Volumenstruktur die Position aller beteiligten Spezies (einschließlich Defekten und Adatomen) beschrieben

werden kann. Unter Einbeziehung der im nächsten Abschnitt beschriebenen $\begin{bmatrix}-3 & 2\\ 2 & 3\end{bmatrix}/(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R56{,}3°$-Rekonstruktion wird ein Modell zur Erklärung der auftretenden Überstruktur-Periodizitäten entwickelt (Seite 94).

$\begin{bmatrix}-3 & 2\\ 2 & 3\end{bmatrix}/(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R56{,}3°$-Rekonstruktion

Während die $\begin{bmatrix}3 & 0\\ 2 & 3\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3 & 0\\ 0 & 6\end{bmatrix}$-rekonstruierten (001)-Oberflächen durch Ar^+-Sputtern und UHV-Tempern vergleichsweise sauber und wohlgeordnet präpariert werden können, wird die Untersuchung der $\begin{bmatrix}-3 & 2\\ 2 & 3\end{bmatrix}$-Rekonstruktion durch die schwierige Reproduzierbarkeit der Präparationsbedingungen erschwert. Der Beschuss der (001)-Oberfläche mit Ar^+-Ionen, gefolgt von Temperzyklen in UHV und 10^{-4} hPa O_2-Atmosphäre, ergab in einigen Fällen eine einheitliche $\begin{bmatrix}-3 & 2\\ 2 & 3\end{bmatrix}/(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R56{,}3°$-Rekonstruktion der (001)-Oberfläche.

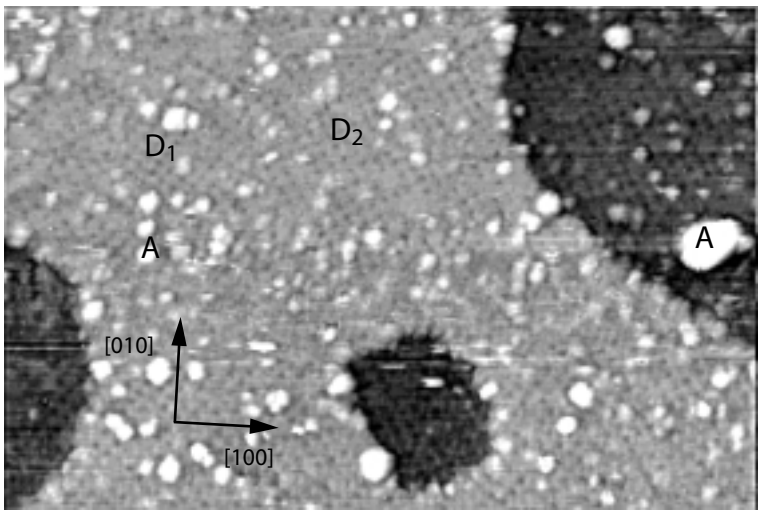


Abbildung 4.33
STM-Übersichtsbild von $\begin{bmatrix}-3 & 2\\ 2 & 3\end{bmatrix}$-rekonstruiertem $BaTiO_3$(001), STM, (80 × 55) nm^2, U = 2,7 V, I = 0,026 nA

In Abbildung 4.33 ist ein STM-Übersichtsbild der $\begin{bmatrix}-3 & 2\\ 2 & 3\end{bmatrix}$-Rekonstruktion dargestellt. Die Stufen haben $BaTiO_3$-Doppellagenhöhe von 0,4 nm. Wegen der über die Terrassen verteilten Anhäufungen A waren in den Messungen nur für kurze Zeiten stabile Abbildungsbedingungen zu erreichen. Während die Anhäufungen Höhen bis zu 1 nm aufweisen, beträgt die Korrugation der Überstruktur in diesem Bild nur 0,07 nm. Der Kontrast und die Korrugation der $\begin{bmatrix}-3 & 2\\ 2 & 3\end{bmatrix}$-Rekonstruktion verändern sich allerdings stark mit dem Zustand der Tunnelspitze. Die verschiedenen Domänen D_1, D_2 entstehen durch die Ausrichtung der Rekonstruktion (56,3° und -56,3°) zum (001)-Gitter.

Hinsichtlich der gleichmäßig über die Oberfläche verteilten Anhäufungen A können in XPS- und LEIS-Messungen keine Verunreinigungen der Oberfläche durch Fremdatome nachgewiesen werden. Die Anhäufungen treten unabhängig von Defektstrukturen wie Domänengrenzen oder Stufenkanten auf. Im Rahmen der Messungen ließ sich nicht klären, ob sich die Anhäufungen zusammen mit der Rekonstruktion durch Segregation (4.1.3) bilden oder als Verunreinigungen aus der Gasphase adsorbiert werden. Da die Anhäufungen weniger als 10 % der Oberfläche bedecken, werden sie bei der Diskussion der Messergebnisse zur $\begin{bmatrix}-3 & 2\\ 2 & 3\end{bmatrix}$-Rekonstruktion vernachlässigt.

Eine eindeutige Beschreibung der Überstruktur wird anhand der in Abbildung 4.34a, b gezeigten STM- und LEED-Messungen erreicht. Die

Breite der quadratischen $\begin{bmatrix}-3 & 2\\ 2 & 3\end{bmatrix}$-Überstrukturmasche beträgt $\sqrt{13} \times 0{,}4$ nm = 1,44 nm. Innerhalb dieser Überstrukturzelle lassen sich mit dem STM weitere Strukturen abbilden, wobei deren Kontrast empfindlich vom Zustand der Tunnelspitze abhängt (Abbildung 4.34a, c). Werden alle Strukturen innerhalb der $\begin{bmatrix}-3 & 2\\ 2 & 3\end{bmatrix}$-Masche mit der gleichen Korrugation abgebildet, ergibt sich ein STM-Bild wie in Abbildung 4.34c. Daraus kann eine $\begin{bmatrix}-0,5 & 1,5\\ 1,5 & 0,5\end{bmatrix}$-Überstrukturmasche bestimmt werden, durch die sich jedoch nicht alle Reflexe des LEED-Musters erklären lassen. Bezogen auf das (1×1)-Substratgitter wird die $\begin{bmatrix}-3 & 2\\ 2 & 3\end{bmatrix}$-Rekonstruktion schematisch in Abbildung 4.34d dargestellt. Durch die Überlagerung der Beugungsreflexe der zwei unterschiedlich orientierten Domänen lässt sich das LEED-Muster verstehen (Abbildung 4.34d). Zusätzlich treten schwache Reflexe einer $\begin{bmatrix}2 & 0\\ 0 & 2\end{bmatrix}$-Struktur, die im STM nicht abgebildet wurde, auf.

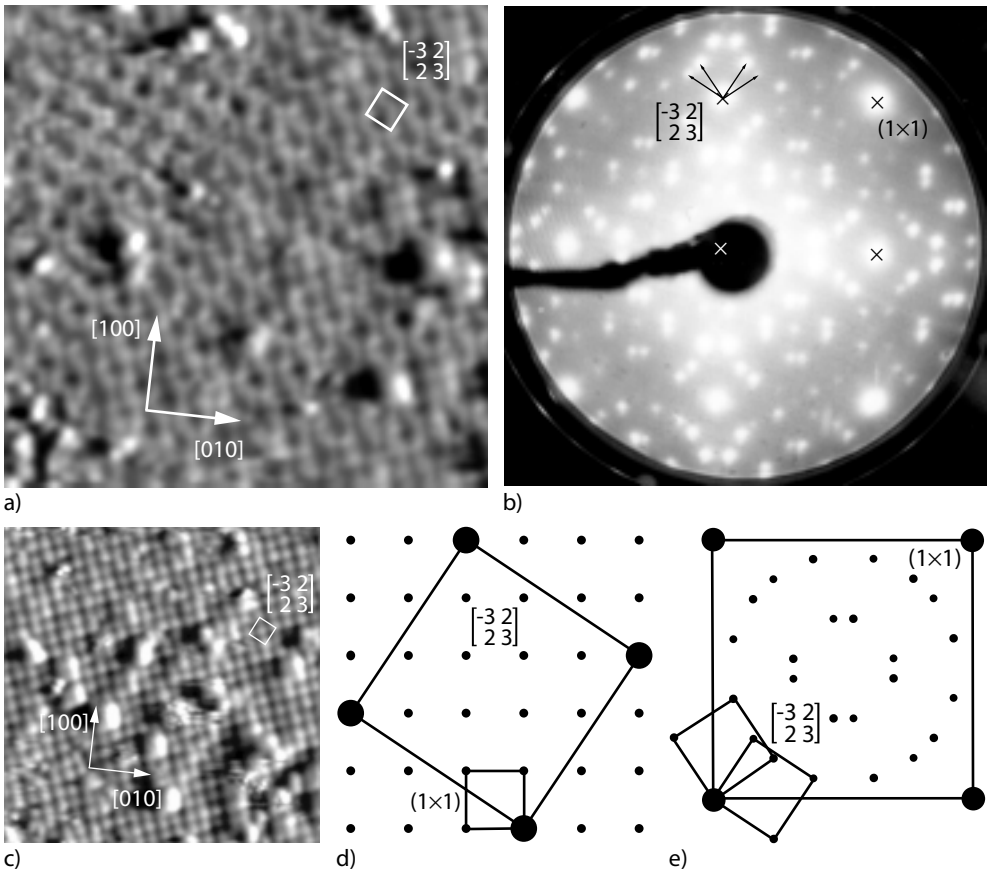


Abbildung 4.34
$\begin{bmatrix}-3 & 2\\ 2 & 3\end{bmatrix}$-Rekonstruktion

a) hochaufgelöste STM-Abbildung, (25 × 25) nm^2, U = 2 V, I = 0,012 nA

b) LEED-Muster, E = 37,7 eV,

c) veränderter STM-Bildkontrast, (25 × 25) nm^2, U = 2 V, I = 0,012 nA,

d) Realraumschema der $\begin{bmatrix}-3 & 2\\ 2 & 3\end{bmatrix}$-Rekonstruktion

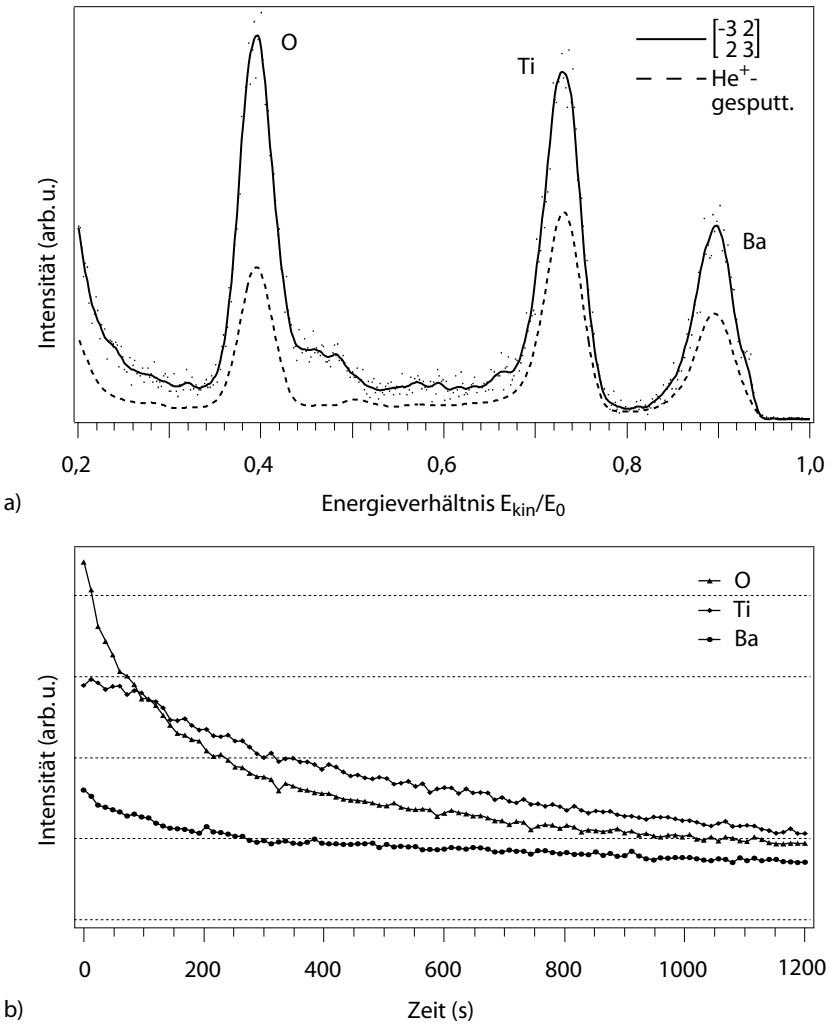
e) Überlagerung der zwei Überstrukturdomänen im reziproken Raum

Die chemische Zusammensetzung der obersten Monolage der $\begin{bmatrix}-3 & 2\\ 2 & 3\end{bmatrix}$-Rekonstruktion wurde mit LEIS untersucht. Das durchgezogene LEIS-Spektrum in Abbildung 4.35a zeigt, dass He^+-Ionen bereits während der ersten 100 s an allen $BaTiO_3$-Komponenten gestreut werden, wobei die Intensitätsverhältnisse vergleichbar mit denen an der $\begin{bmatrix}3 & 0\\ 2 & 3\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3 & 0\\ 0 & 6\end{bmatrix}$-rekonstruierten (001)-Oberfläche sind. Die geringe Intensität bei E_{kin}/E_0 = 0,44 – 0,48 kann auf Streuung durch F (0,46) oder Ne (0,48) zurückzuführen sein, dessen Herkunft nicht eindeutig geklärt ist. Innerhalb von 30 min nimmt die Streuintensität an Ba und Ti auf 55 % und an O auf 40 % der Anfangsintensität ab (gestrichelt). Die Intensitätsänderung bei fortgesetztem Ionenbeschuss (Abbildung 4.35b) zeigt eine kontinuierliche Abnahme der Ba-, Ti- und O-Streuung. Im Verlauf

Abbildung 4.35
LEIS-Messungen der $\begin{bmatrix}-3 & 2\\ 2 & 3\end{bmatrix}$-rekonstruierten und der He^+-gesputterten $BaTiO_3$(001)-Oberfläche

a)LEIS-Spektren, He^+, 550 eV, 145°,

b) zeitliche Änderung der Ba-, Ti- und O-Streuintensitäten bei He^+-Beschuss (550 eV, 145°)



von 1200 s fällt die Streuintensität am Ba auf 50 %, am Ti auf 40 % und am O auf 25 % des Anfangswertes. Um die Daten mit den LEIS-Spektren der $\begin{bmatrix}3 & 0\\ 2 & 3\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3 & 0\\ 0 & 6\end{bmatrix}$-rekonstruierten Oberfläche vergleichen zu können, ist es notwendig, die Streuintensität zu normieren. Auf diese Weise wird zum Beispiel der Ionenstrom während verschiedener Messungen berücksichtigt. Zur Normierung wurden die Intensitätsverhältnisse Ba : Ti : O = 0,7 : 1,3 : 1 nach Erreichen des Sputtergleichgewichts (t > 1200 s) herangezogen (4.2.1).

Es zeigt sich, dass der zeitliche Verlauf der Streuintensität von Ba, Ti und O nach etwa 100 s an der $\begin{bmatrix}3 & 0\\ 2 & 3\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3 & 0\\ 0 & 6\end{bmatrix}$-rekonstruierten und an der $\begin{bmatrix}-3 & 2\\ 2 & 3\end{bmatrix}$-rekonstruierten Oberfläche weitgehend identisch ist (Abbildung 4.29b). Unterschiede treten lediglich innerhalb der ersten 100 s auf. Dies erklärt die weitgehende Übereinstimmung zwischen den LEIS-Spektren der Rekonstruktionen, da sich aufgrund der Messdauer für ein vollständiges Spektrum (≈100 s) die Intensitätsunterschiede ausmitteln. An beiden Rekonstruktionen nimmt die O-Streuung in den ersten 100 s kontinuierlich ab. Während die Ti-Streuung im Fall der $\begin{bmatrix}3 & 0\\ 2 & 3\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3 & 0\\ 0 & 6\end{bmatrix}$-Rekonstruktion ansteigt, bleibt sie an der $\begin{bmatrix}-3 & 2\\ 2 & 3\end{bmatrix}$-Rekonstruktion etwa konstant. Eine Interpretation dieser Effekte ist schwierig, da wenig über die Wechselwirkung zwischen den He^+-Ionen und den $BaTiO_3$(001)-Oberflächen bekannt ist. Verglichen mit der TiO_2-terminierten $\begin{bmatrix}2 & 0\\ 0 & 2\end{bmatrix}$-Rekonstruktion, an der die Ba-Streuintensität bei Ionenbeschuss

zunimmt, zeigen die LEIS-Spektren der $\begin{bmatrix}3&0\\2&3\end{bmatrix}$-, $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}-3&2\\2&3\end{bmatrix}$-Rekonstruktionen jedoch nur geringfügige Unterschiede. Insofern kann von einer ähnlichen Zusammensetzung der oberen Monolage ausgegangen werden. Ebenso wie an der $\begin{bmatrix}3&0\\2&3\end{bmatrix}$-, $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$-Rekonstruktion deutet die zeitliche Veränderung der Streuintensität der $\begin{bmatrix}-3&2\\2&3\end{bmatrix}$-Rekonstruktion unter Ionenbeschuss dabei eher auf eine TiO_{2-x}-Terminierung hin. Durch die Überlagerung von Einflüssen der Oberflächenstruktur und präferenziellem Sputtern in den LEIS-Spektren kann die Zusammensetzung der $\begin{bmatrix}3&0\\2&3\end{bmatrix}$-, $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}-3&2\\2&3\end{bmatrix}$-Rekonstruktionen nicht genau bestimmt werden. Hinzu kommt, dass Adatome oder Defektstrukturen der Rekonstruktionen sich durch den Ionenbeschuss bereits innerhalb der ersten 100 s stark verändern können.

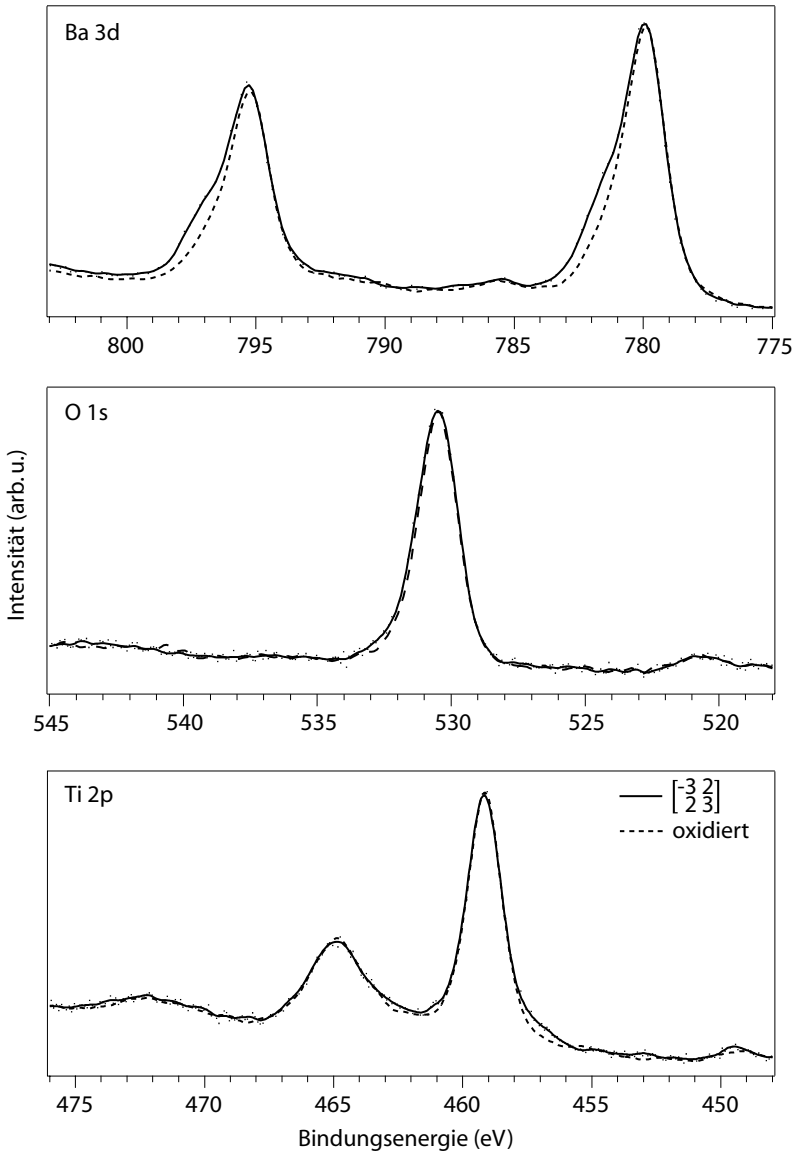


Abbildung 4.36
XPS-Spektren der Ba 3d-, O 1s- und Ti 2p-Niveaus von $\begin{bmatrix}-3&2\\2&3\end{bmatrix}$-rekonstruiertem und oxidiertem $BaTiO_3$(001) (10^{-4} hPa O_2, 1300K), XPS, AlKα (1486,6 eV)

In Abbildung 4.36 sind XPS-Spektren der Ti 2p-, Ba 3d-, O 1s-Rumpfniveaus der $\begin{bmatrix}-3&2\\2&3\end{bmatrix}$-Rekonstruktion als durchgezogene Linien dargestellt. Zum Vergleich sind die Übergänge einer oxidierten (100)-Oberfläche gestrichelt eingezeichnet. Aus den Intensitätsverhältnissen ergibt sich keine signifikante Abweichung vom stöchiometrischen Verhältnis.

Wie an der $\begin{bmatrix}3&0\\2&3\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$-rekonstruierten Oberfläche erscheint der O 1s-Übergang gegenüber der oxidierten Oberfläche geringfügig verbreitert. Sowohl die Ba 3d- als auch die Ti 2p-Linien weisen Schultern auf, die auf O-Unterkoordination der Kationen infolge von Defekten oder einer Position in der äußeren Monolage zurückzuführen sind. Während die Verschiebungen an den Ba 3d-Linien ähnlich ausgeprägt auftreten wie an der $\begin{bmatrix}3&0\\2&3\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$-Oberfläche, ist die Intensität der Schultern an den Ti 2p-Linien schwächer.

Zusammen mit den LEIS-Untersuchungen kann aus den XPS-Spektren nicht auf eine volumenähnliche, stöchiometrische Terminierung geschlossen werden. Wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben, sind im Fall einer TiO_2-Terminierung, Verschiebungen nur an den Ti 2p-Linien zu erwarten. Für eine BaO-Terminierung hingegen sollten übereinstimmend mit den XPS-Spektren hauptsächlich Verschiebungen an den Ba-XPS-Linien auftreten, da die Ti-Ionen in der zweiten Lage vollständig O-koordiniert sind. Allerdings wären bei einer geschlossenen BaO-Terminierung größere Differenzen in den LEIS-Spektren zu erwarten.

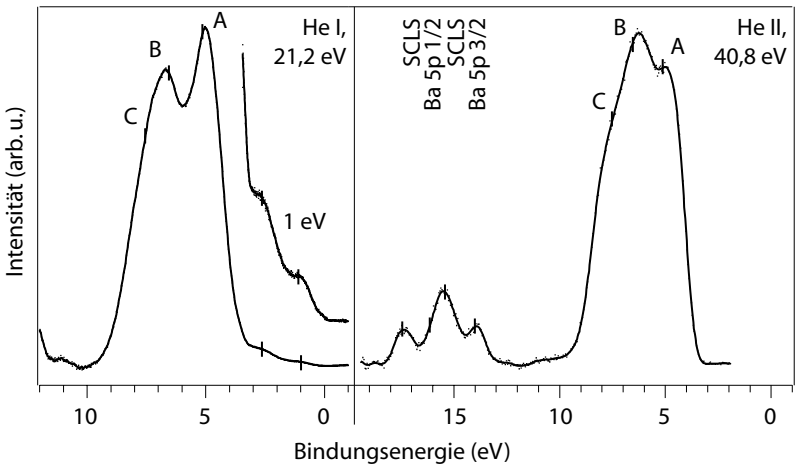


Abbildung 4.37
UPS-Spektren an $\begin{bmatrix}-3&2\\2&3\end{bmatrix}$-rekonstruiertem $BaTiO_3(001)$, $BaTiO_3(001)$, UPS, He I (21,2 eV), He II (40,8 eV)

Die Untersuchung der elektronischen Struktur des Valenzbandes und der Bandlücke der $\begin{bmatrix}-3&2\\2&3\end{bmatrix}$-rekonstruierten Oberfläche von $BaTiO_3(001)$ mit UPS (He I- und He II-Licht) ergibt die in Abbildung 4.37 dargestellten Spektren. Die Austrittsarbeit beträgt ≈3,5 eV. Das entspricht der schwach reduzierten Oberfläche. Die Valenzband-Oberkante liegt 3,5 eV unter dem Ferminiveau.

Ebenso wie die Schulter an den Ti 2p-Niveaus ist die Intensität des Bandlückenzustandes bei 1 eV gegenüber der $\begin{bmatrix}3&0\\2&3\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$-rekonstruierten Oberfläche deutlich verringert. Die Intensität bei 2–3 eV entwickelt an der $\begin{bmatrix}-3&2\\2&3\end{bmatrix}$-Oberfläche ein Maximum bei 2,3 eV. Im Vergleich zur stöchiometrischen, TiO_2-terminierten $\begin{bmatrix}2&0\\0&2\end{bmatrix}$-Rekonstruktion (4.2.1) deuten die Bandlückenzustände auf defektinduzierte Veränderungen hin. Übereinstimmend mit den LEIS- und XPS-Messungen spricht dies gegen eine TiO_2-Terminierung.

Im Bereich des Valenzbandes lassen sich die Strukturen A (5,1 eV), B (6,5 eV) und C (7,5 eV) unterscheiden. Ebenso werden die für $BaTiO_3(001)$ charakteristischen Intensitätsveränderungen bei Anregung mit He I- und He II-Licht beobachtet. Vergleich mit der $\begin{bmatrix}3&0\\2&3\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$-Rekonstruktion ergibt eine ähnliche Formen der Valenzbänder bei He II-Anregung.

Bei Anregung mit He I-Licht nimmt die Intensität der Linie A stark zu. Die 1 eV-Bandlückenemission an der $\begin{bmatrix} -3 & 2 \\ 2 & 3 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion ist jedoch gering, was einem direktem Zusammenhang zwischen beiden Strukturen widerspricht. Die Form der Ba 5p-Zustände im He II-Spektrum bestätigt die bereits in den XPS-Untersuchungen beobachtete chemische Verschiebung der Ba-Übergänge durch O-Unterkoordination.

Ein Vergleich der elektronischen Struktur (XPS, UPS) der $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 2 & 3 \end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 6 \end{bmatrix}$- und der $\begin{bmatrix} -3 & 2 \\ 2 & 3 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion zeigt, dass die Oberflächen bezüglich der energetischen Lage dieselben Zustände und Verschiebungen aufweisen. Unterschiede treten vor allem in der Intensität der Schultern an den Ti 2p-Zuständen, dem Ti 3d-ähnlichen 1 eV-Bandlückenzustand und im oberen Teil des Valenzbandes auf. Folglich sind in der $\begin{bmatrix} -3 & 2 \\ 2 & 3 \end{bmatrix}$-rekonstruierten Oberfläche weniger Ti 3d-ähnliche Zustände besetzt. Damit bleibt offen, ob weniger Ti^{3+}-O-Leerstellen-Komplexe vorliegen oder ob die Besetzung der Ti 3d-ähnlichen Defektzustände zum Beispiel durch zusätzliche Adatome unterdrückt wird. In diesem Zusammenhang wird auf die beiden folgenden Abschnitte verwiesen.

Auf der Grundlage der experimentellen Ergebnisse können die Eigenschaften der $\begin{bmatrix} -3 & 2 \\ 2 & 3 \end{bmatrix}$-rekonstruierten $BaTiO_3(001)$-Oberfläche folgendermaßen zusammengefasst werden. Auf der (001)-Oberfläche bilden sich unter nicht eindeutig reproduzierbaren Präparationsbedingungen (Ar^+-Sputtern, Tempern in UHV und 10^{-4} hPa O_2-Atmosphäre) Terrassen mit einer einheitlichen $\begin{bmatrix} -3 & 2 \\ 2 & 3 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion aus. Aufgrund der Doppellagenhöhe der Terrassenstufen kann auf eine einheitliche Terminierung geschlossen werden. LEIS-Untersuchungen ergeben, dass eine stöchiometrische TiO_2- oder BaO-Terminierung unwahrscheinlich ist. Es zeigen sich in den LEIS-Spektren kaum Unterschiede zur nicht stöchiometrischen $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 2 & 3 \end{bmatrix}$-und $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 6 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion, die vermutlich eine TiO_{2-x}-Terminierung aufweist. Wie an der $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 2 & 3 \end{bmatrix}$-und $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 6 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion werden Verschiebungen an den Ba 3d- und Ba 5p-Zustände beobachtet, die auf O-Unterkoordination hindeuten (XPS, UPS). Ebenso treten Schultern an den Ti 2p-Zuständen (XPS) und Bandlückenzustände (1 eV und 2,3 eV) auf (UPS).

Die vergleichbaren Abstände der Überstrukturen (LEED, STM), die chemische Zusammensetzung (LEIS), die elektronische Struktur (XPS, UPS) der $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 2 & 3 \end{bmatrix}$-und $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 6 \end{bmatrix}$-rekonstruierten und der $\begin{bmatrix} -3 & 2 \\ 2 & 3 \end{bmatrix}$-rekonstruierten $BaTiO_3(001)$-Oberfläche sind ein Indiz für weitgehende Gemeinsamkeiten. Unterschiede wie die verschiedenen Intensitäten der Ti 2p- und der Ti 3d-ähnlichen, defektinduzierten Zustände lassen sich durch geringfügige strukturelle Veränderungen (Relaxation von Oberflächenatomen, Adatome) erklären.

Mischungen zwischen der $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 2 & 3 \end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 6 \end{bmatrix}$- und der $\begin{bmatrix} -3 & 2 \\ 2 & 3 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion

Neben den beschriebenen $BaTiO_3(001)$-Oberflächen mit einheitlichen Rekonstruktionen, die sich durch homogene Terrassenflächen mit Einheitszellen-Stufenhöhen auszeichnen, werden auch Mischungen der Rekonstruktion beobachtet. Treten die Rekonstruktionen in größeren Domänen auf, führt dies in den STM-Bildern zu helleren und dunkleren Bereichen auf den

Terrassen (Abbildung 4.26c). Ebenso werden Oberflächen mit kleinen Überstrukturdomänen und ungeordneten Bereichen beobachtet.

Das STM-Bild in Abbildung 4.38a zeigt ausgedehnte Domänen (>250 nm^2) mit $\begin{bmatrix}-3 & 2\\ 2 & 3\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3 & 0\\ 0 & 6\end{bmatrix}$-Rekonstruktionen. Zur besseren Unterscheidung der Bereiche wurden die Bilddaten differenziert. Dadurch wird die topographische Information der Bilder verfremdet. Stufenkanten verlaufen als helle Streifen von links oben nach rechts unten. Aus nicht differenzierten Bilddaten wurde ermittelt, dass die $\begin{bmatrix}-3 & 2\\ 2 & 3\end{bmatrix}$- gegenüber der $\begin{bmatrix}3 & 0\\ 0 & 6\end{bmatrix}$-Rekonstruktion etwas abgesenkt (≈0,1 nm) erscheint. Hierbei kann es sich um einen topographischen oder einen elektronischen Effekt in der STM-Messung handeln. Eine Fouriertransformation des STM-Bildes liefert scharfe Reflexe für die unterschiedlich orientierten Domänen der $\begin{bmatrix}3 & 0\\ 0 & 6\end{bmatrix}$- und der $\begin{bmatrix}-3 & 2\\ 2 & 3\end{bmatrix}$-Rekonstruktion (Abbildung 4.38b). Wegen der zweiatomaren Gitterbasis sind die ungeradzahligen Reflexe der $\begin{bmatrix}3 & 0\\ 0 & 6\end{bmatrix}$-Überstruktur entlang der [010]- und [100]-Hauptachsen ausgelöscht (4.2.2). Auch das LEED-Muster dieser Oberfläche (Abbildung 4.38c) weist scharfe Reflexe für beide Rekonstruktionen auf.

Während in Abbildung 4.38 die Überstrukturen große Domänen ausbilden, erscheinen andere rekonstruierte $BaTiO_3(001)$-Oberflächen eher ungeordnet. In Abbildung 4.39a werden mit dem STM mehrere Terrassen mit Einheitszellen-Stufenhöhe abgebildet, auf denen ungeordnete Bereiche sowie kleine Domänen (<15 nm × 15 nm) der $\begin{bmatrix}3 & 0\\ 0 & 6\end{bmatrix}$- und der $\begin{bmatrix}-3 & 2\\ 2 & 3\end{bmatrix}$-Rekonstruktion auftreten. Weiterhin sind eine Vielzahl von Strukturen (Löcher, Buckel) zu beobachten, die die Oberfläche auf atomarer Ebene rauh erscheinen lassen. Es fällt auf, dass die Basis der Rekonstruktionen deutliche Kontrastunterschiede

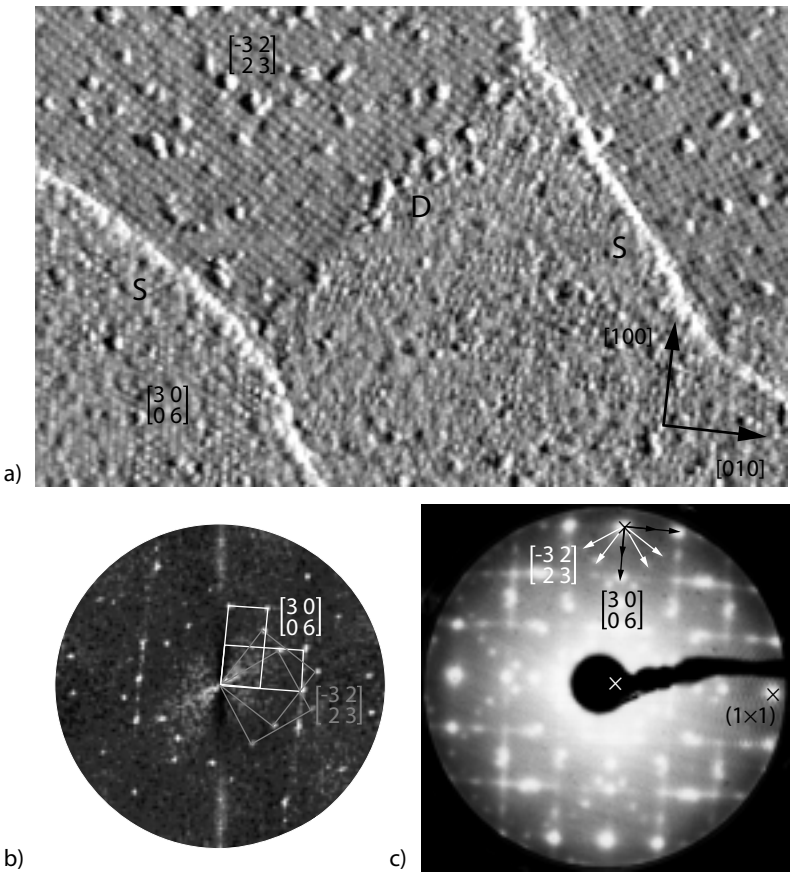


Abbildung 4.38
$\begin{bmatrix}3 & 0\\ 0 & 6\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}-3 & 2\\ 2 & 3\end{bmatrix}$-Überstrukturdomänen auf der $BaTiO_3(001)$-Oberfläche

a) STM-Bild (110 × 70) nm^2, U = 2,6 V, I = 0,05 nA),

b) Fouriertransformation des STM-Bildes,

c) LEED-Muster, E = 20 eV

aufweisen kann (Abbildung 4.39b). Aus den STM-Bildern geht nicht hervor, inwieweit es sich bei diesen Kontrasten um topographische oder elektronische Effekte handelt. Eindeutig kann jedoch gefolgert werden, dass die $\begin{bmatrix}3 & 0\\0 & 6\end{bmatrix}$- und die $\begin{bmatrix}-3 & 2\\2 & 3\end{bmatrix}$-Überstruktur in verschiedenen Modifikationen auftritt. Vorstellbar sind in diesem Zusammenhang Veränderungen der atomaren Struktur durch Relaxationen, Adatome oder offene Bindungen. Diese Phänomene könnten auch für die unterschiedlichen UPS- und LEIS-Spektren der $\begin{bmatrix}3 & 0\\2 & 3\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3 & 0\\0 & 6\end{bmatrix}$- und der $\begin{bmatrix}-3 & 2\\2 & 3\end{bmatrix}$-Rekonstruktion verantwortlich sein.

Der ungeordnete Eindruck der Oberfläche wird durch die unscharfen Reflexe der Fouriertransformation des STM-Bildes (Abbildung 4.39c) bestätigt. Die diffusen Reflexe der kleinen Domänen verschmelzen zu einem fast geschlossenen Ring mit einem reziproken Radius von $^{1}/_{1,2}$ nm^{-1}. Die Strukturen befinden sich also in einem mittleren Abstand zueinander, der etwa dem Dreifachen der $BaTiO_3$-Einheitszelle entspricht. Entsprechend dem Ordnungsgrad der Oberfläche ist auch das LEED-Muster relativ diffus und erlaubt keine Trennung zwischen Überstrukturreflexen der $\begin{bmatrix}3 & 0\\0 & 6\end{bmatrix}$- und der $\begin{bmatrix}-3 & 2\\2 & 3\end{bmatrix}$-Rekonstruktion (Abbildung 4.39d).

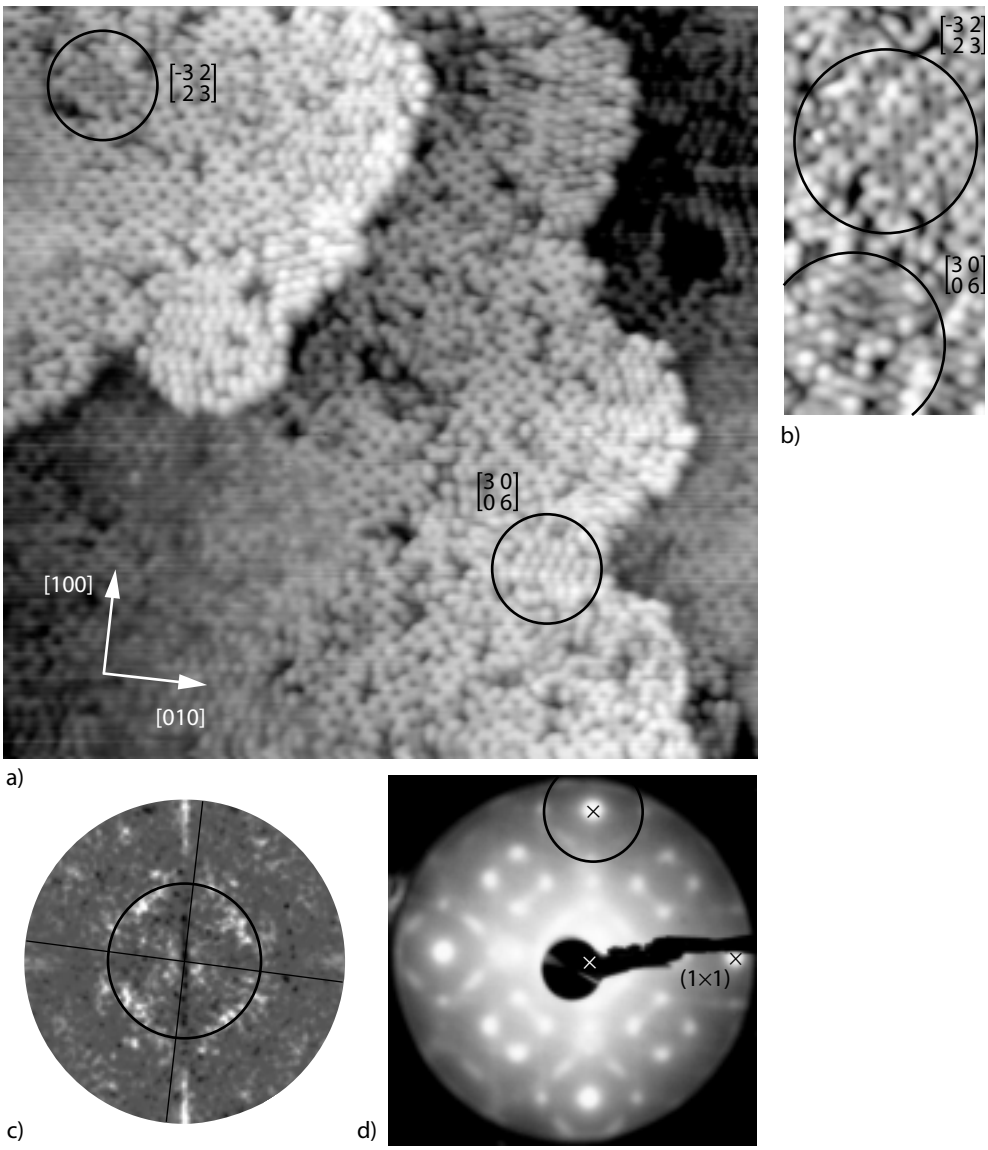


Abbildung 4.39
a) Ungeordnete $BaTiO_3$(001)-Oberfläche mit kleinen $\begin{bmatrix}3 & 0\\0 & 6\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}-3 & 2\\2 & 3\end{bmatrix}$-Überstrukturdomänen

a) STM-Bild, (65 × 65) nm^2, U = 2,6 V, I = 0,03 nA,

b) STM-Ausschnitt, (15 × 30) nm^2,

c) Fouriertransformation des STM-Bildes,

d) LEED-Muster, E = 19,6 eV

In LEIS- und XPS/UPS-Spektren von $BaTiO_3(001)$-Oberflächen mit beiden Rekonstruktionen treten beim Vergleich mit den oben beschriebenen Spektren der einheitlich rekonstruierten (001)-Oberflächen keine neuen Merkmale auf. In UPS-Untersuchungen werden wie an den einheitlich rekonstruierten Oberflächen ausgeprägte Intensitätsunterschiede der 1 eV-Bandlückenemission beobachtet.

Modell der nicht stöchiometrischen Rekonstruktionen

Im Folgenden wird versucht, anhand eines einfachen Modells die experimentellen Beobachtungen an der nicht stöchiometrischen $BaTiO_3(001)$-Oberfläche zusammenzufassen. Unter Einbeziehung sämtlicher Ergebnisse der $\begin{bmatrix}3&0\\2&3\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$- und der $\begin{bmatrix}-3&2\\2&3\end{bmatrix}$-Rekonstruktionen ergibt sich folgendes Bild. Da die ***Präparationsbedingungen*** schwierig zu differenzieren und zu reproduzieren sind, kann angenommen werden, dass sich die verschiedenen Rekonstruktionen unter ähnlichen thermodynamischen Bedingungen bilden.

Im Bezug auf die ***kristallographische Ordnung*** fällt auf, dass die Überstrukturen Periodizitäten aufweisen, die das 3-fache bis 3,6-fache des $BaTiO_3(001)$-Einheitsgitters betragen. Die Überstrukturen können sowohl die (001)-Oberfläche einheitlich bedecken als auch gleichzeitig auftreten. Dabei werden Domänen verschiedener Größe aber auch ungeordnete Bereiche mit den typischen Abständen zwischen den Strukturen gebildet. Die Symmetrie der Überstrukturen kann in mindestens einer Richtung durch eine Translation um den Oberflächenvektor <023> beschrieben werden. Weiterhin erscheint die Basis der Überstrukturen im STM nicht immer identisch, was auf eine Modifikation der atomaren Struktur hindeutet.

Die ***chemische Zusammensetzung*** der oberen Monolage der $\begin{bmatrix}3&0\\2&3\end{bmatrix}$-, $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}-3&2\\2&3\end{bmatrix}$-Rekonstruktionen (LEIS) unterscheidet sich von der stöchiometrischen, TiO_2-terminierten $\begin{bmatrix}2&0\\0&2\end{bmatrix}$-Oberfläche. Untereinander sind die LEIS-Spektren der Rekonstruktionen weitgehend identisch, abgesehen von geringfügigen Unterschieden während der ersten 100 s des He^+-Beschusses. Den LEIS-Messungen zufolge erscheint eine volumenähnliche TiO_2- oder BaO-Terminierung unwahrscheinlich. Ausgehend von den SAM- und LEIS-Untersuchungen beim Sputtern und UHV-Tempern kann angenommen werden, dass sich durch UHV-Tempern TiO_{2-x} an der (001)-Oberfläche anreichert.

Die ***elektronische Struktur*** der Rekonstruktionen wird durch die O-Unterkoordination der Ba- und Ti-Kationen geprägt. Aus dem Auftreten eines 1 eV-Bandlückenzustands kann auf 4-fach O-koordinierte Ti^{3+}-Ionen und O-Leerstellen geschlossen werden. Die Zustände und Verschiebungen der Rekonstruktionen sind identisch. Es werden jedoch unterschiedliche Intensitäten, insbesondere der Ti 2p-Zustände und des Ti-ähnlichen Bandlückenzustandes, beobachtet. Die Ursache hierfür können verschiedene Modifikationen der atomaren Struktur der Rekonstruktionen sein.

Die beschriebenen Effekte können in vielen Punkten mit der Bildung von Ti^{3+}-O-Leerstellenkomplexen korreliert werden. Auf der volumenähnlich TiO_2-terminierten (001)-Oberfläche mit eingebauten Ti^{3+}-O-Leerstellenkomplexen ergibt sich eine Baugruppe mit den Seitenlängen (2×3) genau dann, wenn die beiden Ti^{3+}-Ionen von einer vollständigen Reihe Ti^{4+} in

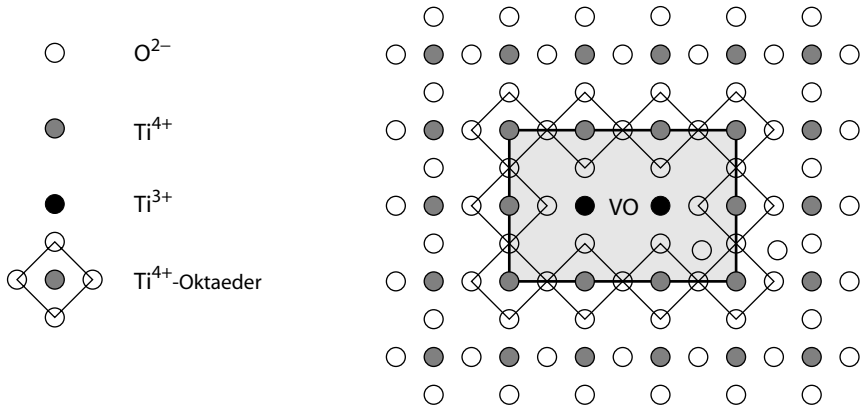


Abbildung 4.40
Modell eines Ti^{3+}-O-Leerstellenkomplexes und der umgebenden 5-fach O-koordinierten Ti^{4+}-Oktaeder als (2×3)-Baugruppe in TiO_{2-x}-terminiertem $BaTiO_3$(001)

5-facher O-Koordination umgeben sind (Abbildung 4.40). Auf diese Weise können lokale Deformationen im Ti-O-Untergitter, die durch die Ti^{3+}-O-Leerstellenkomplexe entstehen, abgebaut werden.

Liegen O-Leerstellen mit einer ausreichenden Dichte und Beweglichkeit in der Oberfläche vor (Temperaturen >1300 K), kann die Wechselwirkung zwischen den Ti^{3+}-O-Leerstellenkomplexen zur Ausbildung von geordneten Strukturen führen. Unter der Bedingung, dass jedes Ti^{3+}-Paar von einer vollständigen Reihe Ti^{4+} umgeben ist, lassen sich aus den resultierenden (2×3)-Baugruppen die $\begin{bmatrix}-3 & 2\\ 2 & 3\end{bmatrix}$-, die $\begin{bmatrix}3 & 0\\ 2 & 3\end{bmatrix}$-und die $\begin{bmatrix}3 & 0\\ 0 & 6\end{bmatrix}$-Rekonstruktion zusammensetzen (Abbildung 4.41). Ebenso werden an $SrTiO_3$(001)-Oberflächen nach UHV-Tempern verschiedene Rekonstruktionen mit großen Überstrukturvektoren (c(4×2), c(2×6), (√5×√5)R26,6°) beobachtet, die mit stöchiometrischen Veränderungen der Oberflächen einhergehen [89, 90].

Der wesentliche Unterschied zwischen den Modell-Rekonstruktionen ist die Dichte der O-Leerstellen in der Oberfläche. Hierbei tritt in der $\begin{bmatrix}3 & 0\\ 2 & 3\end{bmatrix}$-und der $\begin{bmatrix}3 & 0\\ 0 & 6\end{bmatrix}$-Rekonstruktion eine Konzentration von 5,6 % und in der $\begin{bmatrix}-3 & 2\\ 2 & 3\end{bmatrix}$-Rekonstruktion von 7,7 % bezogen auf 0 % in der stöchiometrischen TiO_2-Lage auf. Die identische O-Leerstellenkonzentration der $\begin{bmatrix}3 & 0\\ 2 & 3\end{bmatrix}$-und die $\begin{bmatrix}3 & 0\\ 0 & 6\end{bmatrix}$-Rekonstruktion begründen das gleichzeitige Auftreten dieser Rekonstruktionen. Der Konzentrationsunterschied zur $\begin{bmatrix}-3 & 2\\ 2 & 3\end{bmatrix}$-Oberfläche beträgt lediglich 2,1 %.

In Anbetracht dieser geringen Differenz erscheinen die präparativen Schwierigkeiten bei der Herstellung einheitlicher, $\begin{bmatrix}3 & 0\\ 2 & 3\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3 & 0\\ 0 & 6\end{bmatrix}$- oder $\begin{bmatrix}-3 & 2\\ 2 & 3\end{bmatrix}$-rekonstruierter Oberflächen plausibel. In diesem Zusammenhang ist zu berücksichtigen, dass die O-Leerstellenkonzentration der Oberfläche durch das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Gasphase (O_2-Partialdruck) und Volumen (Defektkonzentration) bestimmt wird. Weiterhin treten unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten von O- und Ba-Defekten auf. Das Gleichgewicht zwischen O_2-Partialdruck und O-Leerstellen im Volumen stellt sich bei Temperaturen über 1300 K innerhalb kurzer Zeiten ein (<1 h). Hingegen werden die Ba-Kationen in diesem Temperaturbereich zwar mobil, jedoch erstreckt sich die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts aufgrund der geringen Diffusionsgeschwindigkeiten über lange Zeiträume (>1 h) [82]. Zudem ist über die Transportmechanismen im Bereich von Oberflächen beziehungsweise bei erhöhten Defektkonzentration in $BaTiO_3$ wenig bekannt.

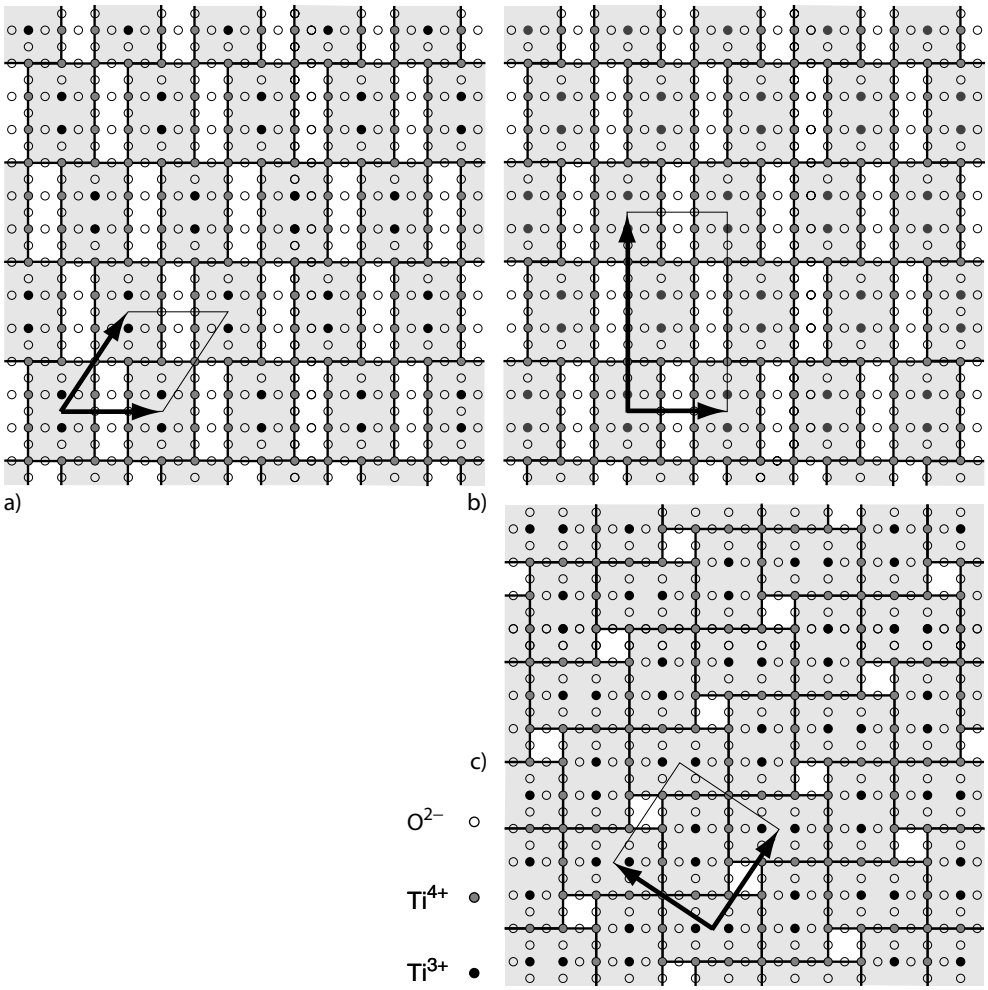


Abbildung 4.41
Modelle der

a) $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 2 & 3 \end{bmatrix}$-,

b) $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 6 \end{bmatrix}$-,

c) $\begin{bmatrix} -3 & 2 \\ 2 & 3 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion auf TiO_2-terminiertem $BaTiO_3$(001)

Mit dem Modell kann weiterhin die im Gegensatz zur stöchiometrischen, TiO_2-terminierten $\begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion beobachtet O-Unterkoordination der Ba-Ionen erklärt werden, die zu einer chemischen Verschiebung der Ba 3d- und 5p-Linien sowie zu einer erhöhten Ba-LEIS-Intensität führt. Unter einer TiO_2-Terminierung sind die Ba-Ionen 12-fach mit O-Ionen koordiniert und gegen He^+-Beschuss abgeschirmt (2.1.6). O-Leerstellen in der TiO_{2-x}-Terminierung bewirken eine O-Unterkoordination und exponieren die Ba-Ionen gegenüber einfallenden He^+-Ionen.

Die Aussagekraft des vorgeschlagenen Modells darf jedoch nicht überschätzt werden. Zum Einen wird die Existenz von möglicherweise ebenfalls geordneten Defekten in tieferen Atomlagen nicht berücksichtigt. Des Weiteren werden keine Annahmen zur atomaren Struktur innerhalb der (2×3)-Baugruppe getroffen. Solche Informationen sind jedoch von grundlegender Bedeutung für die Erklärung von Bandlückenzuständen oder spezifischen Valenzbandstrukturen der beobachteten Rekonstruktionen. Ebenso werden davon die LEIS-Streuintensitäten während der ersten 100 s des Ionenbeschusses beeinflusst.

In dieser Hinsicht ist interessant, dass die $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 2 & 3 \end{bmatrix}$-und $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 6 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion bei der O_2-Adsorption bei Raumtemperatur (Abbildung 4.32) beziehungsweise bei 1300 K und nachfolgendem Abkühlen in 10^{-4} hPa O_2 bis 400 K (Abbildung 4.20) nicht aufgehoben wird (LEED). Ebenso tritt an der O/O_2-

bedeckten Oberfläche die Intensität bei 2,3 eV weiterhin auf. Dies deutet darauf hin, dass bei der Ausbildung der Rekonstruktion (Ar^+-Sputtern, UHV-Tempern (1600 K)) Veränderungen in der Oberfläche von $BaTiO_3(001)$ stattfinden, die beim Ausheilen von O-Leerstellen bei 1300 K in 10^{-4} hPa O_2 nicht reversibel sind.

Das beschriebene Modell beschränkt sich auf die Erklärung der kristallographischen Struktur der nicht stöchiometrischen Rekonstruktionen ausgehend von einer volumenähnlichen $BaTiO_3(001)$-Oberfläche. Die Untersuchung und die Beschreibung der atomaren Struktur der rekonstruierten Oberflächen bedarf eines erweiterten experimentellen Aufwands.

4.3 $BaTiO_3$(111)-Oberflächen

Gegenüber der (001)-Oberfläche zeichnet sich die (111)-Oberfläche von $BaTiO_3$ durch ihre starke Polarität aus. Aus diesem Grund wird für die (111)-Oberfläche eine ausgeprägte Tendenz zu Ladungsverschiebungen und Relaxationen erwartet [29]. Durch die Ausbildung von bestimmten nicht stöchiometrischen Terminierungen beziehungsweise das Einbringen von Defekten in die Oberfläche lassen sich deren Eigenschaften zusätzlich beeinflussen. Ebenso wie bei der (001)-Oberfläche ist die Herstellung von reproduzierbaren und reversiblen Präparationsbedingungen ein Schwerpunkt der experimentellen Arbeit. Auf der Grundlage der an der (001)-Oberfläche gesammelten Erkenntnisse wird die (111)-Oberfläche nach der Präparation unter reduzierenden Bedingungen untersucht. Weiterhin wird die beobachtete $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$/ $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$-Rekonstruktion eingehend beschrieben. Die Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt mit Bezug auf die Untersuchungen der (001)-Oberfläche diskutiert. In der Literatur wurden bisher keine experimentellen Arbeiten zur atomaren Struktur der $BaTiO_3$(111)-Oberfläche veröffentlicht, so dass in der Diskussion die ebenfalls seltenen Veröffentlichungen zur $SrTiO_3$(111)-Oberfläche herangezogen werden.

4.3.1 Rekonstruktionen nach UHV-Tempern

Undotierte $BaTiO_3$-Einkristalle mit (111)-Oberflächen wurden in 10^{-6} hPa O_2-Atmosphäre bei 800 K getempert, um oxidierbare Verunreinigungen wie C, S, P zu entfernen [73]. Danach wurden die transparenten Kristalle bei etwa 1300 K reduziert, bis eine bläulich-schwarze Färbung auftrat. In XPS-Messungen können an diesen Oberflächen keine Verunreinigungen durch Fremdatome nachgewiesen werden. Durch die Reduktion erhalten die Kristalle eine für STM-Untersuchungen ausreichende Leitfähigkeit.

In STM-Untersuchungen dieser schwach reduzierten (111)-Oberflächen werden zwei verschiedene Terrassenformen beobachtet (Abbildung 4.42a, b). Die größeren Terrassen (B) haben eine Breite von 150–200 nm und erscheinen vergleichsweise glatt. Auf der Seite zur nächsttieferen Terrasse tritt Stufenstapelung mit einer Höhe von 10–20 $BaTiO_3$-Doppellagen auf. Während

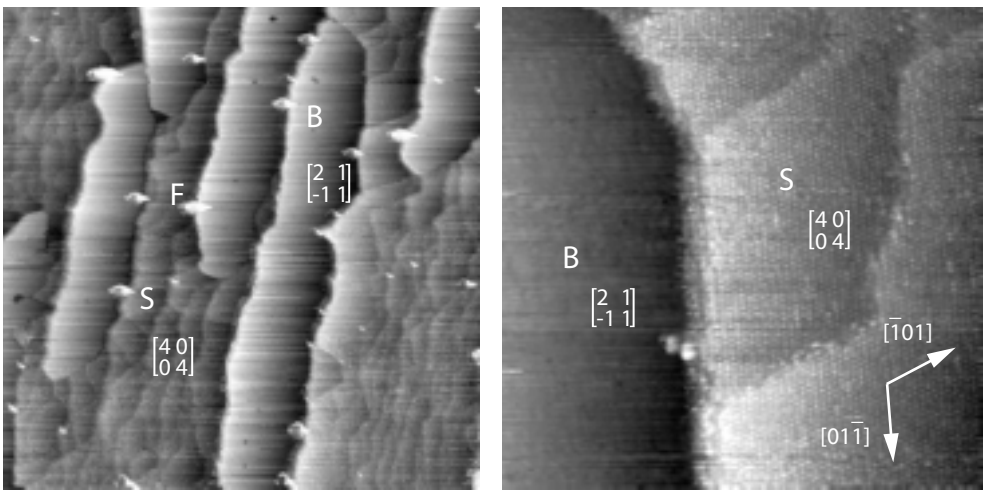


Abbildung 4.42
STM-Abbildungen der schwach reduzierten $BaTiO_3$(111)-Oberfläche nach kurzem Tempern bei 1300 K in UHV

a) STM, (800 × 800) nm^2, U = 2,154 V, I = 0,104 nA,

b) STM, (145 × 145) nm^2, U = 2,154 V, I = 0,104 nA

die breiten Terrassen in STM-Bildern mit positiver Tunnelspannung (+2 V) glatt erscheinen, lässt sich bei negativer Spannung (–1 V) eine $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Überstruktur auflösen (4.3.2). Die schmalen Terrassen (S) haben eine Breite von 50–100 nm. Es werden unregelmäßige Stufen mit der Doppellagenhöhe der (111)-Oberfläche (0,231 nm) beobachtet. Daraus kann auf eine identische Terminierung geschlossen werden. In höher aufgelösten STM-Bildern wird auf den schmalen Terrassen eine $\begin{bmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 4 \end{bmatrix}$-Überstruktur identifiziert. An den steilen Stufenkanten der breiten Terrassen treten zusätzlich helle Flecken F auf. Hierbei handelt es sich um Abbildungsfehler der Spitze, die durch scharf hervortretende Strukturen (Verunreinigungen) hervorgerufen werden.

Eine Zuordnung der Terrassen zu den beiden Terminierungen von $BaTiO_3$(111) (2.1.6) erscheint naheliegend. Allerdings ist dies anhand der STM-Abbildungen nicht ohne Weiteres möglich, da sowohl die BaO_3- als auch die Ti-Terminierung die beobachteten Rekonstruktionen mit hexagonaler Symmetrie ausbilden können. Auf $SrTiO_3$(111)-Oberflächen, die in UHV bei ≈1500 K getempert wurden, treten ebenfalls zwei Terrassentypen [91] auf. Eindeutige Hinweise auf eine bestimmte Terminierung oder Rekon-struktion werden jedoch nicht gefunden.

Weitere Temperzyklen unter reduzierenden Bedingungen (1300–1400 K) in UHV oder 10^{-7} hPa O_2-Atmosphäre ergeben ein $BaTiO_3$(111)-Oberfläche wie in Abbildung 4.43 dargestellt. Die breiten Terrassen B haben sich bis auf

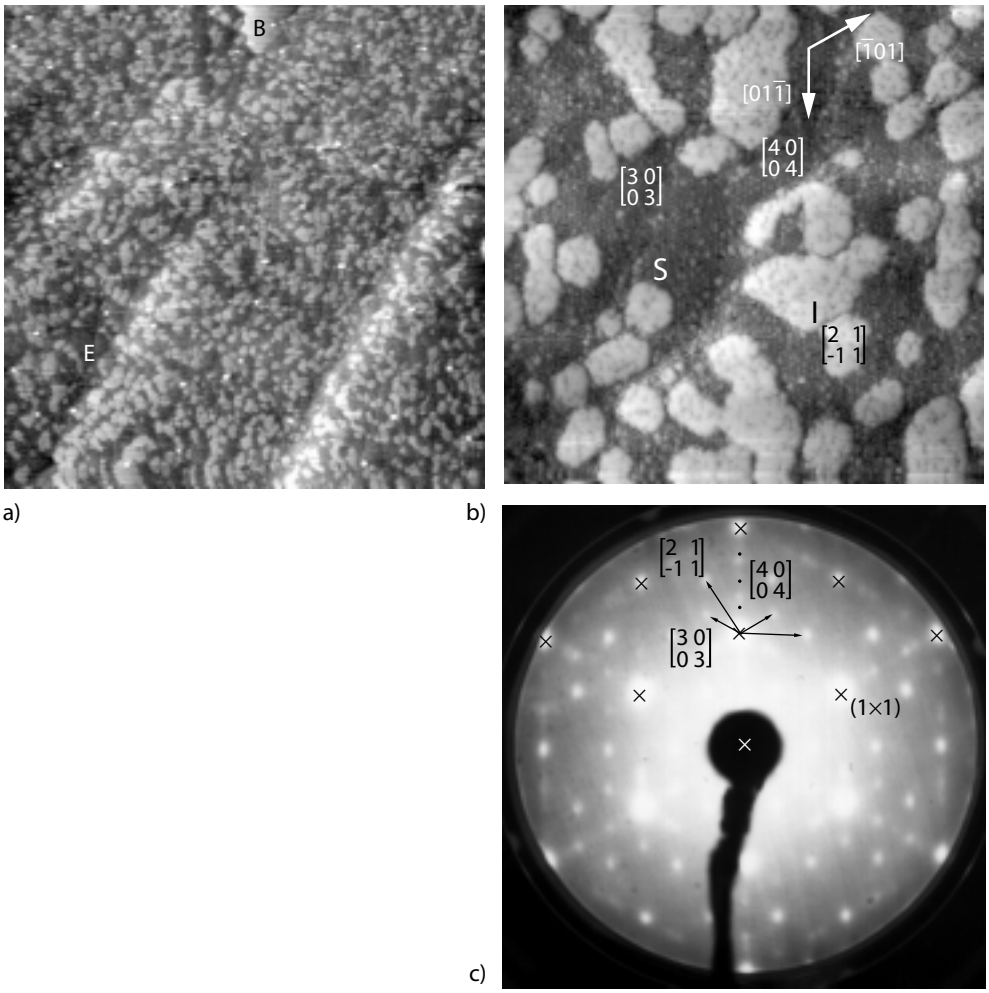


Abbildung 4.43
$BaTiO_3$(111) nach fortgesetztem Tempern unter reduzierenden Bedingungen (1300–1400 K, $p(O_2) < 10^{-7}$ hPa)

a) STM, (800 × 800) nm^2, U = 1,93 V, I = 0,106 nA,

b) STM, (150 × 150) nm^2, U = 1,93V, I = 0,106nA,

c) LEED, E_{kin} = 41 eV

einzelne zusammenhängende Flächen (Abbildung 4.43 a) weitgehend aufgelöst. Die von unten links nach oben rechts verlaufenden Erhebungen E sind möglicherweise Reste der Stufenstapel (Abbildung 4.42a).

Schmale Terrassen S mit Doppellagen-Stufenhöhe (0,231 nm) sind weiterhin erkennbar und weisen verschiedene Überstrukturen auf (Abbildung 4.43b). Neben der oben beschriebenen $\begin{bmatrix}4&0\\0&4\end{bmatrix}$ - tritt zusätzlich eine $\begin{bmatrix}3&0\\0&3\end{bmatrix}$ -Rekonstruktion auf. Die beiden Rekonstruktionen bilden keine perfekte, langreichweitige Ordnung aus, sondern liegen in kleinen Domänen (∅ < 50 nm) vor. In LEED-Messungen führt dies zu diffusen, streifenartigen Reflexen entlang der Hauptachsen (Abbildung 4.43 c).

Außerdem treten im LEED-Muster deutliche $\begin{bmatrix}2&1\\-1&1\end{bmatrix}$-Reflexe auf. Die $\begin{bmatrix}2&1\\-1&1\end{bmatrix}$-Überstruktur ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den gleichmäßig verteilten glatten Inseln I (∅ = 20–50 nm) zu finden. Dafür spricht die Ähnlichkeit der Oberflächenstruktur dieser Inseln (Abbildung 4.43 b) mit STM-Bildern der $\begin{bmatrix}2&1\\-1&1\end{bmatrix}$-Überstruktur (Abbildung 4.46). Als gemeinsames Merkmal sind insbesondere die gleichmäßig verteilten dunklen Punkte anzuführen.

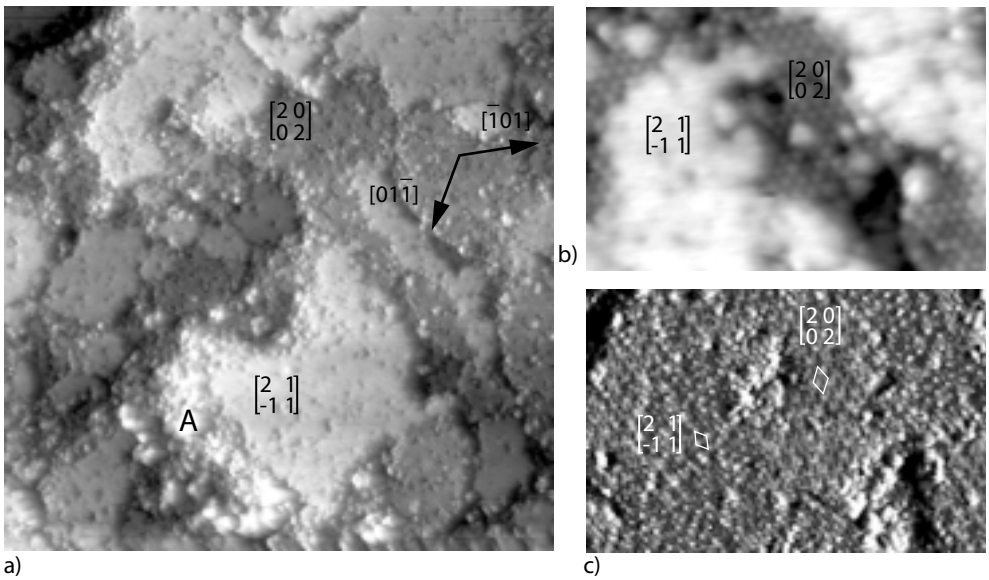


Abbildung 4.44
STM-Abbildung von $BaTiO_3(111)$ nach Ar^+-Sputtern und UHV-Tempern bei 1600 K

a) STM, (140 × 140) nm^2, U = 2,23 V, I = 0,06 nA,

b) STM, (32 × 21,2) nm^2, U = 2,23 V, 0,06nA,

c) STM, (32 × 21,2) nm^2, U = −1,85 V, I = 0,075 nA

Sputtern der $BaTiO_3(111)$-Oberfläche mit Ar^+-Ionen (1 keV, 4 μA, 30 min, steiler Einfall) und nachfolgendes Tempern bei 1600 K führt zu erodierten, rauhen Oberflächen, auf denen die STM-Abbildung von Bereichen größer als 200 nm schwierig ist. Während auf den oben beschriebenen Oberflächen die Terrassenstufen eine durch die Fehlorientierung des Kristalls vorgegebene Richtung einhalten, bilden die Terrassen der gesputterten Oberfläche Löcher, Inseln und Buchten, wie im STM-Bild (Abbildung 4.44 a) zu erkennen ist. Als Ursache hierfür kann, wie an der (001)-Oberfläche, das schlechte Ausheilen der Sputterdefekte nach dem Ar^+-Ionenbeschuss mit steilem Einfallswinkel angesehen werden. Zusätzlich sammeln sich bevorzugt an den Stufenkanten unregelmäßige Strukturen A an.

In STM-Aufnahmen mit positiver Tunnelspannung (+2 V) werden glatte und rauhe Terrassen beobachtet (Abbildung 4.44a, b). Die rauhen Terrassen weisen eine $\begin{bmatrix}2&0\\0&2\end{bmatrix}$ -Periodizität auf. Die Oberfläche der glatten Terrassen zeigen

hingegen Ähnlichkeiten mit den zuvor beschriebenen Inseln (Abbildung 4.43) sowie den breiten Terrassen in Abbildung 4.42. Bei negativer Tunnelspannung (–1,85 V) werden Überstrukturen auf beiden Terrassenarten aufgelöst (Abbildung 4.44c). Die Abbildungsbedingungen sind jedoch sehr instabil. Die STM-Abbildungen eines Ausschnitts aus Abbildung 4.44a werden in Abbildung 4.44b bei positiver und in Abbildung 4.44c bei negativer Tunnelspannung dargestellt. Auf den bei positiven Spannungen glatten Terrassen treten bei negativen Spannungen Strukturen auf, die sich der (1×1)-Masche und der $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion zuordnen lassen. Nach Umpolen der Tunnelspannung werden zusätzlich Strukturen innerhalb der $\begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}$-Überstrukturmaschen abgebildet.

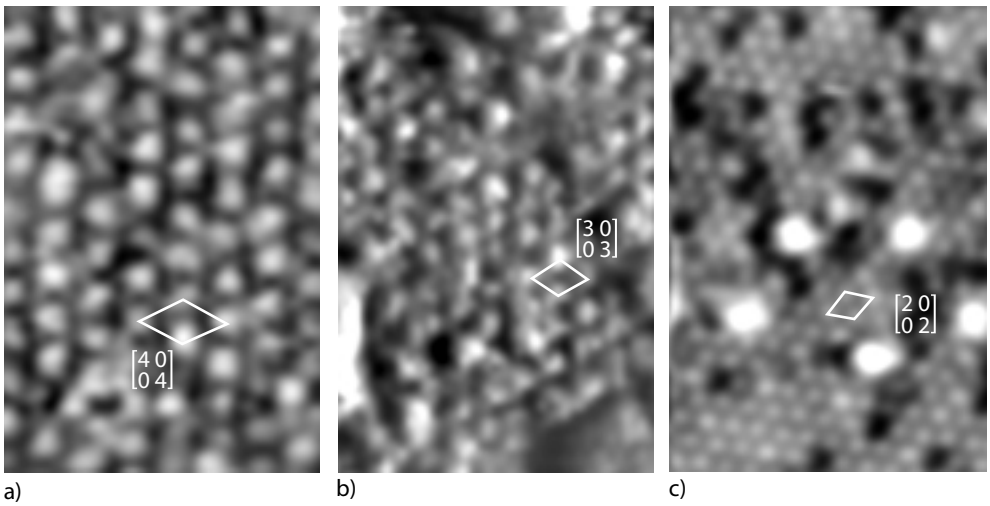


Abbildung 4.45
$\begin{bmatrix} n & 0 \\ 0 & n \end{bmatrix}$-Überstrukturen (n = 2–4) auf $BaTiO_3$(111) präpariert unter reduzierenden Bedingungen, STM, (15 × 20) nm^2, U = 2 V, I = 0,1nA

a) $\begin{bmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 4 \end{bmatrix}$-,

b) $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{bmatrix}$- und

c) $\begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion

In Abbildung 4.45 sind hochaufgelöste STM-Aufnahmen der $\begin{bmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 4 \end{bmatrix}$-, der $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{bmatrix}$- und der $\begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}$-Rekonstruktionen dargestellt. Die Bilder wurden bei vergleichbaren Tunnelbedingungen (U = 2 V, I = 0,1 nA) an unterschiedlichen $BaTiO_3$(111)-Oberflächen aufgenommen.

Der Abstand der hellen Strukturen der $\begin{bmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 4 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion (Ausschnitt aus Abbildung 4.42) beträgt 2,2 nm. Da eine $\begin{bmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 4 \end{bmatrix}$-Masche aus 16 (1×1)-Maschen der $BaTiO_3$(111)-Oberfläche besteht, kann es sich bei den beobachteten Strukturen sowohl um einzelne Atome/Defekte, als auch um Gruppen von Atomen/Defekten handeln. Im Gegensatz zu dieser einheitlichen $\begin{bmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 4 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion erscheint die $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion, die zusammen mit einer $\begin{bmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 4 \end{bmatrix}$-Überstruktur auftritt (Abbildung 4.43), weniger gut geordnet. Der Grund ist eine Vielzahl von $\begin{bmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 4 \end{bmatrix}$- $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{bmatrix}$-Domänengrenzen sowie eine hohe Defektdichte (Löcher, Adatome). Innerhalb der $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{bmatrix}$-Masche mit einer Länge von 1,6 nm haben neun $BaTiO_3$-Einheitszellen Platz. Die $\begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}$-Überstrukturmasche in Abbildung 4.45c ist gegenüber der in Abbildung 4.45a und b verdreht, da die Messungen an einem anderen Kristall durchgeführt wurden. Die Periodizität der Strukturen beträgt 1,1 nm. Deutlich sind Unregelmäßigkeiten in Form von Löchern (dunkel) und Erhebungen (hell) zu erkennen.

Alle drei Rekonstruktionen lassen sich durch eine $\begin{bmatrix} n & 0 \\ 0 & n \end{bmatrix}$-Matrix mit n = 2–4 beschreiben, wobei n mit fortschreitender Reduktion der Oberfläche durch UHV-Tempern sowie Ar^+-Sputtern und UHV-Tempern abnimmt. Da eine

reversible Präparation nicht erreicht werden konnte, ist die Bestimmung der genauen thermodynamische Bedingungen (Temperatur, O_2-Partialdruck, Ar^+-Beschuss) für die Ausbildung der verschiedenen Rekonstruktionen nur durch eine Vielzahl von Messungen an frisch polierten, nicht reduzierten Kristallen möglich. In der vorliegenden Arbeit wurde auf diese Untersuchungen wegen des erhöhten materiellen und experimentellen Aufwandes verzichtet.

Die positive Tunnelspannung bei der Abbildung der $\begin{bmatrix} n & 0 \\ 0 & n \end{bmatrix}$-Rekonstruktionen lässt auf Tunneln in Ti 3d-Leitungsbandzustände schließen. Eine weitergehende Interpretation bedarf detaillierter Kenntnisse der topographischen beziehungsweise elektronischen Struktur der Rekonstruktionen [92]. Spektroskopische Methoden die über größere Bereiche der Oberfläche integrieren erlauben keine eindeutig Untersuchung der Überstrukturen, da die $\begin{bmatrix} n & 0 \\ 0 & n \end{bmatrix}$-Überstrukturen immer gleichzeitig mit der $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion auftreten. Eine Alternative bietet I(U)- oder I(Z)-STS. Hierbei ist jedoch eine ausreichende Stabilität und Reproduzierbarkeit der STM-Messungen nötig, die an $BaTiO_3(111)$-Oberflächen bisher nicht routinemäßig erreicht wird.

STM-Messungen auf den breiten Terrassen (Abbildung 4.42) und auf den glatten Inseln (Abbildung 4.43, Abbildung 4.44) zeigen bei positiven Tunnelspannungen keine Überstruktur (Abbildung 4.46a). Hingegen lassen

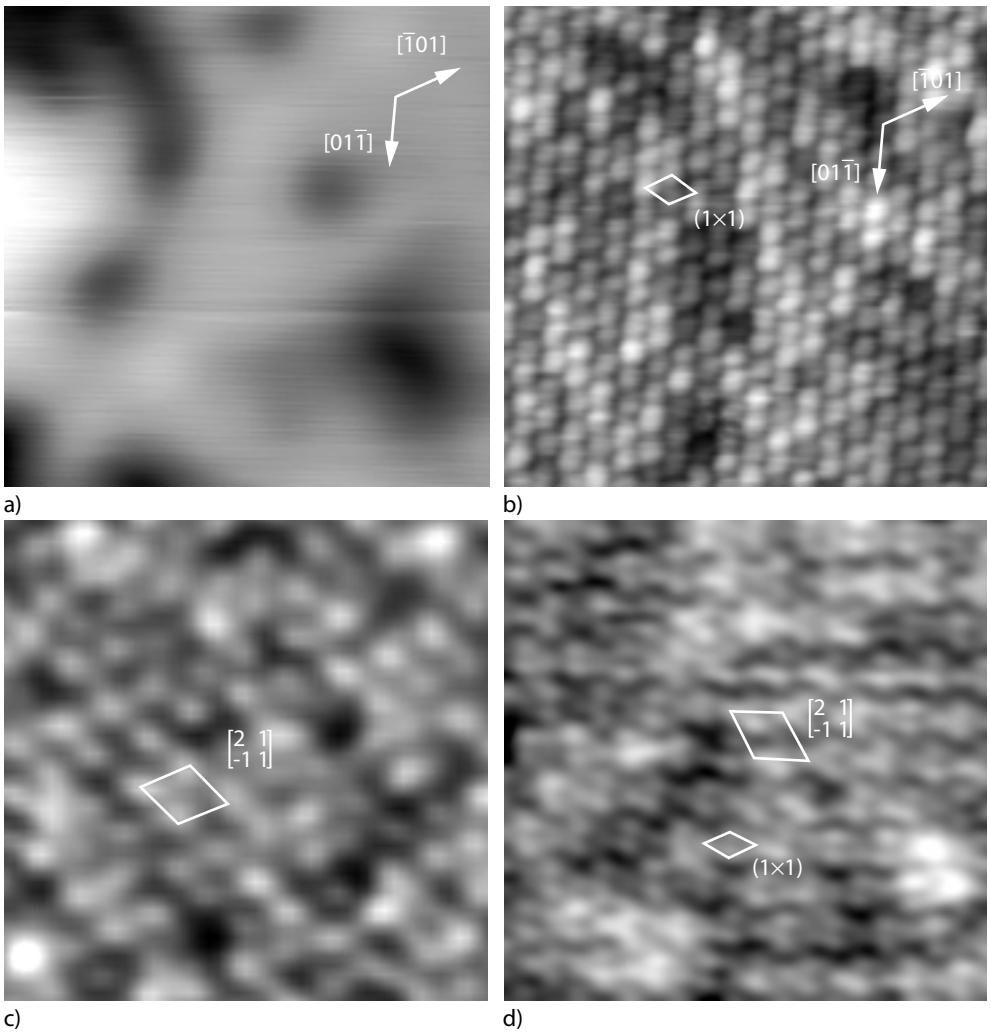


Abbildung 4.46
STM-Kontrast der $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Überstruktur bei unterschiedlichen Tunnelbedingungen, STM, (10×10) nm^2

a) U = 2 V, I = 0,1 nA,

b–d) U = −1 V, I = 0,1 nA

sich diffuse punktförmige Vertiefungen mit einer Korrugation von 0,06 nm identifizieren, die ungeordnet über die Oberfläche verteilt sind. Auf STM-Bildern desselben Oberflächenbereichs, die mit negativer Tunnelspannung aufgenommen wurden, erscheinen Strukturen mit der Periodizität der Einheitszelle (0,55 nm) (Abbildung 4.46b). Unabhängig von der (1×1)-Struktur (Korrugation: 0,03 nm) ist die Oberfläche wie bei positiver Tunnelspannung durch unregelmäßige Vertiefungen (0,06 nm) moduliert. Mögliche Ursachen für diese Höhenänderungen können topographische oder elektronische Unterschiede durch Defekte wie O-Leerstellen in den oberen Atomlagen sein [93]. Durch eine Fourieranalyse des STM-Bildes lässt sich zeigen, dass auf der Oberfläche zusätzlich eine $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Überstruktur vorliegt. Je nach Zustand der Tunnelspitze wird in verschiedenen STM-Aufnahmen nur diese $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Überstruktur abgebildet (Abbildung 4.46c). Die Rotation der Überstrukturmasche in Abbildung 4.46c ist auf einen veränderten Rasterwinkel des STM in dieser Aufnahme zurückzuführen. Die Aufnahme in Abbildung 4.46d kann als Verbindungsglied zwischen Abbildung 4.46a und c betrachtet werden. Es sind sowohl (1×1)-Strukturen zu erkennen als auch eine $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Überstruktur, die durch die kleeblattartige Zusammenlagerung von Einheitsmaschen entsteht.

Zusammenfassend gilt für die unter reduzierenden Bedingungen präparierten $BaTiO_3(111)$-Oberflächen, dass im Allgemeinen zwei Arten von Terrassen auftreten, deren Überstrukturen sich unterscheiden. Einerseits werden Terrassen mit $\begin{bmatrix} n & 0 \\ 0 & n \end{bmatrix}$-Rekonstruktionen beobachtet, wobei n = 2–4 ist. Der Wert von n nimmt mit fortschreitender Reduktion der Oberfläche ab. Somit liegt ein Zusammenhang mit dem abnehmenden O-Gehalt der Oberfläche bei der Reduktion nahe. Außerdem treten Terrassen mit (1×1)- oder $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Strukturen auf. Die mit dem STM auf diesen Terrassen abgebildete Periodizität und Korrugation hängen stark von der Tunnelspannung und dem Zustand der Tunnelspitze ab. Typischerweise lassen sich Strukturen nur mit negativer Tunnelspannung auflösen. Aus den STM-Messungen sind keine Aussagen zur atomaren Struktur der Rekonstruktionen möglich, da zu wenig über topographische und elektronische Eigenschaften der Rekonstruktionen bekannt ist.

Durch spektroskopische Methoden erhaltene Informationen lassen sich nur an einheitlich rekonstruierten Oberflächen eindeutig interpretieren. Unter bestimmten Bedingungen gelingt es, auf $BaTiO_3(111)$ eine einheitliche $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion zu präparieren. Die Eigenschaften dieser Oberfläche werden im nächsten Abschnitt beschrieben und diskutiert.

4.3.2 $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion

Die zunehmende Reduktion der $BaTiO_3(111)$-Oberfläche durch fortgesetztes Tempern ergibt schlecht geordnete Überstrukturen (STM) mit diffusen LEED-Reflexe. XPS-Untersuchungen an gesputterten und getemperten Oberflächen (Abbildung 4.44) zeigen zudem ausgeprägte Schultern sowohl an den Ba 3d- als auch an den Ti 2p-Linien. Dieser Effekt wird wie an der (001)-Oberfläche (4.1.2) mit der O-Unterkoordination der Kationen in Verbindung gebracht.

Saubere $BaTiO_3(111)$-Oberflächen mit einem konstanten O-Gehalt lassen sich durch Ar^+-Sputtern und durch regelmäßige Reoxidationszyklen präparieren. Durch Tempern bei 1300 K und einem O_2-Partialdruck von 10^{-4} hPa werden $BaTiO_3(111)$-Oberflächen oxidiert. Der Kristall wird optisch transparent. Verschiebungen an den Ba 3d- und Ti 2p-Linien verschwinden dabei weitgehend. Zur Beseitigung von Verunreinigung, die sich nicht durch Oxidation in die Gasphase überführen lassen, wird Ar^+-Sputtern eingesetzt. Entsprechend der an der (001)-Oberfläche gesammelten Erfahrungen wird die Oberfläche unter streifendem Einfall (Einfallswinkel 75°) mit Ar^+-Ionen (1 keV, 4 μA, 30 min) gesputtert. Nachfolgend wird die Oberfläche bei 1300–1400 K in UHV getempert.

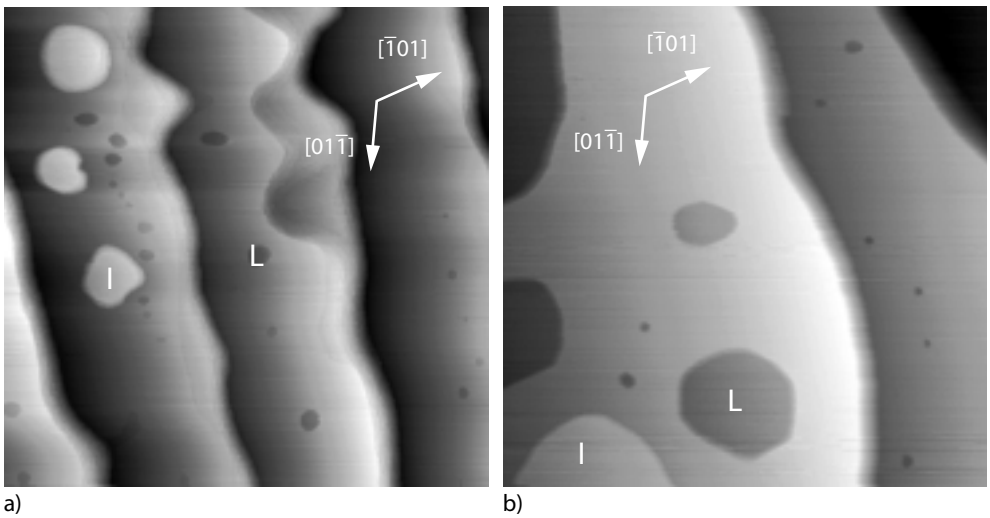


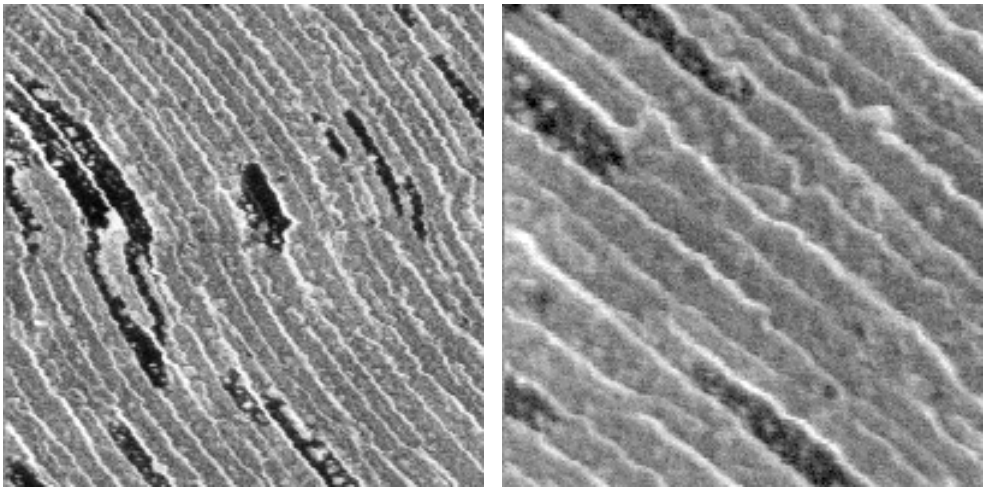
Abbildung 4.47
STM-Übersichtsbilder mit Stufenstapeln auf der $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-rekonstruierten $BaTiO_3(111)$-Oberfläche

a) STM, (1600 × 1600) nm^2, U = 2,1 V, I = 0,04 nA,

b) STM, (800 × 800) nm^2, U = 2 V, I = 0,03 nA

Die erhaltenen $BaTiO_3(111)$-Oberflächen weisen breite Terrassen (500 nm) und Stufenstapel mit Höhen von ≈20 nm (80 (111)-Doppellagen) auf (Abbildung 4.47). Die Stufenstapel verlaufen leicht gewellt in der durch die Fehlorientierung der Oberfläche vorgegebenen Richtung. Auf den Terrassen sind sowohl Löcher L als auch Inseln I zu erkennen (∅ > 100 nm, Höhe > 5 nm). Teilweise sind die Ränder der Löcher/Inseln entlang der <110>-Richtungen orientiert. Es werden jedoch keine Strukturen beobachtet, die von der Einfallsrichtung der Ionen geprägt sind wie an der (001)-Oberfläche. Durch den streifenden Ionenbeschuss entwickelt sich an den (111)-Oberflächen eine Morphologie und/oder eine Zusammensetzung der oberen Atomlagen, die eine ausreichende Mobilität der Stufenkanten beim Tempern gewährleistet. Zudem muss die Ausbildung von breiten Terrassen und Stufenstapeln energetisch günstig sein. Aus der Verrundung der Stufenstapel kann geschlossen werden, dass keine Facetten vorliegen. Interessant ist die Tatsache, dass auf dieser Oberfläche ebenso wie auf den breiten Terrassen der schwach reduzierten (111)-Oberfläche (Abbildung 4.42) eine $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion auftritt. Folglich besteht ein Zusammenhang zwischen der Ausbildung von breiten Terrassen und der $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion.

Die Stufenstapel können wegen ihrer Höhe von mehreren Nanometern auch mit dem SEM beobachtet werden (Abbildung 4.48). Es zeigt sich, dass die Stufenkanten über Entfernungen von mehr als 10 μm ohne Verzweigung



a) b)

Abbildung 4.48
SEM-Aufnahmen der $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-rekonstruierten $BaTiO_3(111)$-Oberfläche

a) $(10 \times 10)\ \mu m^2$, 22 keV, 1 nA,

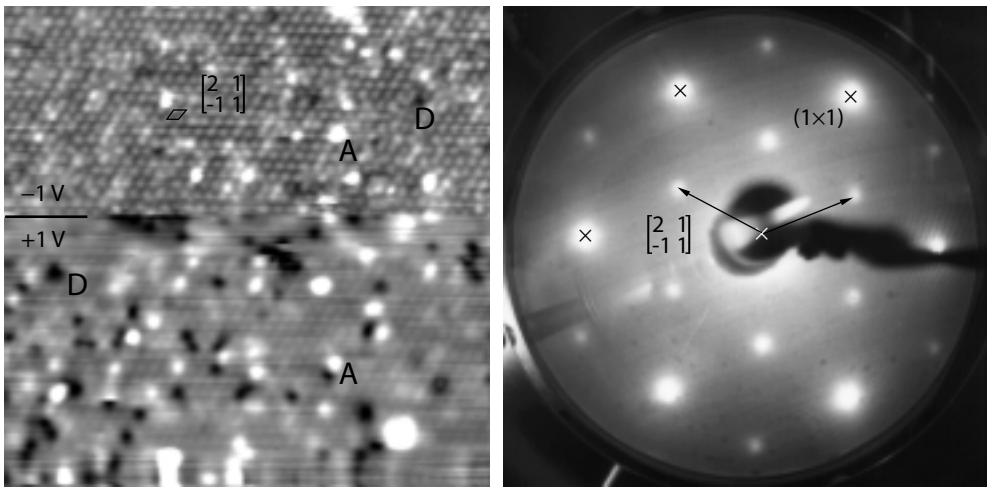
b) $(5 \times 5)\ \mu m^2$, 22 keV, 1 nA

verlaufen. Der Ursprung der dunklen Bereiche auf den Terrassen war bisher nicht zu klären. Da die Strukturen auch beim Heizen des Kristalls auf 600 K noch auftreten, sind Kontraste durch ferroelektrische Domänen auszuschließen (4.4.1). Möglicherweise liegen Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der Oberflächen vor, die jedoch mit den verfügbaren experimentellen Mitteln nicht nachgewiesen werden können.

In STM- und LEED-Untersuchungen wird auf den Terrassen dieser $BaTiO_3(111)$-Oberfläche eine weiträumig geordnete $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion beobachtet (Abbildung 4.51a, b). Die in den STM-Aufnahmen abgebildete Korrugation hängt wie in den im vorigen Abschnitt beschriebenen Messungen (Abbildung 4.46) stark von der Tunnelspannung ab. In der Abbildung 4.49a wurde in der unteren Bildhälfte bei positiver (1 V, unbesetze Zustände) und in der oberen Bildhälfte bei negativer Spannung (–1 V, besetzte Zustände) gemessen. Positive Tunnelspannungen ergeben im STM-Bild eine $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Überstruktur mit einer Korrugation von weniger als 1 pm. Hingegen wird bei negativer Tunnelspannung eine Korrugation von ≈5 pm erreicht. Weiterhin ist in Abbildung 4.49a eine Vielzahl von Unregelmäßigkeiten zu erkennen, die möglicherweise auf Defekte D beziehungsweise Adatome A zurückzuführen sind. Aufgrund der geringen Flächendichte können sie mit XPS oder LEIS keiner bestimmten Atomsorte zugeordnet werden.

Der spannungsabhängige STM-Kontrast der $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion kann von verschiedenen Größen abhängen. Festgestellt wurde, dass Veränderungen der Geometrie der Tunnelspitze sich vor allem auf das Auflösungsvermögen von Strukturen innerhalb der $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Masche auswirken (Abbildung 4.46). Für die Abbildung der $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Überstruktur selber können starke Einflüsse der Spitzengeometrie ausgeschlossen werden, da sie mit verschiedenen Spitzenmaterialien (W, PtIr) und bei Spannung zwischen +2 V und –3 V stabil abgebildet wird (Abbildung 4.50). Darüber hinaus geht in den beobachteten Bildkontrast ein topographischer (spannungsunabhängiger) und ein elektronischer (spannungsabhängigen) Anteil zusammen. Der spannungsabhängige Anteil wird dabei durch die elektronische Struktur von Tunnelspitze und Oberfläche bestimmt [49].

Der Bildkontrast der hellen Adatome A und weitgehend auch der Defekte D ist unabhängig von der Tunnelspannung. Somit beruht der zugrunde liegende Abbildungsmechanismus im Wesentlichen auf den topographischen Eigenschaften. Die Spannungsabhängigkeit der Korrugation der $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Überstruktur deutet auf einen elektronischen Bildkontrast hin. An den hellen Punkten der Rekonstruktion tritt bei einer konstanten Tunnelspannung ein erhöhter Tunnelstrom auf. Dies ist entsprechend der Strom-Spannungs-Charakteristik des Tunnelprozesses (2.2.4) auf eine erhöhte Zustandsdichte zurückzuführen. Interessant ist, dass diese Zustände wegen der kleinen negativen Spannung im Bereich der Bandlücke von $BaTiO_3$ liegen müssen. Folglich rührt der STM-Kontrast der $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Überstruktur hauptsächlich von $BaTiO_3(111)$-Bandlückenzuständen her. Inwieweit die elektronischen Zustände der Tunnelspitze die Abbildung im STM beeinflussen, kann anhand der STM-Bilder nicht abschließend geklärt werden. Zum Beispiel können Verschiebungen von Atomen (W, O) oder Orbitalen (W 5d, O 2p) im Bereich des Tunnelkontakts auftreten.



a) b)

Abbildung 4.49
$\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-rekonstruierte $BaTiO_3(111)$-Oberfläche

a) STM, (40×40) nm^2, $U = \pm 1$ V, $I = 0{,}025$ nA,

b) LEED, 15,8 eV,

Prinzipiell bietet sich zur Untersuchung des spannungsabhängigen STM-Kontrasts I(U)-STS an, wie Messungen an $SrTiO_3(110)$-Oberflächen zeigen [94]. Die eindeutige Interpretation von STS-Spektren erfordert einen wohl definierten Zustand der Tunnelspitze. Deren experimentelle Charakterisierung ist jedoch nur mit einem hohen experimentellen Aufwand möglich. In dieser Hinsicht stellen die im Folgenden beschriebenen I(U)-STS-Untersuchungen an der $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-rekonstruierten $BaTiO_3(111)$-Oberfläche erste Versuche dar. Die I(U)-Spektren wurden bei konstantem Abstand zwischen Oberfläche und Tunnelspitze aufgenommen. Hierfür wurde die laufende STM-Messung kurz unterbrochen, an einer definierten Stelle der Oberfläche ein Spektrum aufgezeichnet und die STM-Abbildung dann fortgesetzt. Obwohl in diesen STM-Bildern (Abbildung 4.50a) keine optimale Auflösung der $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion erreicht wird, lässt sich anhand der Veränderung des Abbildungskontrastes die Stabilität der Tunnelbedingungen überprüfen.

Pro STM-Bild wurden etwa 20 Spektren aufgezeichnet, wobei ein Spannungsbereich zwischen –3 V und 1 V spektroskopiert wurden. Die Spektren

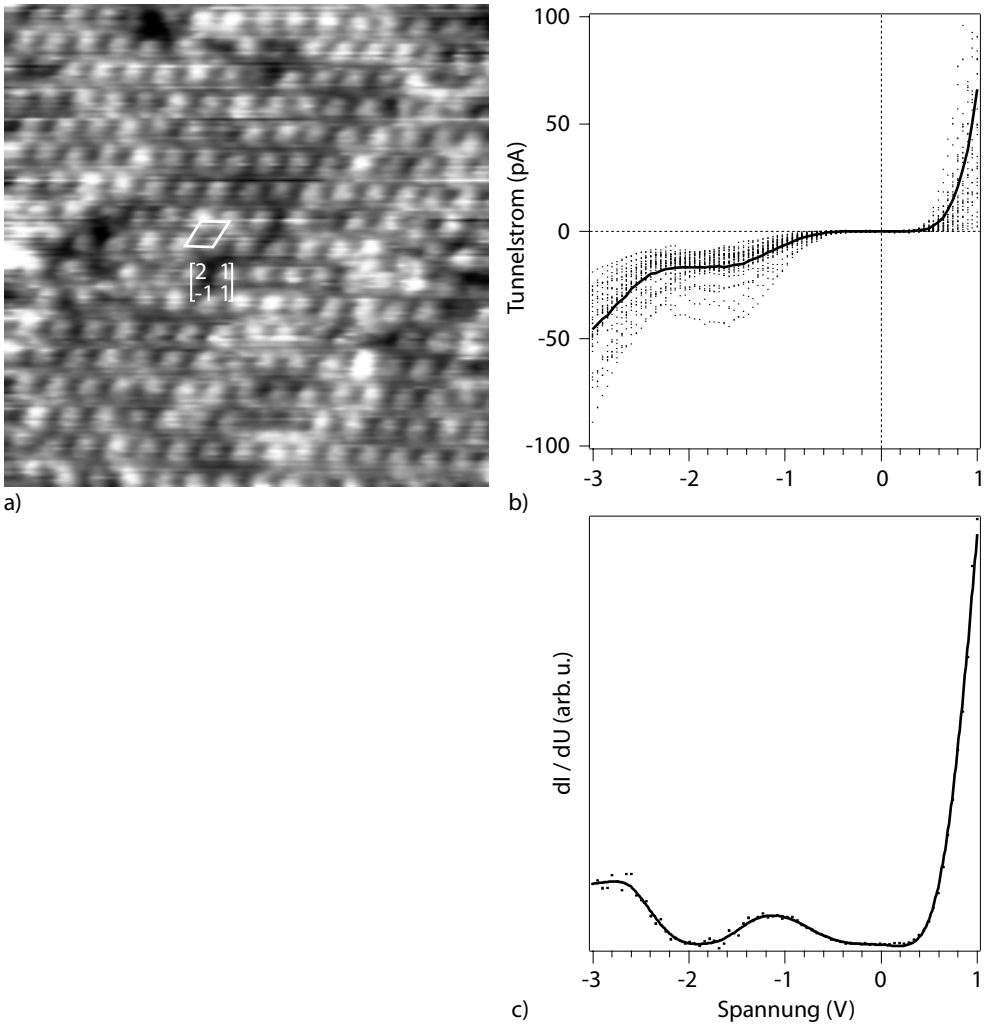


Abbildung 4.50
STS-Messungen an $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-rekonstruiertem $BaTiO_3(111)$.

a) STM, (16 × 16) nm^2, U = –1 V, I = 0,016 nA,

b) I(U)-STS,

c) dI/dU(U)-Darstellung

(Abbildung 4.50b) zeigen untereinander starke Differenzen, jedoch wird immer eine Asymmetrie der Strom-Spannungslinie bezüglich des Ferminiveaus beobachtet. Während der Tunnelstrom bei positiver Spannung kontinuierlich ansteigt, bleibt er bei negativen Spannungen um –1,5 V konstant und nimmt erst ab –2,5 V weiter zu. Eine weitere Erhöhung der Spannung in negativer Richtung führt zu instabilen Tunnelbedingungen. Hierdurch ist der spektroskopierbare Spannungsbereich begrenzt. Die Ableitung dI/dU(U) (Abbildung 4.50c) ist nach Gleichung 2.23 proportional zur Zustandsdichte $\rho_S(E)$. Die Energie E ist durch die Spannung U gegeben. Ein direkter Vergleich von dI/dU(U) mit der Zustandsdichte $\rho_S(E)$ an der Oberfläche ist ohne genauere Informationen über den Einfluss der Tunnelspitze (Zustände der Spitze, Potentialverbiegung) nicht möglich. Es kann dennoch vermutet werden, dass die Asymmetrie der Strom-Spannungslinie durch die Fixierung des Ferminiveaus an der Leitungsbandunterkante (Abbildung 4.54) bewirkt wird. Dementsprechend sind die Strukturen zwischen –3 V und 0 V auf Bandlückenzustände zurückzuführen. Unter der Annahme, dass die Tunnelspitze eine unstrukturierte (metallische) Zustandsdichte aufweist, lässt sich das Maximum bei –1 V dem UPS-Bandlückenzustand der $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-rekonstruierten $BaTiO_3(111)$-Oberfläche zuordnen (Abbildung 4.54).

Bei Tunnelspannungen von –0,5 V gelingt es, neben der $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion auch Strukturen innerhalb der (1×1)-Einheitsmasche abzubilden (Abbildung 4.51). Während die $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion bei negativer Tunnelspannung stabil erscheint, verändert sich der Abbildungskontrast im Bereich der Einheitszelle häufig (Abbildung 4.46). Auch durch die Verwendung von PtIr-Tunnelspitzen anstelle der O-empfindlichen W-Spitzen wird dieses Problem nicht gelöst.

Die Auswertung der Messungen ergibt eine Korrugation der $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion von 0,15 nm und der Strukturen innerhalb der Einheitsmasche von 0,1 nm. Demgegenüber beträgt die Höhe einer $BaTiO_3(111)$-Doppellage 0,231 nm. Eine Mikrofacettierung, die für verschiedene Überstrukturen der $SrTiO_3(111)$- und $SrTiO_3(110)$-Oberfläche angenommen wird [91, 95], kann damit an der $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion ausgeschlossen werden. In topographischer sowie differenzierter Darstellungen (Abbildung 4.51a, b) lassen sich Strukturelemente der Rekonstruktion erkennen. Das $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Gitter wird aus pyramidalen Strukturen P mit dreieckiger Grundfläche aufgebaut. Zwischen den Pyramiden sind kleine Buckel B (∅ = 0,5 nm) mit der (1×1)-Periodizität (0,55 nm) angeordnet. Außerdem treten flache, schuppenartige Strukturen S (∅ = 0,5 nm) mit hexagonaler Symmetrie auf.

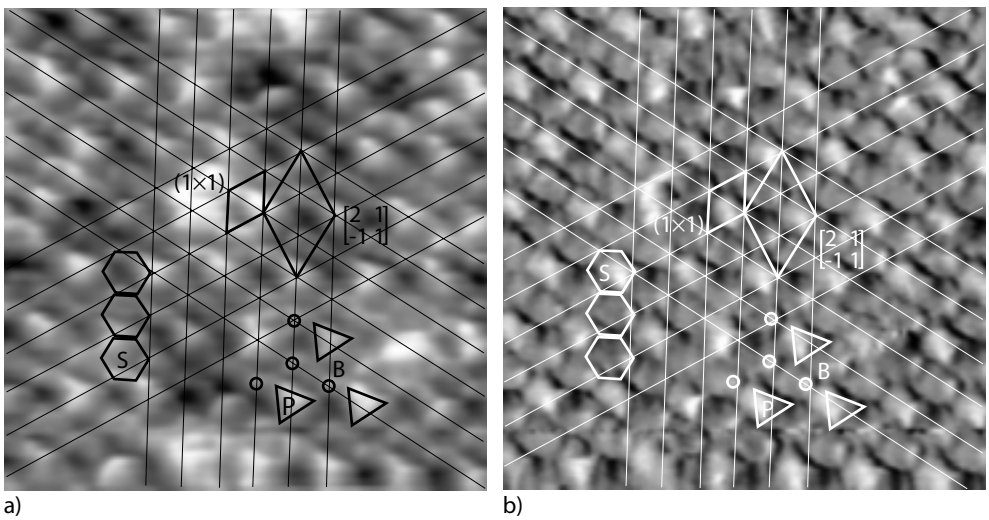


Abbildung 4.51
STM-Abbildung der $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion der $BaTiO_3(111)$-Oberfläche

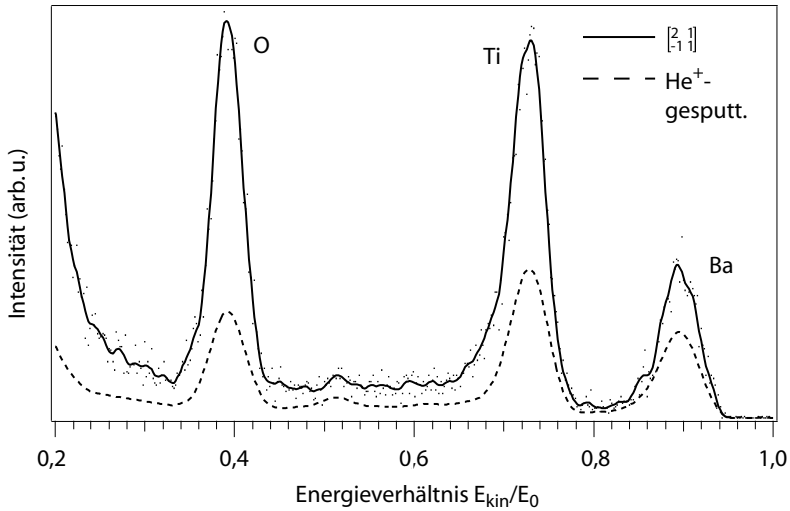
a) STM, (8 × 8) nm^2, U = –0,5 V, I = 0,023 nA,

b) STM, differenziert, (8 × 8) nm^2, U = –0,5 V, I = 0,023 nA

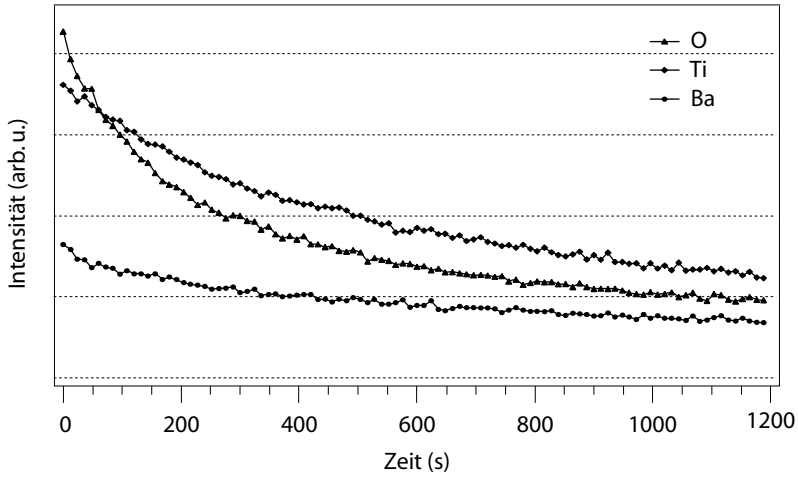
Wie die spannungsabhängigen STM-Messungen zeigen, wird der STM-Kontrast stark von der elektronischen Struktur der Oberfläche beeinflusst. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Ba-ähnlichen elektronischen Zustände wegen ihrer Entfernung vom Ferminiveau für die STM-Messungen keine Rolle spielen. In der Nähe der Fermienergie dominieren Ti-ähnliche (Leitungsband) und O-ähnliche (Valenzband) Zustände. Insbesondere im Valenzband sind Ti- und O-Zustände teilweise hybridisiert. Zusätzlich treten Bandlückenzustände auf (Abbildung 4.54), die durch spezifische Eigenschaften der Oberfläche beziehungsweise durch Defekte bedingt sind. Eine Berücksichtigung der elektronischen Struktur der Tunnelspitze kann in den STM-Bildern weitere Einflüsse ergeben. Der ausgeprägte Kontrast der $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion bei kleinen positiven Tunnelspannungen (+0,5 V) zeigt, dass bei der STM-Abbildung Bandlückenzustände eine große Rolle spielen.

Abbildung 4.52
a) LEIS-Spektren der $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-rekonstruierten und der He^+-gesputterten $BaTiO_3$(001)-Oberfläche (He^+, 550 eV, 145°),

b) zeitliche Änderung der Ba-, Ti- und O-Streuintensitäten bei He^+-Beschuss (550 eV, 145°)



a)



b)

Mit LEIS (He^+, 550 eV, 145°) wurde die chemische Zusammensetzung der oberen Monolage der $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-rekonstruierten $BaTiO_3$(111)-Oberfläche untersucht (Abbildung 4.52). In den ersten 100 s He^+-Ionenbeschuss werden sowohl O und Ti als auch Ba in der Oberfläche detektiert (Abbildung 4.52a, durchgezogenes Spektrum). Des Weiteren tritt eine schwache Intensität bei E_{kin}/E_0 = 0,52 auf, die auf Ne- (0,48) oder Na- (0,53) Verunreinigungen zurückzuführen ist. Nach 30 min Ionenbeschuss mit He^+ hat die Streuintensität von Ba auf 55 %, von Ti auf 40 % und von O auf 30 % abgenommen (gestricheltes Spektrum). Die Aufzeichnung der zeitlichen Veränderung der Streuintensität (Abbildung 4.52b) zeigt eine kontinuierliche Abnahme aller drei $BaTiO_3$-Komponenten. Nach 1200 s beträgt die Steuintensität am Ba 50%, am Ti 35% und am O 25% des Anfangswertes.

Ein Vergleich mit den LEIS-Spektren der (001)- und der (111)-Oberflächen nach 30-minütigem Ionenbeschuss zeigt, dass sich ein Sputtergleichgewicht mit Ba : Ti : O = 0,7 : 1,3 : 1 unabhängig von der kristallographischen Orientierung der Oberfläche einstellt. Die Abnahme der Streuintensitäten ist wie an der (001)-Oberfläche hauptsächlich durch präferenzielles Sputtern von Ti und O gegenüber Ba und durch die Zerstörung der kristallographischen Ordnung bedingt. AES-Untersuchungen an der (1×1) $SrTiO_3$(111)-Oberfläche [96] bestätigen, dass Ti und O gegenüber Sr bei Raumtemperatur

präferenziell gesputtert werden. Beim Tempern bis 1100 K unter reduzierenden Bedingungen wird eine Wiederanreicherung der Oberfläche mit Ti und O beobachtet.

Eine volumenähnliche BaO_3-Terminierung der $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Oberfläche erscheint wegen der ausgeprägten Ti-Streuintensität im LEIS-Spektrum der $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-rekonstruierten Oberfläche (Abbildung 4.52a, durchgezogen Linie) unwahrscheinlich. In diesem Fall wäre das Ti-Atom in der zweiten Lage von drei O-Atomen abgedeckt (Abbildung 2.7). Dadurch ergibt sich eine verringerte Ti-Streuintensität. Einfacher sind die Spektren unter der Annahme der offenen Ti-Terminierung zu verstehen, in der Ba, Ti und O an der Oberfläche exponiert sind. Neben den volumenähnlichen Terminierungen können wie an der (001)-Oberfläche nicht stöchiometrische Terminierungen vorliegen (Leerstellen, Adatome). Ebenso sind aufgrund der Polarität der (111)-Oberfläche Rekonstruktionen mit ausgeprägten Relaxationen der oberen Monolagen vorstellbar. Beide Effekte führen zur Aufhebung einer Kristallstruktur, die sich durch separate Lagen mit Ti- und Ba-Kationen beschreiben lässt.

XPS-Spektren der Ti 2p-, Ba 3d-, O 1s-Rumpfniveaus, die an der $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion aufgenommen wurden, sind in Abbildung 4.53 als durchgezogene Linien dargestellt. Zum Vergleich sind die Übergänge der oxidierten (111)-Oberfläche (1300 K, 10^{-4} hPa, ebenfalls mit $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion), gestrichelt eingezeichnet. Nach Normierung auf die O-Intensität und Berücksichtigung der Stöchiometrie stehen Ba:Ti:O im Verhältnnis 1,2:1,2:1. Dies deutet auf O-Mangel in der Oberfläche hin. Aus den XPS-Messungen ergeben sich keine Hinweise auf eine Verunreinigung der Oberfläche.

Die Formen der einzelnen Linien zeigt weitgehende Ähnlichkeit mit denen der $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 2 & 3 \end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 6 \end{bmatrix}$-rekonstruierten $BaTiO_3$(001)-Oberfläche. Der O 1s-Übergang erscheint gegenüber der oxidierten Oberfläche etwas verbreitert. Die Ba 3d-Linien und die Ti 2p-Linien weisen Schultern auf der Seite höherer beziehungsweise niedrigerer Bindungsenergie auf. Eine Interpretation der Verschiebungen unter Annahme einer verringerten O-Koordination ist jedoch an der polaren (111)-Oberfläche nicht ohne Weiteres möglich. Die Polarität der Oberfläche wird durch eine Ladungsumverteilung zwischen den äußeren BaO_3- und Ti-Lagen je nach Terminierung kompensiert [29]. Dies kann zu einer Reduktion der formalen Oxidationszahl des Ti führen, wodurch eine Verschiebung der Ti 2p-Linien unabhängig von der Terminierung (Ti, BaO_3) beziehungsweise der O-Koordination möglich ist. Ebenso lässt sich die für die Verschiebung der Ba 3d-Linien relevante Madelungenergie bei veränderten Bindungsabständen in der Oberfläche schwer voraussagen.

Der Vergleich mit den XPS-Übergängen der oxidierten $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Oberfläche (gestrichelt) zeigt, dass unter Beibehaltung der Rekonstruktion die Verschiebung der Ti- und Ba-Linien aufgehoben wird. Folglich geht die Oxidation der Oberfläche weniger mit Änderungen der atomaren Struktur als vielmehr mit einer Ladungsumverteilung in den Ti- und BaO_3-Lagen einher. An einer stöchiometrischen Ti-terminierten $SrTiO_3$(111)-Oberfläche kann entsprechend theoretischer Vorstellungen [28, 29] eine Wechselwirkung zwischen den zwei zusätzlichen Elektronen des Oberflächen-Ti^{2+} und dem adsorbierten

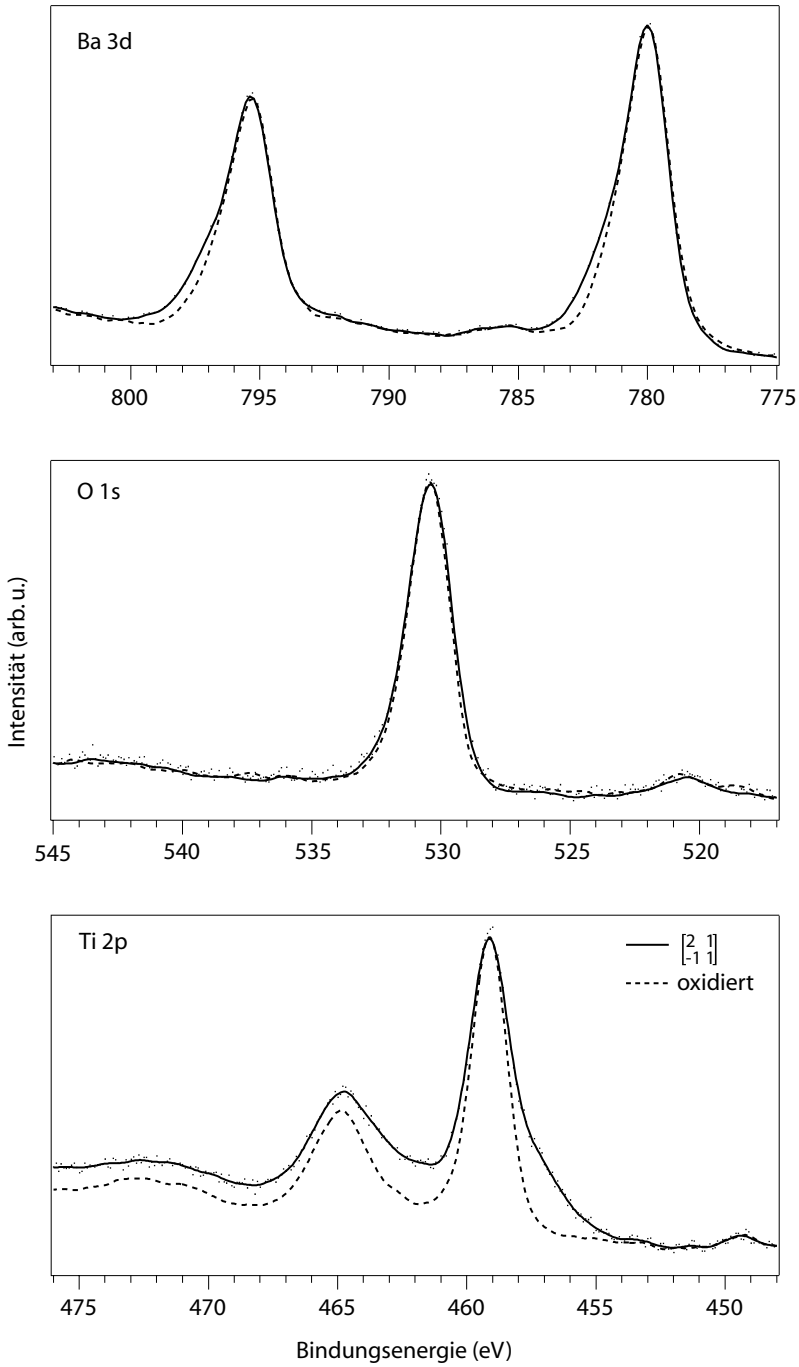


Abbildung 4.53
XPS-Spektren der Ba 3d-, O 1s- und Ti 2p-Niveaus von $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-rekonstruiertem und oxidiertem $BaTiO_3(111)$ (10^{-4} hPa O_2, 1300K), XPS, AlKα (1486,6 eV)

O/O_2 stattfinden. Von einer Reoxidation des Ti^{2+} zu Ti^{4+} ist auch die Ladungsdichte der darunterliegende $SrO_3(BaO_3)$-Lage betroffen. Die O-Adsorption auf einer stöchiometrischen $SrO_3(BaO_3)$-Terminierung lässt sich schwieriger vorstellen, da eines der drei O-Atome seine Ionenladung zur Minimierung der Polarität fast vollständig abgeben muss (2.1.6). Insofern weist diese Oberfläche bereits einen Überschuss an O-Atomen auf. Die Berücksichtigung von nicht stöchiometrischen Terminierungen mit O-Leerstellen oder Kationenadatomen führt darüber hinaus zu einer Vielzahl von weiteren Konfigurationen der Ba-, Ti- und O-Atome in der Oberfläche, die eine Wechselwirkung mit O/O_2 aus der Gasphase erlauben.

Die elektronischen Struktur der $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Oberfläche im Bereich des Valenzbandes und der Bandlücke wurde mittels UPS (He I und He II) untersucht. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 4.54 dargestellt. Vergleichbar mit den Werten an der schwach reduzierten $BaTiO_3$(001)-Oberfläche liegt die Austrittsarbeit bei ≈3,2 eV und die Valenzbandoberkante etwa 3,5 eV unter dem Ferminiveau.

In der Bandlücke treten Zustände bei 1 eV und 2,3 eV auf, die Ähnlichkeit mit denen der nicht stöchiometrischen (001)-Oberfläche, insbesondere mit der $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 2 & 3 \end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 6 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion, zeigen. Eine relativ hohe Intensität weist der Bandlückenzustand bei 1 eV auf. Wie an $BaTiO_3$(001) kann dieser Zustand zusammen mit der Verschiebung der Ti 2p-Linien (XPS), auf besetzte, Ti 3d-ähnliche Zustände zurückgeführt werden [96]. An der (111)-Oberfläche muss diese Besetzung jedoch nicht notwendigerweise mit O-Leerstellen verbunden sein. In beiden stöchiometrischen Terminierungen führt die Polarität der (111)-Oberfläche zu einer Ladungsumverteilung, welche die Besetzung Ti-ähnlicher Zustände mit sich bringt. Zwar wird in theoretischen Arbeiten [28, 29] für nicht rekonstruierte $SrTiO_3$(111)-Oberflächen eine Besetzung von Ti-ähnlichen Valenzband- und nicht von Bandlückenzuständen postuliert. Eine einfache Unterscheidung zwischen 4-fach O-koordiniertem Ti^{3+} und 5-fach O-koordiniertem Ti^{4+} wie an der (001)-Oberfläche anhand des 1 eV-Bandlückenzustandes ist bei der $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion jedoch nicht möglich.

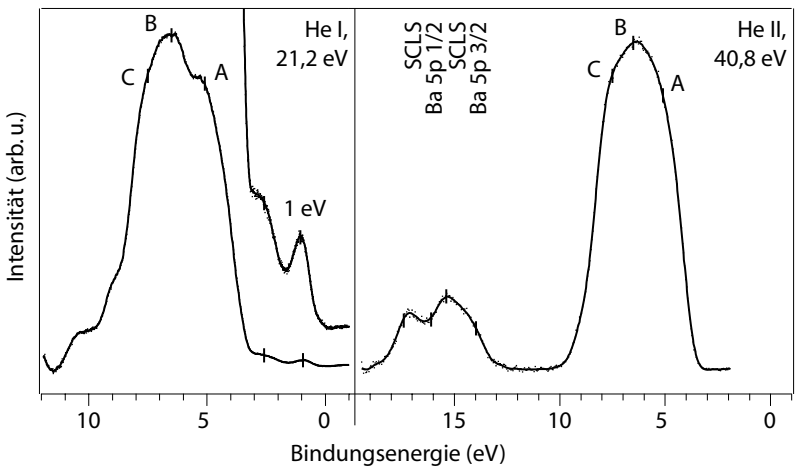


Abbildung 4.54
UPS-Spektren an $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-rekonstruiertem $BaTiO_3$(111), UPS, He I (21,2 eV), He II (40,8 eV)

Im Valenzband lassen sich die typischen $BaTiO_3$-Zustände bei A (5,1 eV), B (6,5 eV) und C (7,5 eV) identifizieren. Ebenso unterscheiden sich die Intensitäten von oberem und unterem Teil des Valenzbandes bei verschiedenen Anregungsenergien (He I, He II) auf. Während die Form des Valenzbandes bei He II-Anregung nahzu mit der der nicht stöchiometrischen (001)-Rekonstruktionen übereinstimmt, zeigen sich bei He I-Anregung Abweichungen. Dies deutet darauf hin, dass feine Unterschiede in der elektronischen Struktur der Rekonstruktionen bei He I-Anregung in UPS-Spektren besser zu differenzieren sind. Unklar ist jedoch weiterhin, welche Prozesse bei der Photoemission an $BaTiO_3$ zu diesen Effekten führen (4.1.1). In Übereinstimmung mit der Schulter an den Ba 3d-Linien (XPS) dominieren die verschobenen 5p-Linien von Ba-Ionen in Oberflächennähe. Bei den Schultern

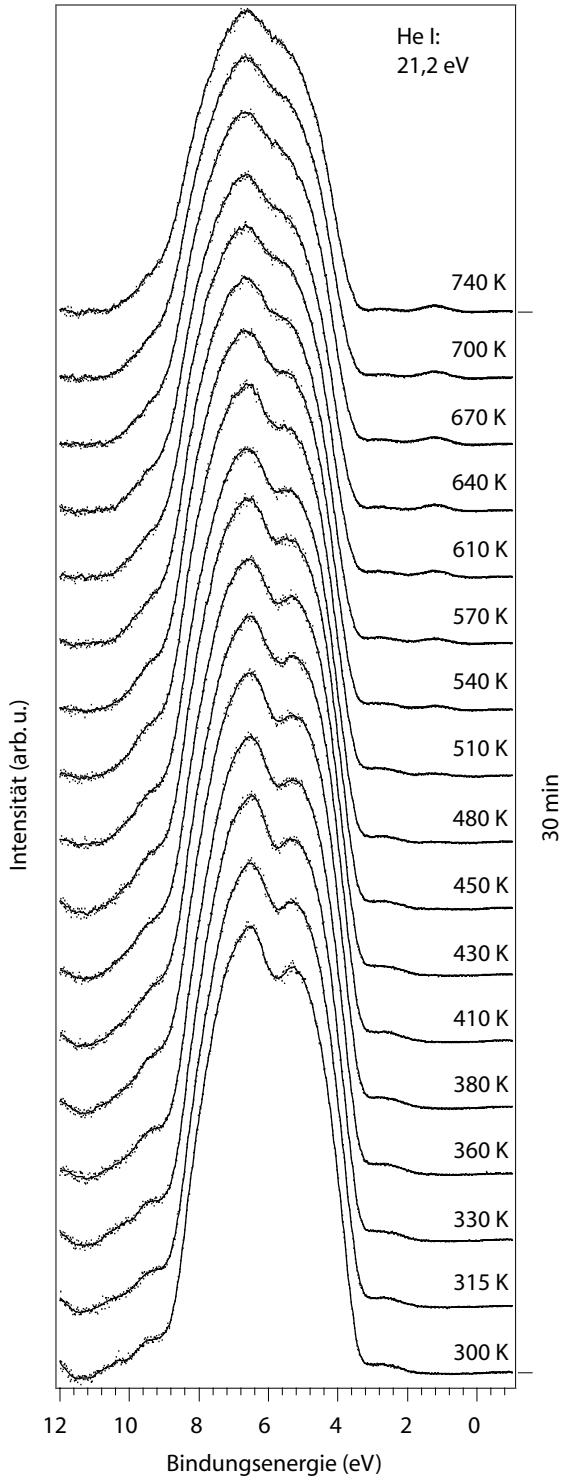


Abbildung 4.55
UPS-Spektren während der Desorption von bei Raumtemperatur adsorbiertem O/O_2 auf $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-rekonstruiertem $BaTiO_3(111)$, UPS, He I (21,2 eV)

im He I-Spektrum 8–11 eV handelt es sich möglicherweise um Artefakte durch den Untergrundabzug. In diesem Energiebereich weist das Spektrum ein ungünstiges Signal-Untergrund-Verhältnis auf, wodurch sich geringe numerische Fehler massiv verstärken können.

Die Adsorption von 1000 L O_2 auf der $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion bei Raumtemperatur führt zu einem UPS-Spektrum wie im unteren Teil von Abbildung 4.55. Die Emission bei 1 eV ist ausgelöscht, während der Zustand bei 2,3 eV auch nach der O_2-Adsorption auftritt. Im Gegensatz zur (001)-Oberfläche (Abbildung 4.32) ist das Valenzband nicht verschoben, sondern um 0,2 eV in

die Bandlücke verbreitert. Die Form des Valenzbands wird von zwei vergleichsweise scharfen Strukturen bei 5,3 eV und 6,5 eV geprägt. Die Austrittsarbeit der $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-rekonstruierten Oberfläche liegt bei ≈3,7 eV.

Da durch das Angebot von 1000 L O_2 bei Raumtemperatur die Oberfläche wahrscheinlich mit O/O_2 gesättigt ist, überlagern sich im Valenzbandbereich der UPS-Spektren O 2p-Zustände von adsorbiertem O/O_2 und $BaTiO_3$. Aufgrund der niedrigen Adsorptionstemperatur tritt keine Diffusion von O-Atomen in das Kristallvolumen auf (4.2.2). Insofern wird O/O_2 nur auf der obersten Atomlage angelagert. Da das Verschwinden des 1 eV-Bandlückenzustands als Leerung der Ti 3d-ähnlichen Zustände durch die O/O_2-Adsorption interpretiert werden muss, ist eine direkte Wechselwirkung zwischen Oberflächen-Ti oder O-Leerstellen anzunehmen. Im Fall einer stöchiometrischen BaO_3-Terminierung würde ein Ladungstransfer von den Ti^{2+}-Ionen (formale Ionenladung) in der zweiten Lage zur BaO_3-Lage mit adsorbiertem O/O_2 das makroskopische Dipolmoment der polaren (111)-Oberfläche vergrößern. Für eine Adsorption an Ti-Atomen oder O-Leerstellen spricht weiterhin, dass die $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion durch die O/O_2-Adsorption nicht aufgehoben wird, wie den Ergebnissen von LEED-Messungen entnommen werden kann.

Beim langsamen Aufheizen der Oberfläche erscheint der 1 eV-Bandlückenzustand bei 500–600 K wieder. Mit zunehmender Temperatur bildet sich im Valenzband die dominierende Emission B (6,5 eV) wieder heraus. Diese Veränderungen deuten auf die Desorption von O/O_2 hin, die mit einer Wiederbesetzung der Ti 3d-ähnlichen Zustände der $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion einhergeht.

Die Ergebnisse der Messungen an der $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-rekonstruierten $BaTiO_3(111)$-Oberfläche können zu folgenden Eigenschaften zusammengefasst werden. Die $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Überstruktur bildet sich reproduzierbar nach Ar^+-Sputtern bei streifendem Einfall und UHV-Tempern bei 1300–1400 K. Um eine zunehmende Reduktion der Oberfläche zu verhindern, sind Temperzyklen bei 1300 K in 10^{-4} hPa O_2 erforderlich. Auf den so erhaltenen Oberflächen treten Stufenstapel und breite, atomar glatte Terrassen mit einer $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion auf (LEED, STM). Da in LEIS-Spektren eine deutliche Ti- und O-Streuintensität auftritt, ist eine geschlossene, stöchiometrische BaO_3-Terminierung unwahrscheinlich. Gegen ein BaO_3-Terminierung sprechen auch die Verschiebungen der Ba 3d-, Ba 5p- und Ti 2p-Zustände und die Bandlückenzustände (XPS, UPS, STS), die bei der Oxidation beziehungsweise der Adsorption von O/O_2 verschwinden. Ursache für die zugrundeliegenden Ladungsverschiebungen, die zur Besetzung von Ti 3d-ähnlichen Zuständen in der Bandlücke führen, können die Polarität der (111)-Oberfläche oder Defekte sein. Insofern ist mit den Messergebnissen sowohl eine stöchiometrische, Ti-terminierte oder auch eine Oberfläche mit O-Leerstellen vorstellbar.

Obwohl die beobachteten Eigenschaften erstaunlich mit denen der nicht stöchiometrischen Rekonstruktionen auf $BaTiO_3(001)$ übereinstimmen, ist eine direkter Vergleich mit den atomaren und elektronischen Eigenschaften der (001)-Oberfläche nicht ohne Weiteres möglich. Dies ist hauptsächlich durch die Polarität der $BaTiO_3(111)$-Oberfläche bedingt. Bereits an der

stöchiometrischen (1×1)-Oberfläche muss mit Ladungsumverteilungen und ausgeprägten Relaxationen in den obersten Atomlagen gerechnet werden. In theoretischen Arbeiten über (1×1)-Oberflächen von $SrTiO_3(111)$ [28] werden zwar keine Bandlückenzustände postuliert, jedoch sind Theorie und Experiment nur begrenzt vergleichbar, da die experimentell untersuchte Oberfläche rekonstruiert und möglicherweise reduziert ist.

4.4 Ferroelektrische Domänen

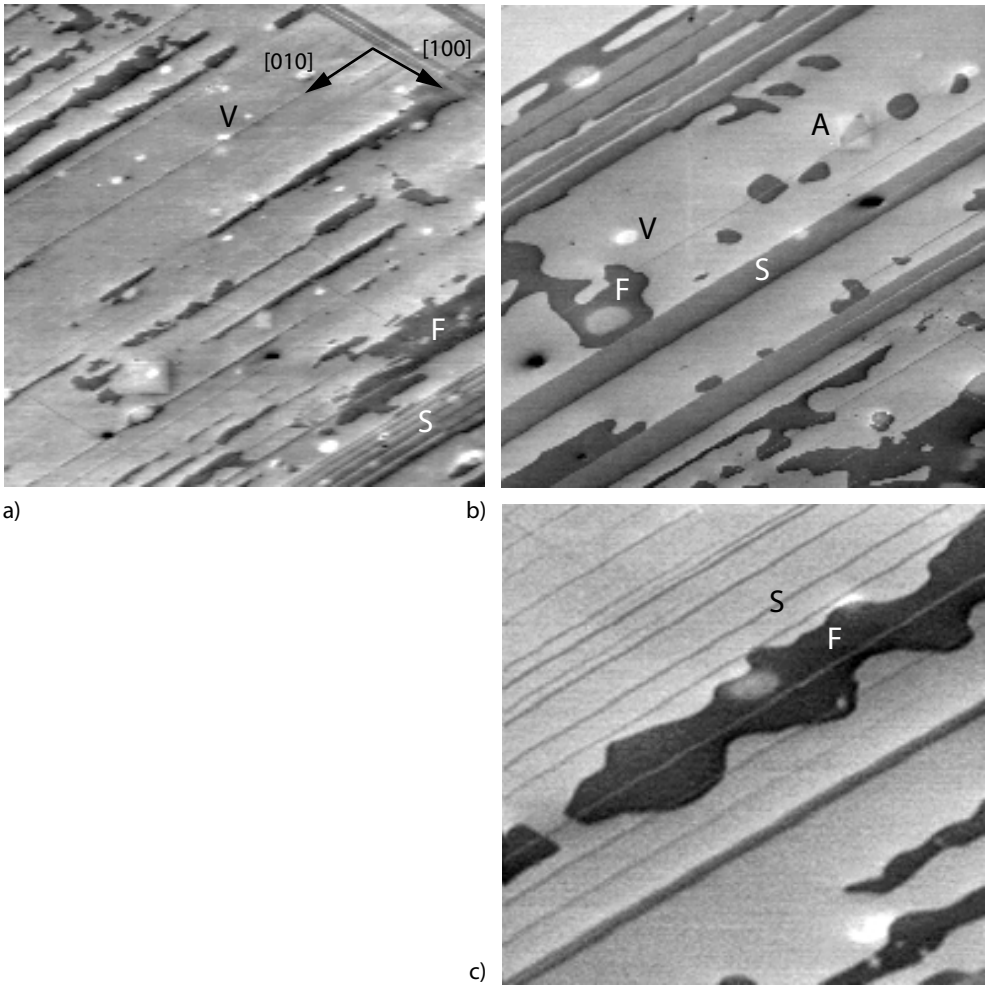
Die Struktur und Dynamik ferroelektrischer Domänen hängt entscheidend von den Eigenschaften der Domänengrenzen im Kristallvolumen und an der Oberfläche ab (2.1.4). Unterschiedliche Domänenkonfigurationen werden unter Anderem durch die Energie der Domänengrenzen bestimmt. Zum Beispiel existiert eine minimale Größe für stabile ferroelektrische Domänen [99]. Weiterhin können die Oberflächen von Domänen unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen. Dies wird zum Beispiel beim Anätzen der Domänen für die SEM-Abbildung [18] genutzt.

In diesem Abschnitt werden einige Merkmale der Domänenkonfigurationen an $BaTiO_3$(001) und (111)-Oberflächen beschrieben. Ausgehend von einem SEM-Abbildungsverfahren wird die Möglichkeit der Charakterisierung von Domänen und Domänengrenzen mit dem STM untersucht. Dabei stehen die morphologische Beschreibung der Domänenstrukturen und oberflächenspezifische Eigenschaften im Mittelpunkt.

4.4.1 SEM-Abbildung von Domänen in $BaTiO_3$(001)

Üblicherweise werden $BaTiO_3$-Oberflächen zur SEM-Abbildung der ferroelektrischen Domänen angeätzt. Da positive Domänenenden gegenüber negativen eine höhere Ätzrate aufweisen, entsteht ein topographischer Kontrast entsprechend der Domänenkonfiguration. Ebenso ist es möglich, den Oberflächen-Potenzialkontrast der unterschiedlich orientierten Domänen im Sekundärelektronen-Bild zu beobachten [98]. Maximaler Kontrast wird zwischen zwei antiparallel polarisierten 180°-c-c-Domänen erwartet. In diesem Fall sind die c-Achsen beider Domänen in Richtung des Beobachters orientiert, und an den Enden benachbarter Domänen treten maximale gegensätzliche Potenziale auf. Negative Domänenenden bewirken eine höhere Sekundärelektronen-Ausbeute als positive. Für schräg zur Oberfläche orientierte Domänen kann eine effektive Polarisation abhängig vom Neigungswinkel angegeben werden.

An schwach reduzierten beziehungsweise in 10^{-4} hPa O_2 getemperten $BaTiO_3$(001)-Oberflächen werden ausgeprägte Domänenkontraste im Sekundärelektronenbild beobachtet. In Abbildung 4.56 wird das SEM-Bild einer Domänenkonfiguration der (001)-Oberfläche nach Tempern bei 1300 K in 10^{-4} hPa O_2 dargestellt. Auf der Oberfläche lassen sich unterschiedliche Strukturen beobachten: schmale und breite Streifen S, die entlang der [010]- und [100]-Richtung verlaufen, und unregelmäßig geformte, dunkle Flecken F, die sich vorzugsweise entlang dieser Streifen ausbilden. Mit AES wurde festgestellt, dass es sich bei den hellen Flecken V um Ca-Verunreinigungen handelt. Die chemische Zusammensetzung der Streifen und Flecken hingegen unterscheidet sich nicht nachweisbar. Aufladungseffekte sind ebenfalls auszuschließen, da die Strukturen bei einer Veränderung des Strahlstroms beziehungsweise des Abbildungsbereichs stabil bleiben. Es ist allerdings möglich, durch längeren, intensiven Elektonenbeschuss den Kontrast der dunklen Flecken dauerhaft auszubleichen (Abbildung 4.56b, Position A).



a) b) c)

Abbildung 4.56
SEM-Abbildung von ferroelektrischen Domänen auf $BaTiO_3$(001), SEM, 5 kV, 10 nA

a) (1200 × 1200) μm^2,

b) (600 × 600) μm^2,

c) (300 × 300) μm^2

Da die Strukturen beim Aufheizen des Kristalls über den Curiepunkt 400 K (Abbildung 4.57c) verschwinden und nach dem Abkühlen (Abbildung 4.56) wieder auftauchen, ist ein Zusammenhang mit ferroelektrischen Domänen anzunehmen. Das Verschwinden der fleckenartigen Domänen geht in mehreren Phasen vor sich (Abbildung 4.57a–c). Ausgehend von einer Seite des Kristalls wandeln sich die Flecken bei etwa 410 K in Streifen um (Abbildung 4.57b). Die Streifen verblassen langsam, bis die Oberfläche gleichmäßig grau erscheint (Abbildung 4.57c).

Die streifenartigen Strukturen lassen sich durch die spezifische Geometrie der 90°-a-c-Domänenstruktur erklären. Hierbei liegt in einer Domäne die a-Achse und in der anderen die c-Achse parallel zur Blickrichtung des Beobachters. Dadurch stoßen an den Domänengrenzen Bereiche mit parallel und senkrecht zur Oberfläche ausgerichteter Polarisation aufeinander [100]. Um die elastische Deformationsenergie des Kristallgitters zu minimieren, bilden sich diese Domänengrenzen hauptsächlich in den {110}-Flächen des $BaTiO_3$-Kristalls aus (4.4.2). Sie schneiden die (001)-Oberfläche entlang der [010]- und [100]-Richtung.

Der höhere Sekundärelektronen-Kontrast der fleckenartigen Bereiche lässt auf senkrecht zur Oberfläche polarisierte 180°-c-c-Domänenstrukturen schließen. Da negativ geladene Domänenenden eine höhere Sekundärelektronen-Ausbeute als positive liefern, kann angenommen werden, dass die

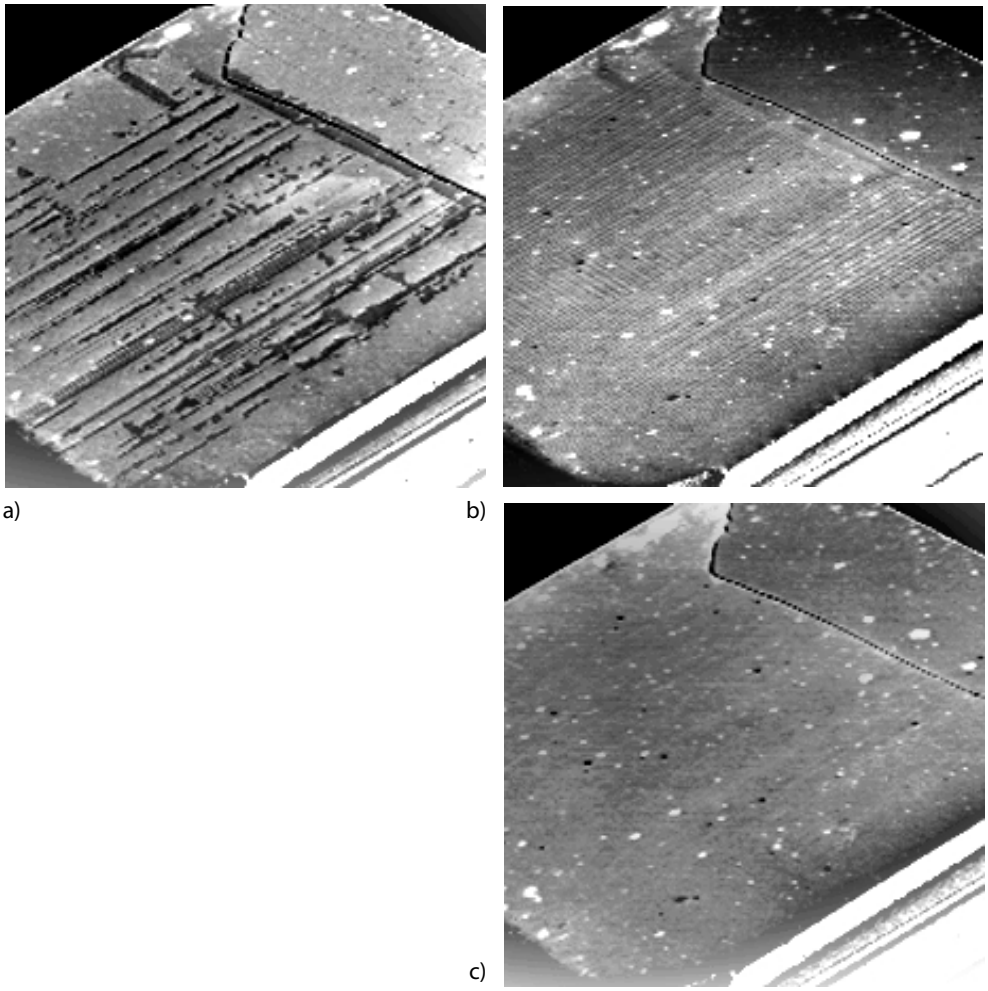


Abbildung 4.57
SEM-Abbildung von ferroelektrischen Domänenstruktur auf $BaTiO_3$(001) im Bereich des tetragonal–kubischen Phasenübergangs, SEM, 5 keV, 10nA, (4 × 4) mm^2

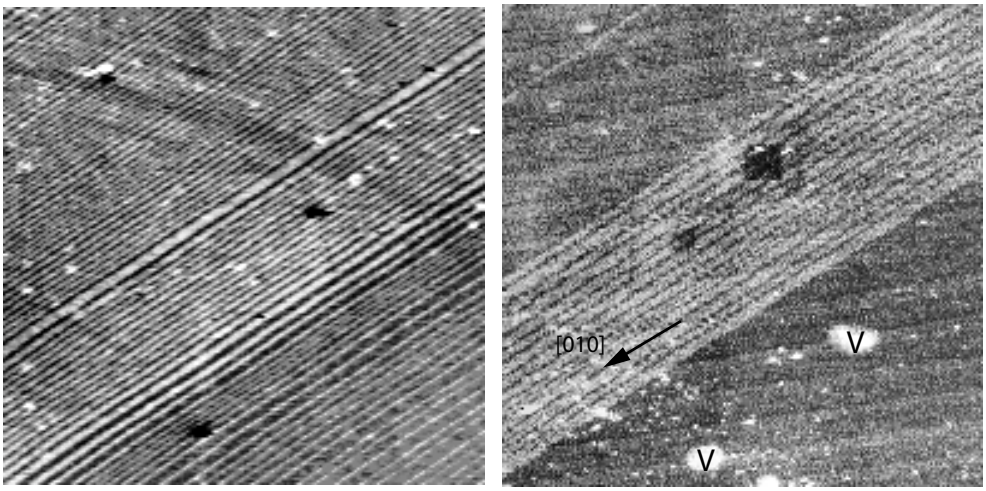
a)T = 350 K,

b) T = 410 K,

c) T > 410 K

hellen Bereiche negativ geladen und senkrecht zur Oberfläche polarisiert sind. Die dunklen Bereiche sind positiv geladen und ebenfalls senkrecht zur Oberfläche polarisiert. Der mittlere Grauwert kennzeichnet 90°-a-Domänen mit einer zur Oberflächen parallelen Polarisation. An dieser Stelle ist darauf hinzuweisen, dass die Dichte der Polarisationsladung an der Oberfläche und damit der SEM-Domänenkontrast durch Adsorbate oder Defektzustände beeinflusst werden kann.

Experimentelle Gegebenheiten wie mechanische Verspannungen der Probe, Adsorbate und Defekte auf der Probenoberfläche sind für die beobachteten Phänomene von großer Bedeutung, da die freie Enthalpie einer Domänenkonfiguration von den Energiebeiträgen des Depolarisationsfeldes der Probe sowie von der Deformationsenergie der Domänengrenzen abhängt (2.1). Mechanische Druckspannungen durch die Probenhalterung begünstigen die Ausbildung von 90°-Domänen. Hingegen führt die Kompensation von Oberflächenladungen durch Adsorbate oder Defekte zu einer Verringerung des Depolarisationsfeldes der Probe und ist somit für die Ausbildung von großen Domänen mit einer zur Oberfläche senkrechten Polarisation vorteilhaft (180°-Domänen). Zusätzlich können sich abhängig von der zeitlichen und räumlichen Temperaturänderung beim Abkühlen der Kristalle Konfigurationen jenseits des thermodynamischen Gleichgewichts einstellen.



a) b)

Abbildung 4.58
SEM-Abbildung von 90°-Domänen auf $BaTiO_3$(001) in [010]-Richtung

a) SEM, 5 kV, 20 nA, (600 × 600) μm^2,

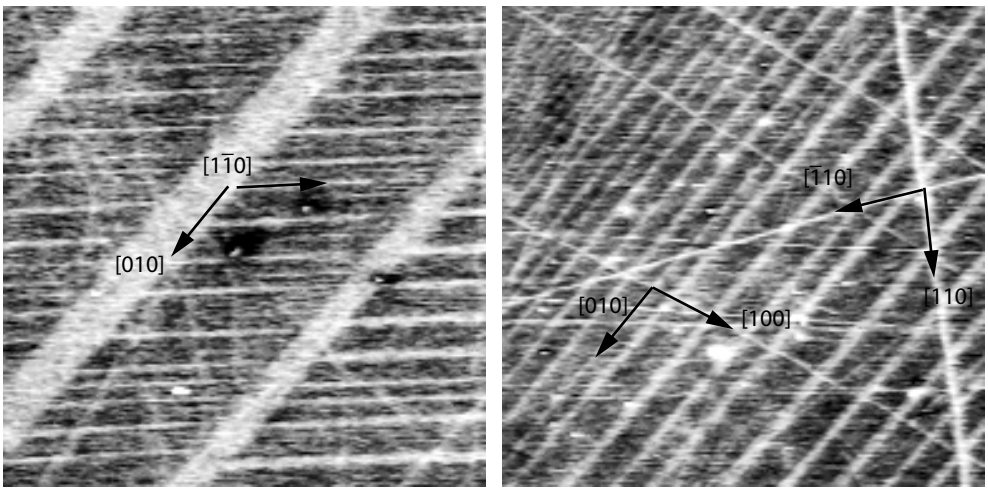
b) SEM, 20 kV, 10 nA, (100 × 100) μm^2

Eine systematische Untersuchung der unterschiedlichen Domänenkonfigurationen würde aufgrund der vielfältigen Einflussfaktoren den Rahmen dieser Arbeit sprengen. In diesem Abschnitt werden deshalb typische Domänenstrukturen, die mit dem SEM beobachtet wurden, beispielhaft vorgestellt.

Während die fleckenartigen 180°-Domänen nach dem Tempern unter oxidierenden Bedingungen (10^{-4} hPa O_2 bei 1300 K) selten beobachtet werden, erscheinen unterschiedliche 90°-a-c-Domänen-Konfigurationen in allen SEM-Untersuchungen der reduzierten $BaTiO_3$(001)-Oberfläche. Die Domänengrenzen verlaufen im Allgemeinen geradlinig entlang der [010]- oder [100]-Richtungen über Entfernungen von mehreren hundert Mikrometern bis zu einigen Millimetern (Abbildung 4.58a, b). Die Domänenkonfiguration stellt sich dabei unabhängig von im SEM sichtbaren Verunreinigungen V ein. In einzelnen Fällen sind alle Domänen eines Kristalls ausschließlich in einer Richtung orientiert. Streifen, die in Abbildung 4.58a als einzelne breite Domänen (10–50 μm) erscheinen, erweisen sich in höherer Auflösung (Abbildung 4.58b) als Bündel von 90°-Domänen mit Breiten von einigen Mikrometern.

Die Breite der 90°-Domänen wird durch die Dichte der Domänengrenzen und damit durch deren Energiebeitrag zur freien Enthalpie der Domänenkonfiguration bestimmt. Aus Gründen der Stabilität wird postuliert, dass positive Domänenenden immer an negative grenzen müssen („head-to-tail"), so dass sich eine minimale Ladung auf den Domänenwänden ergibt [18]. Weiterhin steckt ein großer Anteil der Energie einer 90°-Domänengrenze in der mechanischen Deformation der Gitterzellen. Dementsprechend ist die Ursache für hohe Dichten von 90°-Domänengrenzen in einer Verspannung des Kristalls in der Probenhalterung zu suchen. Diese Verspannung ist jedoch zur mechanischen Arretierung während der STM-Untersuchungen notwendig.

Komplizierte Domänenkonfigurationen ergeben sich, wenn neben den {011}-Domänengrenzen, die die Oberfläche entlang der [010]- und [100]-Richtungen schneiden, weitere Orientierungen von ferroelektrischen 90°-Domänengrenzen auftreten (4.4.2), [99]. Beispiele hierfür sind in Abbildung 4.59a, b dargestellt. Die Domänenkonfigurationen wurden in unterschied-



a) b)

Abbildung 4.59
SEM-Abbildung von 90°-Domänen auf $BaTiO_3$(001) mit unterschiedlich orientierten Domänengrenzen,
SEM, 5 keV, 10 nA

a) (80 × 80) μm^2,

b) (200 × 200) μm^2

lichen Bereichen derselben $BaTiO_3$(001)-Oberfläche beobachtet. Da alle Domänengrenzen entlang definierter kristallographischer Richtung verlaufen, handelt es sich wahrscheinlich um 90°-Domänen. Neben 90°-Domänengrenzen, die die Oberfläche entlang der [010]- und [100]-Richtungen schneiden, werden 90°-Domänen mit anderen Orientierungen beobachtet. Deren Grenzen werden von {011}-Flächen gebildet, die die Oberfläche entlang der [110]- und [–110]-Richtungen schneiden. Aufgrund der geometrischen Anordnung von Probenoberfläche und Detektor erscheinen die Winkel zwischen den Richtungsvektoren verzerrt. Weiterhin ist zu bemerken, dass die Domänengrenzen sich nach dem Abkühlen der Proben während der Messungen langsam verschieben. Die Domänenkonfigurationen befinden sich demzufolge nicht in einem Gleichgewichtszustand.

4.4.2 STM-Abbildung von Domänen in $BaTiO_3$(001) und (111)

In STM-Messungen der $BaTiO_3$(001)-Oberflächen werden streifenartige Verkippungen K beobachtet (Abbildung 4.60), die entlang der <100>-Richtungen verlaufen und die Oberfläche mit einem Winkel δ von etwa 0,5° brechen. Die unterschiedlich breiten Streifen bilden sich unabhängig von der Richtung der Terrassen aus, die durch die Fehlorientierung der Oberfläche vorgegeben ist. In höher aufgelösten STM-Bildern können, abgesehen von der topographischen Verkippung, keine Veränderungen der Oberflächenstruktur auf den Streifen oder an den Domänengrenzen (Abbildung 4.2) festgestellt werden.

Die <100>-Orientierung der Streifen und der Verkippungswinkel von $\delta \approx 0{,}5°$ lassen sich mit Hilfe des Modells für ferroelektrische 90°-a-c-Domänengrenzen erklären [99], (A.2). Die Grenzfläche zwischen zwei Domänen, deren Polarisationsvektoren um etwa 90° gegeneinander verdreht sind, bildet sich aufgrund der tetragonalen Einheitszellen als {110}-Zwillingsgrenze aus. Bei einer Verzerrung der Einheitszelle von 1% (a/c = 0,99) ergibt sich ein Verkippungswinkel $\delta = 0{,}57°$ der (001)-Domänenoberflächen (Abbildung 4.60c). Das heißt, es liegen genaugenommen keine 90°-, sondern 89,43°-Domänen vor.

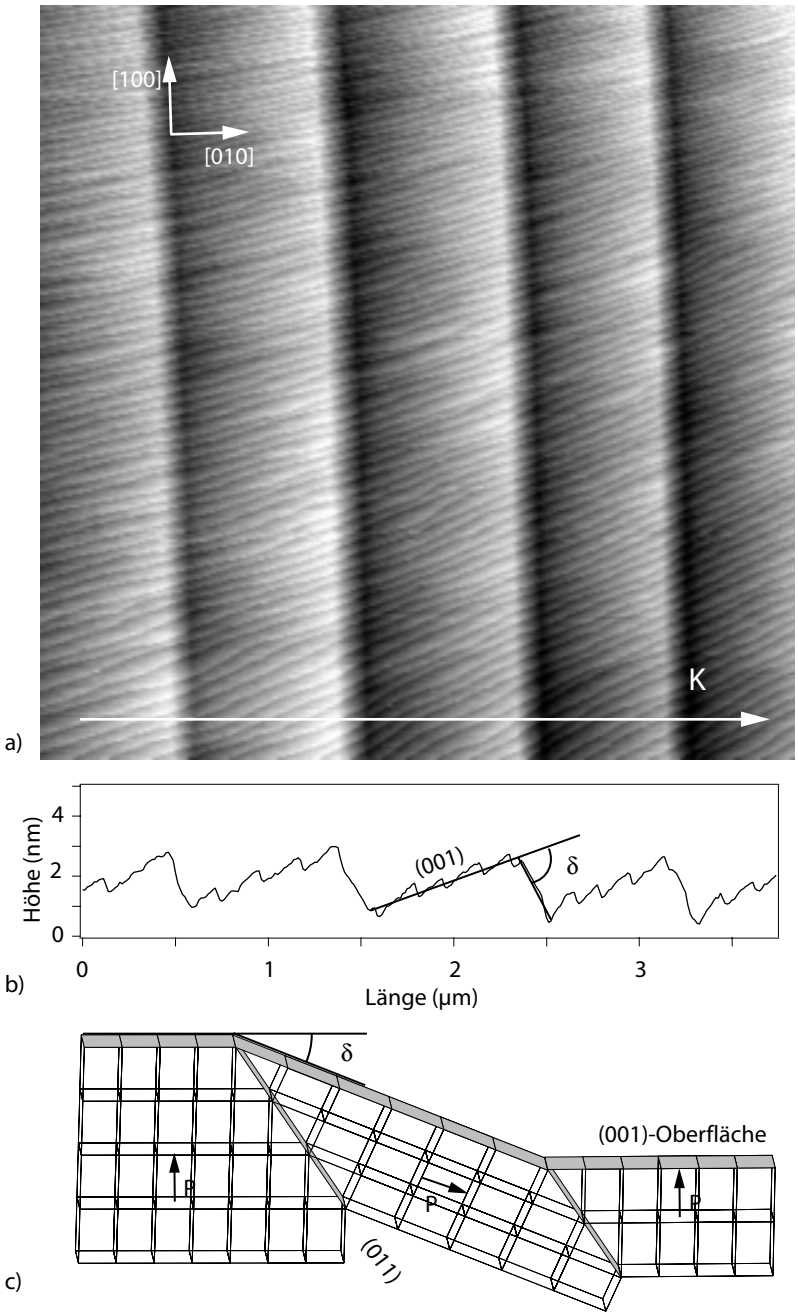


Abbildung 4.60
STM-Abbildung der Topographie von 90°-a-c-Domänen auf der $BaTiO_3$(001)-Oberfläche

a) STM, (4,1 × 4,1) μm^2, U = –2 V, I = 0,08 nA,

b) Profilschnitt entlang des Pfeiles in a),

c) Modell von 90°a-c-Domänengrenzen an der (001)-Oberfläche (Schnitt durch das Kristallvolumen)

Obwohl der Abbildungsbereich des eingesetzten STM/AFM auf wenige Mikrometer beschränkt ist, lassen sich in den STM-Aufnahmen abwechselnd breite und schmale Domänen erkennen. Diese Anordnung stimmt mit Ergebnissen aus der Literatur überein [99], die mit AFM und optischer Polarisationsmikroskopie an $BaTiO_3$(001) erhalten wurden. Die breiten Streifen werden darin als c-Domänen (Polarisation parallel zur Blickrichtung) und die schmalen als a-Domänen (Polarisation senkrecht zur Blickrichtung) identifiziert. Für die a-Domänen wird eine Breite von 2–10 μm angegeben.

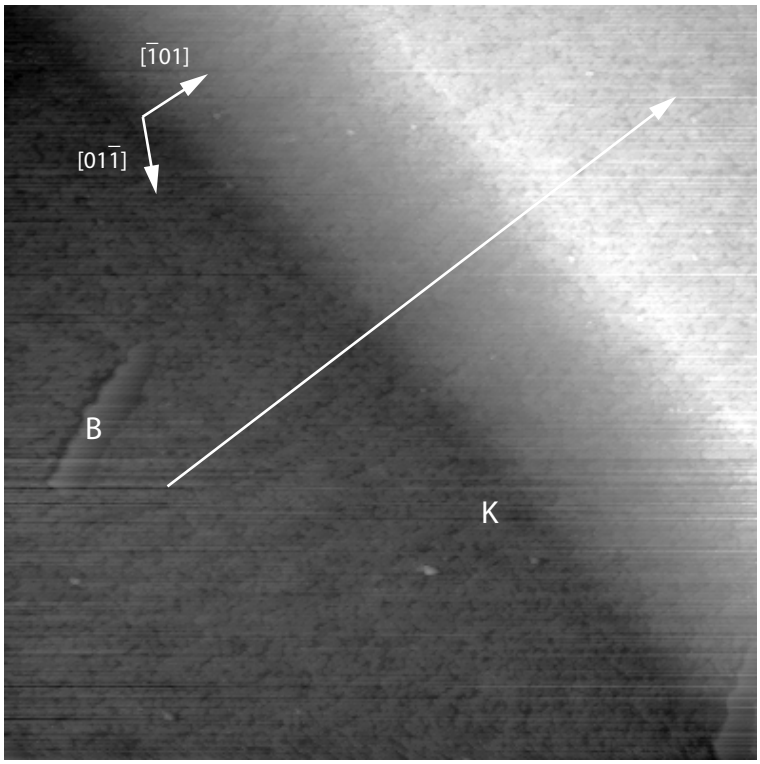
Da die Abbildung der Domänenstruktur mit dem STM auf einem rein topographischen Kontrastmechanismus beruht, lassen sich prinzipiell nur 90°-a-c-Domänenstrukturen nachweisen. Während die Gitterverzerrung bei 90°-a-a-Domänengrenzen parallel zur Oberfläche auftritt, weisen 180°-Domänengrenzen keine Gitterfehlpassung auf.

Abbildung 4.61
STM-Abbildung der Topographie von 90°-a-c-Domänen auf der $BaTiO_3$(111)-Oberfläche

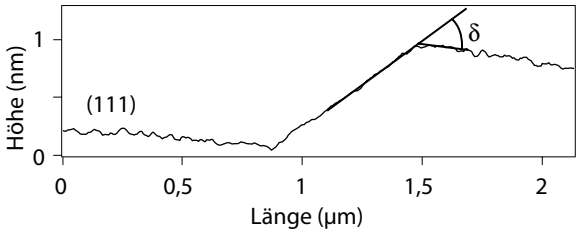
a) STM, (1,6 × 1,6) μm^2, U = –1 V, I = 0,106 nA,

b) Profilschnitt entlang des Pfeiles in a),

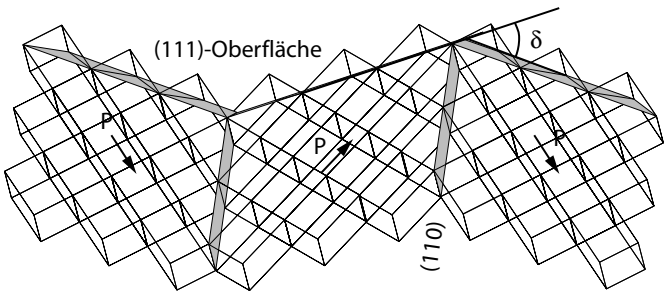
c) Modell von 90°-a-c-Domänengrenzen an der (111)-Oberfläche (Schnitt durch das Kristallvolumen)



a)



b)



c)

Auch an $BaTiO_3$(111)-Oberflächen lassen sich mit dem STM streifenartige 90°-Domänen anhand der Verkippungen K der Kristalloberfläche nachweisen (Abbildung 4.61). Der Verkippungswinkel der Streifen, die in <121>-Richtung verlaufen, beträgt $\delta \approx 1°$. Zwischen den Terrassen (Terrasse B mit $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion) und den Domänen besteht keine Wechselwirkung.

Der gemessene Verkippungswinkel der Domänen wurde anhand von Berechnungen des 90°-Domänenmodells mit {110}-Domänengrenzen überprüft (A.2). {110}-Domänengrenzen, die die (111)-Oberfläche entlang der <110>-Richtungen schneiden, brechen die Oberfläche nicht. Bei einem Schnitt entlang einer der <121>-Richtungen ergibt sich bei einer Tetragonalität von 1% (a/c = 0,99) ein Winkel von $\delta = 0{,}95°$ (Abbildung 4.61c, A.2). In diesem Fall stehen die <110>-Flächen senkrecht zur (111)-Oberfläche.

Wie an der (001)-Oberfläche lassen sich an der (111)-Oberfläche keine 180°-Domänengrenzen beobachten. Ebenso ergeben {110}-Domänengrenzen, die die (111)-Oberfläche entlang der <110>-Richtungen schneiden, keinen topographischen Kontrast.

Besondere 90°-a-c-Domänenkonfigurationen bilden sich, wenn die Domänen sich nicht über die gesamte Oberfläche erstrecken. Dies zeigen SEM- und STM-Aufnahmen der $BaTiO_3$(001)-Oberfläche in Abbildung 4.62a, b. Ein direkter Vergleich der Aufnahmen ist nicht möglich, da die Größe der Oberflächenbereiche sich um den Faktor 50 unterscheidet. In beiden Aufnahmen sind jedoch die spitzen Enden von auslaufenden 90°-Domänen zu erkennen [100]. Neben den ferroelektrischen Domänen (senkrecht im Bild) sind in Abbildung 4.62 b Terrassen mit den in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen Anlagerungen zu erkennen. Die Orientierung der <110>-Domänengrenzen wechselt in der Mitte der Abbildung 4.62b. Im Profilschnitt entlang des Pfeiles (Abbildung 4.62) ist die unterschiedliche Neigung der (111)-Oberflächen der 90°-a-c-Domänenkonfiguration sichtbar.

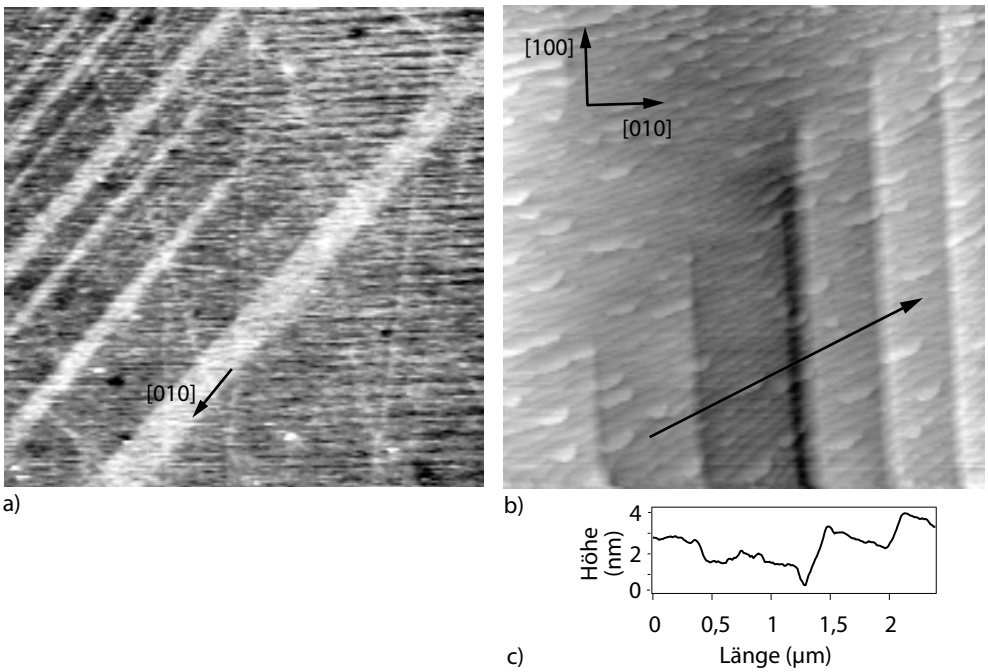


Abbildung 4.62
Auslaufende 90°-a-c-Domänen auf $BaTiO_3$(100)

a) SEM, (120 × 120) μm^2, 25 keV, 5 nA,

b) STM, (3,5 × 3,5) μm^2, U = 1 V, I = 0,1nA,

c) Profilschnitt entlang des Pfeils in b)

Die Konfiguration und Dynamik von ferroelektrischen Domänen an einkristallinen $BaTiO_3$-Oberflächen lässt sich mit STM und SEM in hoher Auflösung abbilden. Während im SEM sowohl 180°- als auch 90°-Domänen durch einen Potenzialkontrast beobachtet werden, lässt sich mit dem STM die topographische Struktur von 90°-a-c-Domänenkonfigurationen beobachten. Die dreidimensionale STM-Abbildung ermöglicht dabei die Bestimmung der Gitterverzerrung an den Domänengrenzen und die kristallographische Charakterisierung. Zusätzlich lassen sich atomare Strukturen der Oberfläche wie Terrassen und Rekonstruktionen abbilden. Die Domänenkonfigurationen bilden sich an Einkristalloberflächen unabhängig von Strukturen wie Stufenkanten oder Segregationen aus.

4.5 Polykristalline $BaTiO_3$-Oberflächen

Aufgrund der technologischen Relevanz und der besonderen Phänomene in polykristallinem $BaTiO_3$ ist die oberflächenphysikalische Untersuchung von polykristallinen Oberflächen von hohem Interesse. Hierfür ist es notwendig, Verfahren zur Präparation von sauberen, atomar glatten Oberflächen zu entwickeln, die insbesondere die Abbildung mit dem STM/AFM erlauben. Unter Anwendung der an einkristallinen Oberflächen gesammelten Erfahrungen wurden in ersten Versuchen polykristalline $BaTiO_3$-Oberflächen präpariert. Im Folgenden werden die erhaltenen Oberflächen bezüglich ihrer Morphologie und ihrer chemischen Zusammensetzung untersucht. In diesem Zusammenhang ist zu klären, welche Informationen über Inhomogenitäten wie Körner, Korngrenzen oder Zweitphasen durch oberflächenphysikalische Methoden erhalten werden können.

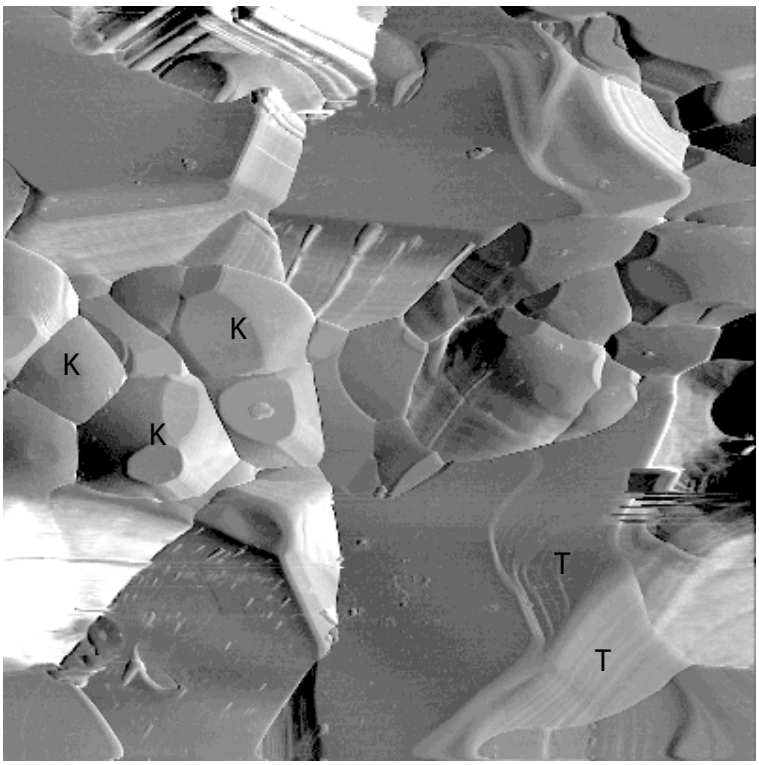


Abbildung 4.63
AFM-Abbildung einer nicht polierten Oberfläche von polykristallinem $BaTiO_3$
AFM(F_L), (3,3 × 3,3) μm^2,
F = 3,14 nN [56]

Vor den ersten Messungen wurden polykristalline, La-dotierte und undotierte $BaTiO_3$-Probe mehrere Stunden bei 750 K im UHV getempert, um Verunreinigungen zu entfernen. Wie AFM-Messungen der La-dotierten Probe zeigen (Abbildung 4.63), ist die nicht polierte Oberfläche sehr inhomogen. STM/AFM-Messungen werden durch Höhenunterschiede der Oberflächen von $>1\ \mu m$ erschwert, da die maximale Amplitude des Piezoscanners auf $\approx 1\ \mu m$ beschränkt ist. Aus diesem Grund sind nur in wenigen Bereichen der Oberflächen STM/AFM-Abbildungen möglich. Das AFM-Bild in Abbildung 4.63 ist wegen der besseren Wiedergabe von feinen Strukturen im Lateralkraft-Modus aufgenommen worden. Es lassen sich sowohl terrassenartige Flächen T als auch Kristallitkörner K mit polygonaler Gefügestruktur erkennen [56]. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um die während des Sinterprozesses ausgebildete Morphologie der Keramikoberfläche.

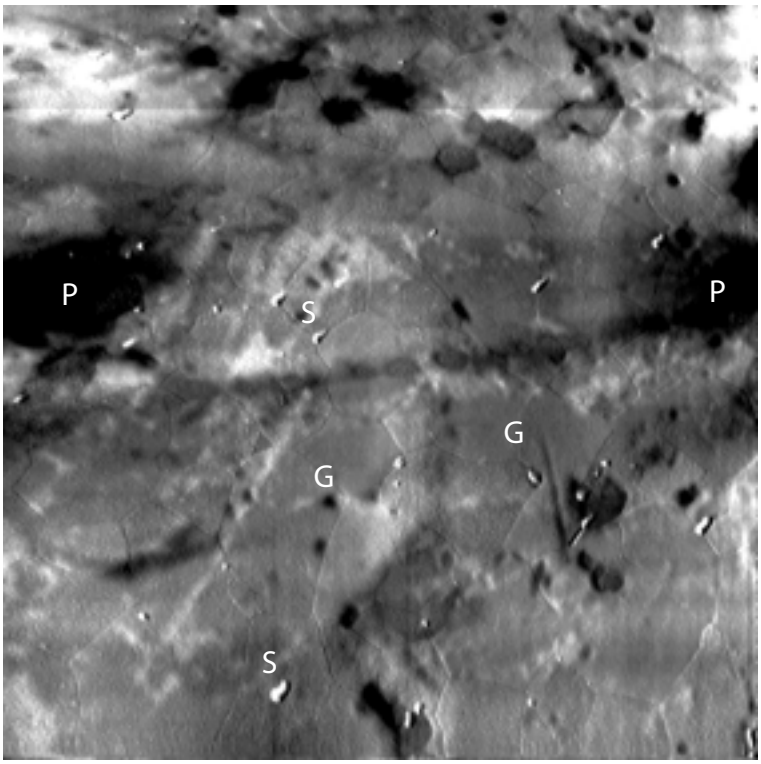


Abbildung 4.64
STM-Abbildung der polierten Oberfläche von polykristallinem $BaTiO_3$, STM, $(5 \times 5)\ \mu m^2$, $U = -3$ V, $I = 0{,}1$ nA

Die polykristallinen $BaTiO_3$-Proben wurden mit Al_2O_3- beziehungsweise Diamantschleifmittel poliert, um glattere Oberflächen für die STM/AFM-Abbildung zu erhalten. Vor Beginn der Messungen wurden die Oberflächen in mehreren Zyklen mit Ar^+-gesputtert und in 10^{-6} hPa O_2-Atmosphäre sowie in UHV bei 800 K getempert. In XPS- und AES-Untersuchungen wurden keine Verunreinigugen der Oberflächen festgestellt. Obwohl die Leitfähigkeit sowohl von nicht dotierten als auch von stark (5 mol%) La-dotierten Proben vergleichsweise gering ist [36], können an den gesputterten und UHV-getemperten Oberflächen STM-Messungen durchgeführt werden.

Abgesehen von Poren weisen die STM-Abbildungen der polierten Oberflächen Höhenunterschiede von weniger als 10 nm auf. Nach UHV-Tempern bei 800 K zeigen die Körner und Korngrenzen nur geringe Kontrastunterschiede (siehe auch Abbildung 4.68). Nach Tempern bei 1300–1600 K ist die Gefügestruktur der polykristallinen $BaTiO_3$-Oberfläche in STM-Bildern jedoch deutlich zu erkennen (Abbildung 4.64).

Das Netzwerk der Korngrenzen (G) wird in Form von feinen Linien auf der gesamten Oberfläche abgebildet. Höher aufgelöste Aufnahmen der Korngrenzen und Kristallite werden in Abbildung 4.67 und 4.68 beschrieben. Weitere typische Merkmale sind Poren (P) und Segregationen (S). Die Poren sind durch den Herstellungsprozess der Keramik bedingt [36]. Segregationen, die bevorzugt im Schnittpunkt von drei Korngrenzen als kleine Erhebungen beobachtet werden, bilden sich möglicherweise beim Tempern während der Präparation der Oberflächen. Weiterhin treten auf der Oberfläche diffuse, wolkige Strukturen auf. Hierbei kann es sich um topographische Eigenschaften der Oberfläche handeln, die durch Polieren oder Sputtern erzeugt wurden. Ebenso ist ein STM-Kontrast aufgrund der elektronischen Struktur (chemische Zusammensetzung, Defekte) vorstellbar.

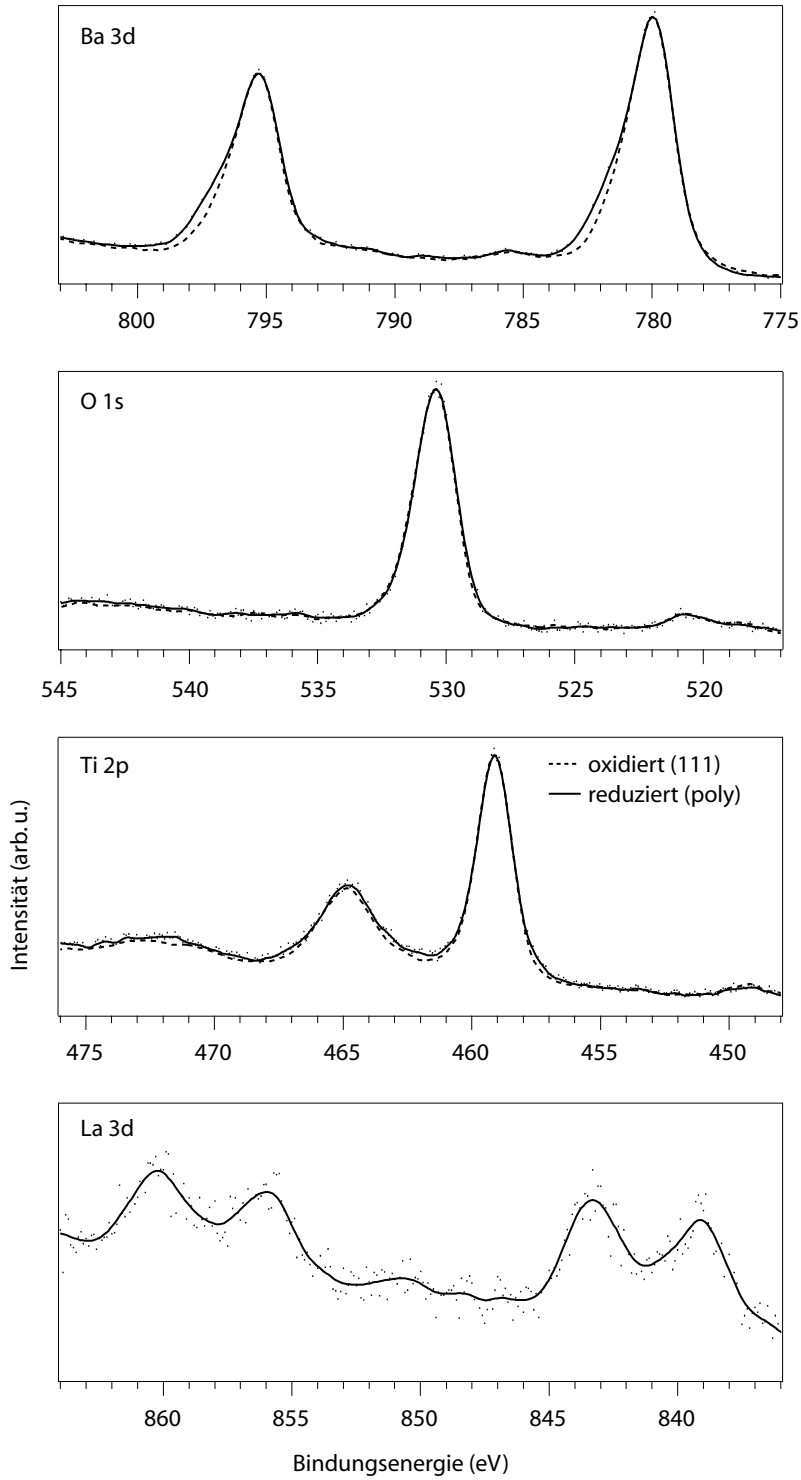


Abbildung 4.65
XPS-Spektren der Ba 3d-, O 1s-, Ti 2p- und La 3d-Niveaus von polykristallinem $BaTiO_3$ und oxidiertem $BaTiO_3$(111), XPS, AlKα (1486,6 eV)

XPS-Untersuchungen der gesputterten und UHV-getemperten (1300 K) polykristallinen $BaTiO_3$-Oberfläche ergeben keine Hinweise auf Verunreinigungen. Neben den charakteristischen Linien von Ba, Ti und O treten an La-dotierten Material die La 3d-Linien mit etwa 5 % der Intensität der Ba 3d-Linien auf (Abbildung 4.65, durchgezogene Spektren). Dieser Wert entspricht der Dotierungskonzentration des Materials. Die Intensitäten von Ba : Ti : O = 1 : 1 : 3 stehen im stöchiometrischen Verhältnis von $BaTiO_3$. Aus den XPS-Spektren kann nicht ermittelt werden, welche Zusammensetzung die mit dem STM beobachteten Segregationen (Abbildung 4.64) haben.

Der Vergleich der Linienformen von polykristallinem und oxidiertem $BaTiO_3(111)$ (gestrichelt) zeigt, dass schwache Schultern an den Ba 3d- und Ti 2p-Linien vorliegen. Die Form der O 1s-Linien ist identisch. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen an reduziertem $BaTiO_3(001)$ und (111) deutet dies auf eine Reduktion der polykristallinen Oberfläche bei der Präparation hin. Allerdings ist die O-Unterkoordination der Kationen gegenüber den nicht stöchiometrischen, einkristallinen Oberflächen weniger ausgeprägt.

Folglich liegt weitgehend stöchiometrisches $BaTiO_3$ an der polierten polykristallinen Oberfläche vor. Obwohl eine geringe Konzentration von O-Leerstellen, Ba- oder Ti-Adatomen dabei nicht auszuschließen ist, wird keine massive Anreicherung von Defekten beziehungsweise keine Bildung von Zweitphasen beobachtet. Eine Interpretation hinsichtlich der atomaren und elektronischen Struktur ist schwierig, da nicht bekannt ist, welche Terminierung sich an den unterschiedlich orientierten Kristallitoberflächen ausbildet.

In Abbildung 4.66a sind LEIS-Untersuchungen dargestellt, die an Ar^+-gesputterten, polykristallinen (durchgezogenes Spektrum) und einkristallinen (gestricheltes Spektrum) Oberflächen durchgeführt wurden. Beim Vergleich

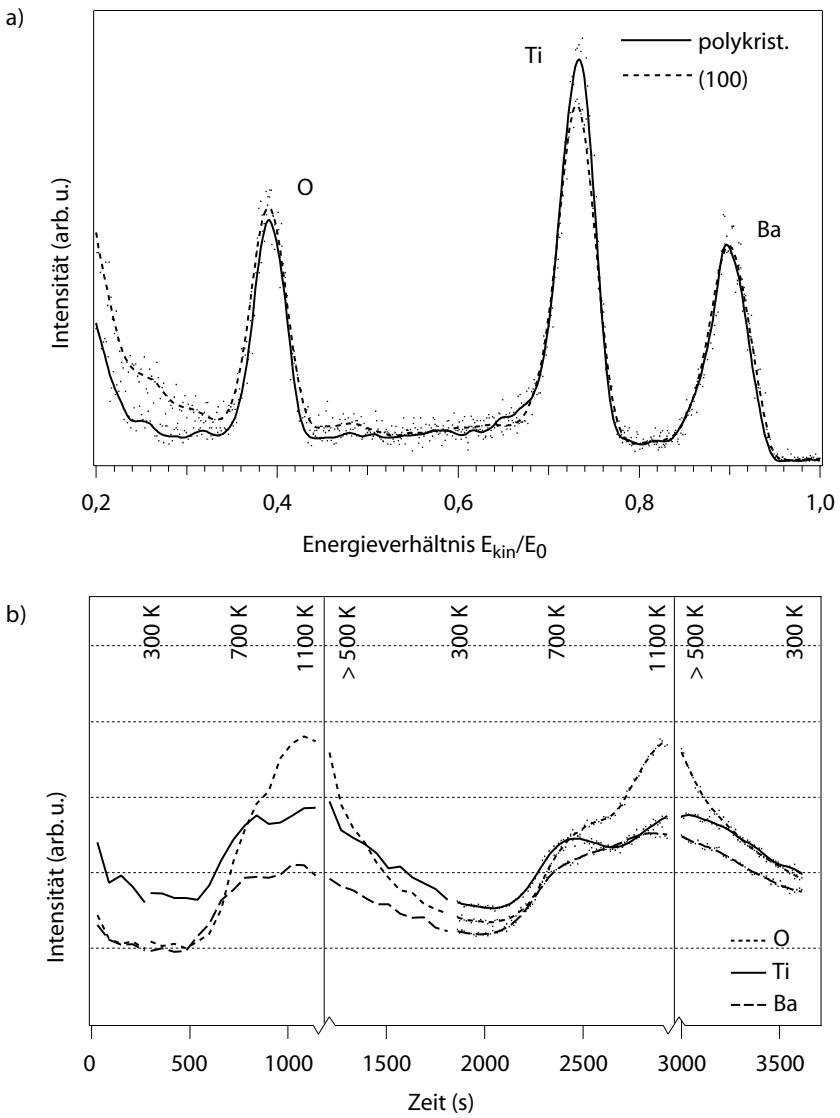


Abbildung 4.66
a) LEIS-Spektren der Ar^+-gesputterten, polykristallinen (schwarz) und der (001)-Oberflächen (gestrichelt) von $BaTiO_3$,
LEIS, He^+ (550 eV), 145°

b) zeitliche Veränderung der LEIS-Intensitäten (He^+, 550 eV) einer polykristallinen $BaTiO_3$-Oberfläche während zwei Temper-Sputter-Zyklen zwischen 300 K und 1100 K

der Spektren lassen sich nur geringfügige Intensitätsunterschiede feststellen. Dies bestätigen LEIS-Untersuchungen an der $BaTiO_3$(001)- und (111)-Oberfläche, wonach sich bei längerem Ionenbeschuss unabhängig von der kristallographischen Orientierung eine sputtergemischte Oberfläche mit ähnlichen Ba-, Ti- und O-Anteilen ausbildet.

Wie an $BaTiO_3$(001) (4.1.2) wurden an der polykristallinen Oberfläche LEIS-Spektren in situ während mehrerer Temper-Sputter-Zyklen aufgezeichnet (Abbildung 4.66b). Die frisch Ar^+-gesputterte Oberfläche weist gegenüber der Ba- und O-Streuung eine leicht erhöhte Ti-Intensität auf. Durch den He^+-Ionenbeschuss bei Raumtemperatur (300 K) nimmt die Streuintensität von Ba, Ti und O über einen Zeitraum von einigen Minuten etwas ab. Nach 300 s wird die Probe langsam aufgeheizt. Dies führt zu einer Intensitätszunahme aller $BaTiO_3$-Komponenten bei ≈700 K. Bei 1100 K wird die maximale Streuintensität erreicht, wobei die O-Streuung am stärksten zugenommen hat. Die Ti- zeigt gegenüber der Ba-Streuung eine schwache Zunahme bei Temperaturen um 1100 K. Danach wurde die Probe ohne Ionenbeschuss auf unter 500 K abgekühlt. Der Verlauf der Streuintensität bei He^+-Beschuss (550 eV) und einer Temperatur von 500–300 K wurde dann über einen Zeitraum 600 s weiter aufgezeichnet. Dabei verringert sich die Streuintensität an allen drei Komponenten kontinuierlich. Die O-Streuung verändert sich auch hier am stärksten.

Nachfolgend wurde dieser Zyklus mit verbesserter zeitlicher Auflösung wiederholt. Die Vergleichbarkeit beider Messungen ist durch die ungenaue manuelle Temperaturregelung eingeschränkt. Zudem unterscheiden sich die Anfangsbedingungen, da die Oberfläche vor dem zweiten Tempern mit He^+ gesputtert wurde. Trotzdem zeigt der Verlauf der Streuintensitäten weitgehende Übereinstimmung. Im zweiten Tempern ist die Intensität der Ba-Streuung etwas erhöht, was möglicherweise durch He^+-Sputtern bedingt ist.

Da die LEIS-Spektren in einen Bereich von 1 mm^2 aufgenommen wurden, sind Aussagen zur Oberflächenstruktur einzelner Kristallite nicht möglich. Aufgrund der Ähnlichkeit der Messdaten in Abbildung 4.66b mit denen der $BaTiO_3$(001)-Oberfläche (Abbildung 4.14) kann jedoch vermutet werden, dass bei Temperaturen von 1100 K auch auf der gesputterten, polykristallinen Oberfläche im Mittel eine Ti- und O-Wiederanreicherung der obersten Monolage einsetzt. Sputterschäden durch präferenzielles Sputtern von Ti und O werden folglich zu einem gewissen Grad ausgeheilt. Es bleibt dabei offen, ob die polykristalline Oberfläche überwiegend (001)-Terrassen aufweist oder ob die beobachtete Restrukturierung nach Ionenbeschuss an unterschiedlich orientierten Kristallitoberflächen ähnlich stattfindet.

In $BaTiO_3$-Keramiken mit mittleren Korndurchmessern von $<1\ \mu m$ lassen sich einzelne Kristallite sowohl mit dem STM und AFM als auch mit dem SEM abbilden. Die maximal abbildbare Korngröße wird durch den beschränkten Abbildungsbereich des AFM/STM vorgegeben. In Abbildung 4.67 werden Aufnahmen von La-dotierten und undotierten Keramiken nach Ar^+-Sputtern und UHV-Tempern bei 1300–1600 K gezeigt. Die Abbildungsbereiche der Aufnahmen sind mit 1–4 μm^2 vergleichbar.

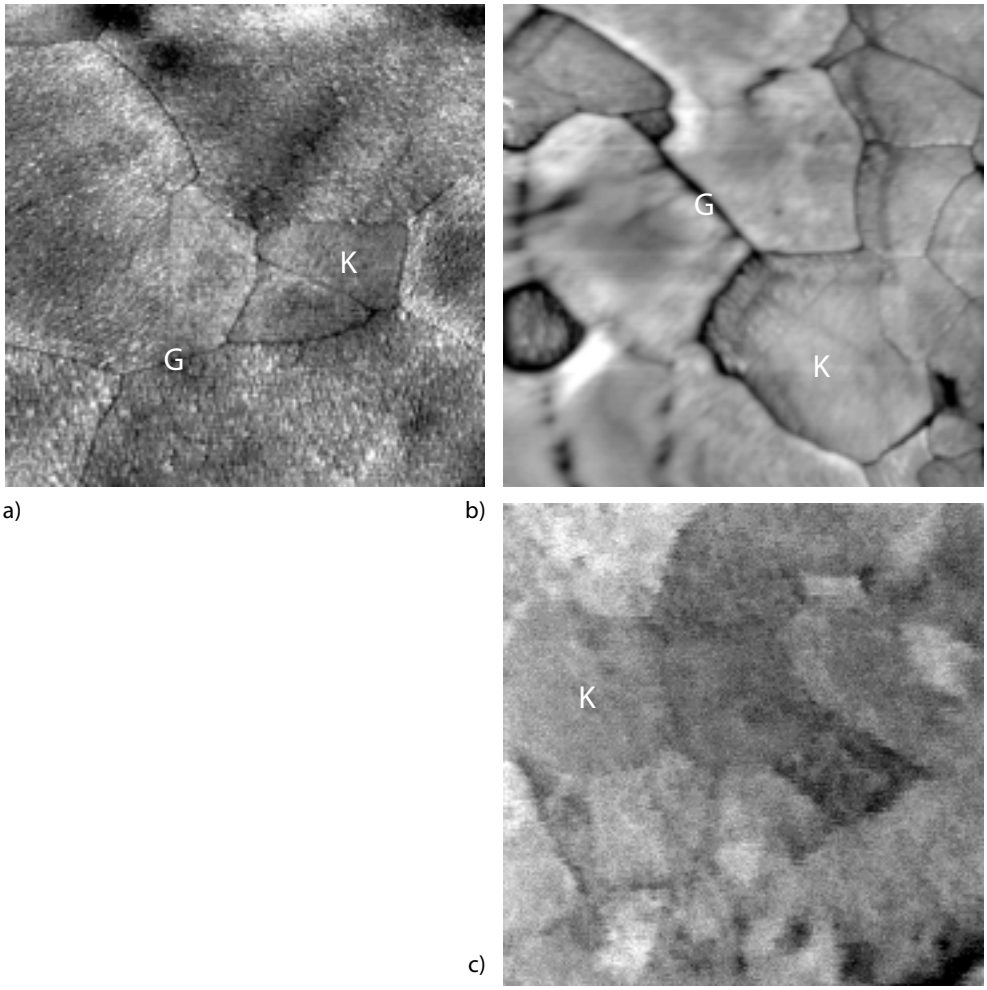


Abbildung 4.67
Kristallite im polykristallinen, reinen und La-dotierten $BaTiO_3$ abgebildet mit

a) STM, $(1 \times 1)\ \mu m^2$, $U = -4{,}3$ V, $I = 0{,}1$ nA,

b) AFM(F_N), $(1{,}6 \times 1{,}6)\ \mu m^2$, $F = 2$ nN,

c) SEM, $(2 \times 2)\ \mu m^2$, 20 keV, 2 nA

Im STM-Bild (Abbildung 4.67a) ist auf der Oberfläche der La-dotierten $BaTiO_3$-Körner K, deutlich eine feine Textur zu erkennen, die sich auf den einzelnen Kristalliten in definierten Richtungen ausbildet. Diese Textur tritt nur nach UHV-Tempern bei 1300–1600 K auf. Möglicherweise handelt es sich hierbei um eine Facettierung der Oberflächen [101] oder um Stufenstapel (4.3.2), denn die Korrugation der Strukturen von 1–2 nm ist höher, als für einzelne Terrassen mit Mono- oder Doppellagenhöhe erwartet wird. Es ist anzunehmen, dass die Ausrichtung der Strukturen durch die kristallographische Orientierung der Kristallitoberflächen bestimmt wird. Allerdings reicht die Auflösung zur Bestimmung der Orientierung einzelner Kristallite nicht aus. Die Korngrenzen G erscheinen in diesem Bild als feine dunkle Linien.

In der AFM-Abbildung (Abbildung 4.67b) einer reinen $BaTiO_3$-Oberfläche können ebenfalls einzelne Kristallitkörner K und Korngrenzen G identifiziert werden. Auch hier sind die Oberflächen der Körner unterschiedlich texturiert. Die Korngrenzen G werden wie in der STM-Aufnahme als scharfe dunkle Linien abgebildet.

In Abbildung 4.67c wird die SEM-Aufnahme eines Bereichs der La-dotierten Oberfläche dargestellt. Die Kristallite K sind anhand ihrer verschiedenen Grauwerte zu unterscheiden. Der Bildkontrast ergibt sich durch die Sekundärelektronen-Ausbeute an den unterschiedlich rauhen Oberflächen der Körner. Mit dem SEM wird kein spezifischer Korngrenzenkontrast erhalten.

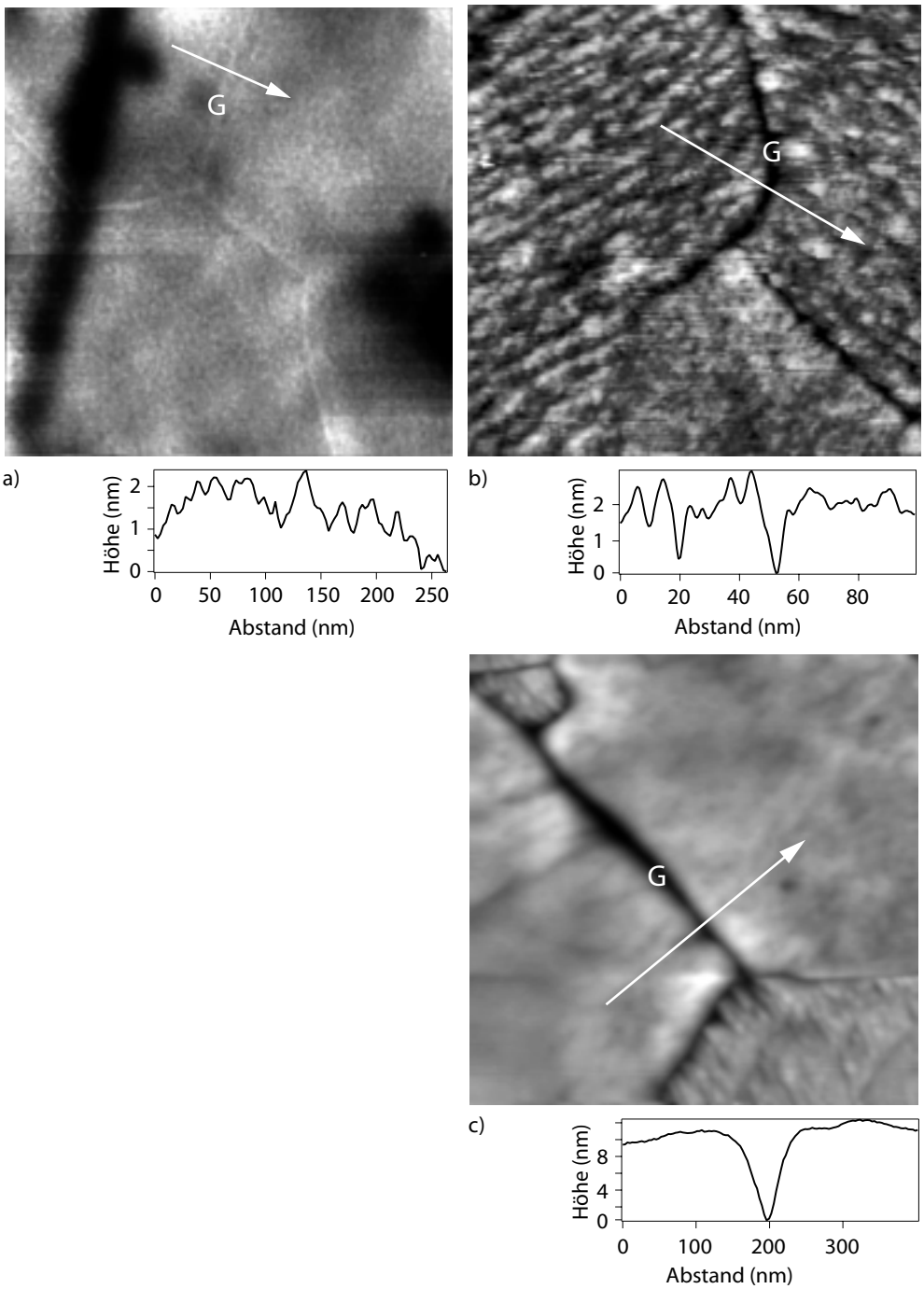


Abbildung 4.68
Korngrenzen in polykristallinem $BaTiO_3$

a) Tempern bei 800 K, STM, (800 × 800) nm^2, U = 2,6 V, I = 0,15 nA

b) Tempern bei 1300–1600 K, STM, (200 × 200) nm^2, U = 4,3 V, I = 0,106 nA

c) AFM(F_N), (800 × 800) nm^2, F_N = 2 nN,

Da Korngrenzen für die makroskopischen Eigenschaften von polykristallinem $BaTiO_3$ (zum Beispiel den PTC(R)-Effekt) eine wichtige Rolle spielen, ist neben der Abbildung mit hochauflösenden Verfahren wie AFM/STM die Untersuchung spezifischer Korngrenzeneigenschaften (lokale Ladungsträgerdichte, Grenzflächenzustände, Segregationen) von Interesse [102]. Insofern ist zu klären, ob der in STM-Messungen beobachtete Korngrenzenkontrast G (Abbildung 4.68a, b) überwiegend durch topographische Eigenschaften oder durch die elektronische Struktur bedingt ist. An polykristallinen Oberflächen die nach dem Sputtern bei 800 K getempert wurden, erscheinen die Korngrenzen als helle Linien (Abbildung 4.68a). Ein Schnitt entlang des Pfeiles ergibt eine Breite von 25 nm und eine Höhe von 0,7 nm. Nach dem UHV-Tempern bei 1300–1600 K werden die Korngrenzen mit dem STM als dunkle

Linien abgebildet (Abbildung 4.68b). Deren Breite beträgt 10 nm und die Tiefe 2 nm. Abgesehen von der Textur auf der Oberfläche der Körner werden in der Umgebung der Korngrenzen keine Inhomogenitäten beobachtet.

Durch den kombinierten Einsatz von AFM/STM lässt sich die topographische von der elektronischen Bildinformation trennen, da bei der AFM-Abbildung im Kontakt-Modus im Wesentlichen die Topographie der Oberfläche wiedergegeben wird. In Abbildung 4.68c wird die AFM-Aufnahme einer Korngrenze an einer bei 1300–1600 K getemperten Oberfläche dargestellt. Entlang des Pfeiles beträgt die Breite 50 nm und die Tiefe 6 nm.

Aus diesen Ergebnissen kann gefolgert werden, dass an den bei 1300–1600 K getemperten Oberflächen entlang der Korngrenzen Vertiefungen auftreten, die in STM/AFM-Messungen zu einem topographischen Bildkontrast führen. Zur Erzeugung dieser Gräben ist ein Materialtransport erforderlich, der nur bei hohen Temperaturen möglich ist. Dies erklärt das Auftreten des Korngrenzenkontrastes nach dem Tempern bei 1300–1600 K im Gegensatz zu den bei 800 K getemperten Oberflächen. Die Verrundung der Kristallite im Bereich von Korngrenze und Oberfläche sowie die Ausbildung der beobachteten Oberflächentexturen ist somit im Zusammenhang mit der Restrukturierung der $BaTiO_3$-Oberflächen bei Temperaturen >1100 K zu verstehen.

Sowohl in La-dotiertem als auch in undotiertem polykristallinen $BaTiO_3$ werden in SEM-Untersuchungen (Abbildung 4.69a) dunkle Gebiete D beobachtet, welche in Abständen von 10–100 μm in das helle, polykristalline Gefüge H eingebettet sind. Die dunklen Bereiche scheinen aus einzelnen

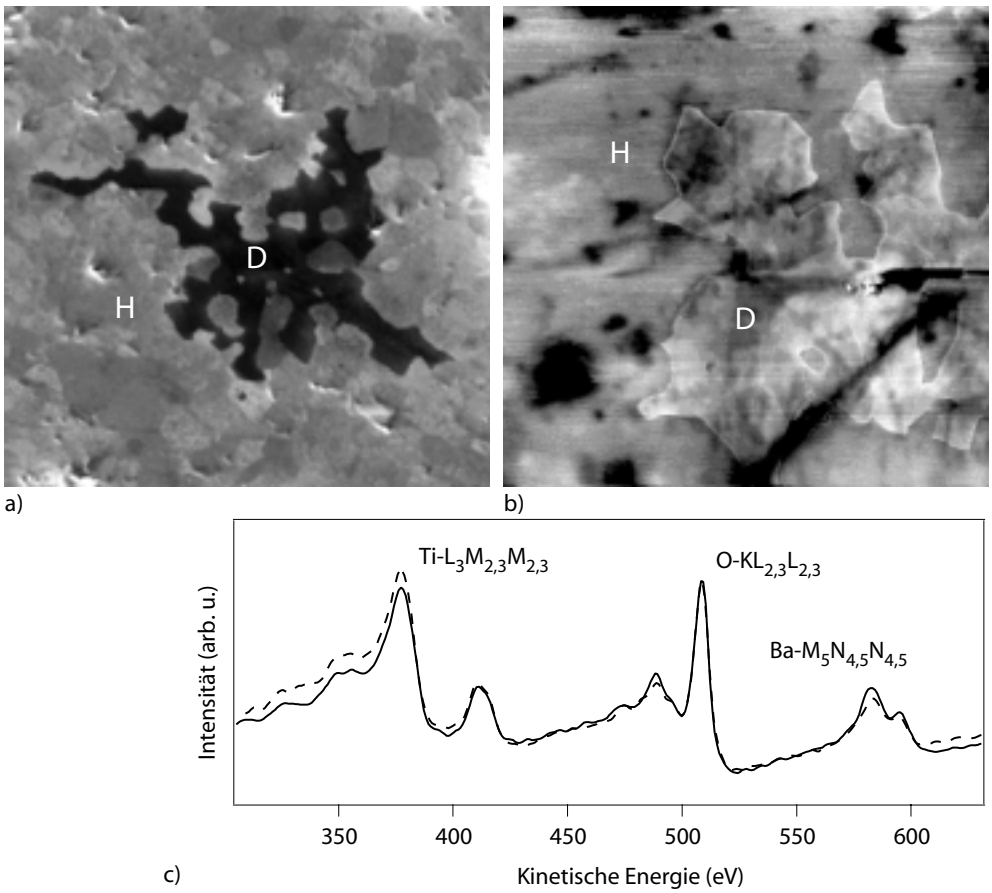


Abbildung 4.69
Ti-reiche Gebiete auf polykristallinen $BaTiO_3$-Oberflächen

a) SEM, (10 × 10) μm^2, U = 25 keV, I = 1 nA,

b) STM, (4 × 4) μm^2, U = 3 V, I = 0,057 nA,

c) AES, 5 keV

Kristalliten zu dendritischen Strukturen zusammengefügt. Ähnlich zusammenhängende Körner werden auch in STM-Bildern beobachtet (Abbildung 4.69b). In diesem Fall sind die dendritischen Bereiche D jedoch heller als die umgebenden Körner H. Zusätzlich weisen die Bereiche D im STM-Bild einen hellen Saum auf. Lokale AES-Messungen in den verschiedenen Bereichen ergeben die in Abbildung 4.69c dargestellten Spektren. Die Intensitätsunterschied der Ba-, Ti- und O-Augerübergänge können qualitativ als eine Ti-Anreicherung in den dunkleren Gebieten (D) interpretiert werden. Dementsprechend kann es sich bei den Strukturen um Ti-reiche Zweitphasen handeln, die aufgrund der geringen Löslichkeit von TiO_2 in $BaTiO_3$ ausgeschieden werden [103]. In Untersuchungen mit Röntgenphasen- und Mikrosonden-Analyse [104] werden die dentritischen Strukturen der Ti-reichen Phase $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ zugeordnet. Wie an den einkristallinen Oberflächen beobachtet wurde, können sich zudem unter bestimmten Präparationsbedingungen spezielle Terminierungen und Oberflächenstrukturen ausbilden (4.1–4.3).

Mit den an einkristallinen $BaTiO_3$-Oberflächen erprobten Präparationsmethoden (Polieren, Ar^+-Sputtern und Tempern in UHV und O_2) lassen sich saubere polykristalline $BaTiO_3$-Oberflächen herstellen, die für die Untersuchung von Körnern und Korngrenzen mit AFM/STM geeignet sind. Bezüglich der chemischen Zusammensetzung unterscheiden sich diese Oberflächen nicht wesentlich von $BaTiO_3$(001) und (111), das unter vergleichbaren Bedingungen präpariert wurden. Insofern kann davon ausgegangen werden, dass an der Oberfläche weitgehend stöchiometrisches $BaTiO_3$ vorliegt. Wie AFM/STM-Messungen zeigen, beruht der beobachtete Korngrenzenkontrast an Oberflächen, die bei 1300–1600 K getempert wurden, im Wesentlichen auf topographischen Eigenschaften, durch Materialumlagerungen. Das Tempern führt weiterhin zur Ausbildung von Oberflächentexturen die entsprechend der kristallografischen Orientierung der Körner ausgerichtet sind. Im polykristallinen Gefüge der $BaTiO_3$-Keramik treten Ansammlungen von Körnern mit einer Ti-reichen Oberfläche auf.

5 Zusammenfassung

Die im Folgenden zusammengefassten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit stellen in vielen Punkten erste Schritte zur Präparation und Charakterisierung ein- und polykristalliner $BaTiO_3$-Oberflächen dar. Da nur wenig über die Oberflächen perowskitischer Oxide bekannt ist, wurden Präparationsverfahren an einfachen (001)- und (111)-Oberflächen entwickelt, die deren oberflächenphysikalische Untersuchung sowie die STM/AFM-Abbildung von polykristallinen $BaTiO_3$-Oberflächen erlauben. Im Hinblick auf die Bedeutung von Grenz- und Oberflächen für die physikalischen Eigenschaften von ferroelektrischen, dünnen Schichten und Keramiken wurde die Morphologie, die atomare und elektronische Struktur der $BaTiO_3$ Oberflächen bestimmt.

Zur Analyse der Oberflächen kamen abbildende Verfahren wie *Raster-Tunnel-* und *Raster-Kraft-Mikroskopie* (STM/AFM), *Raster-Elektronen-Mikroskopie* (SEM) und *Raster-Augerelektronen-Mikroskopie* (SAM) zum Einsatz. Elektronenspektroskopische Untersuchungen erfolgten mit *Röntgen-* und *UV-Photoelektronen-Spektroskopie* (XPS/UPS) sowie *Augerelektronen-Spektroskopie* (AES). Weiterhin wurde die *Streuspektroskopie langsamer Ionen* (LEIS) und die *Beugung langsamer Elektronen* (LEED) verwendet.

Die Präparationsbedingungen für die Herstellung definierter $BaTiO_3$-Oberflächen wurden im Wesentlichen an $BaTiO_3(001)$ untersucht. Durch Tempern bei $T < 900$ K und $p(O_2) < 10^{-6}$ hPa lassen sich saubere, nicht leitende (001)-Oberflächen präparieren. Eine für die angewandten Analysemethoden ausreichende Leitfähigkeit ergibt sich durch kurzes Tempern unter reduzierenden Bedingungen ($t < 30$ min, $T = 1100$ K, $p(O_2) < 10^{-6}$ hPa). An den erhaltenen (1×1)-geordneten Oberflächen mit einheitlicher Terminierung treten keine defektinduzierten Bandlückenzustände auf. Daraus wird auf eine weitgehend defektfreie (001)-Oberfläche geschlossen. Nach dem UHV-Tempern bei $T > 1100$ K erscheint eine $\begin{bmatrix}2 & 0\\0 & 2\end{bmatrix}/(2\times2)$-Rekonstruktion (siehe unten). Fortgesetztes UHV-Tempern im Bereich von $T = 1100$ K bis 1650 K führt zu ungeordneten (001)-Oberflächen, was durch eine zunehmende Reduktion und durch die Segregation von Verunreinigungen bedingt ist. Tempern auf $T > 1650$ K muß vermieden werden, da die Gefahr besteht, dass die $BaTiO_3$-Einkristalle am kubisch-hexagonalen Phasenübergang zerspringen und für Messungen unbrauchbar werden.

Verunreinigungen der $BaTiO_3(001)$-Oberfläche durch die Segregation von Fremdatomen lassen sich durch Ar^+-Sputtern entfernen. Eine starke Aufrauhung der (001)-Oberfläche wird durch Ionenbeschuss unter streifendem Einfallswinkel (70°) verhindert. Beim Beschuss mit Ar^+- und He^+-Ionen führt präferenzielles Sputtern von O und Ti zu einer zerstörten, Ba-reichen $BaTiO_3$-Oberfläche mit einem konstanten Verhältnis zwischen Ba, Ti und O (LEIS) unabhängig von der kristallographischen Orientierung ((001), (111), polykristallin). Verschiebungen der Rumpfniveaus (XPS) und eine intensive Bandlückenemission (UPS) durch Ti^{3+}-O-Leerstellenkomplexe weisen auf O-Unterkoordination der Ti- und Ba-Kationen in der (001)-Oberfläche hin. Wie XPS-, UPS- und LEIS-Untersuchungen an $BaTiO_3(001)$ und auch an

polykristallinem $BaTiO_3$ ergeben, können durch Diffusion zwischen Volumen und Oberfläche sputterinduzierte Defekte teilweise kompensiert werden. Dies äußert sich in einer Wiederanreicherung der Oberflächen mit Ti und O beim Tempern (T > 1100 K) im UHV. Die Reorganisation der (001)-Oberfläche verschlechtert sich jedoch bei fortgesetzten Sputter- und Temperzyklen.

Die Reoxidation des Kristalls durch Tempern in strömendem O_2 (T = 1100 K, $p(O_2)$ = 300 hPa) führt zu einer Ba-Anreicherung der (001)-Oberfläche. Weitgehend stöchiometrisches $BaTiO_3$ ohne O-unterkoordinierte Kationen bildet sich nach Tempern in $p(O_2) = 10^{-4}$ hPa bei 1300 K. Materialumlagerungen an den Stufenkanten dieser (001)-Oberfläche stellen möglicherweise das Anfangsstadium des Wachstums von Ba-reichen Zweitphasen dar. Die Intensitätsänderung des Bandlückenzustandes während des Temperns (T = 400–1100 K) der oxidierten (001)-Oberflächen deutet darauf hin, dass die Konzentration von Ti^{3+}-O-Leerstellenkomplexen in der Oberfläche durch das Gleichgewicht zwischen Desorption und Nachdiffusion von O aus dem Volumen bestimmt wird. (001)-Oberflächen mit einer relativ konstanten O-Leerstellenkonzentration lassen sich durch Sputtern bei streifendem Ioneneinfall und UHV-Tempern (T > 1100 K) sowie Oxidationszyklen ($p(O_2) = 10^{-4}$ hPa, T = 1100 K) reproduzierbar präparieren.

Abhängig von den Präparationsbedingungen werden an der (001)-Oberfläche verschiedene Rekonstruktionen beobachtet, die sich anhand ihrer O-Leerstellenkonzentration unterscheiden lassen. An schwach reduzierten Oberflächen tritt nach UHV-Tempern bei T > 1100 K eine $\begin{bmatrix}2&0\\0&2\end{bmatrix}/(2\times2)$-Rekonstruktion auf. Es wird angenommen, dass es sich um eine Rekonstruktion der stöchiometrischen, TiO_2-terminierten Oberfläche handelt. Nach Ar^+-Sputtern und UHV-Tempern (T = 1650 K) erscheinen $\begin{bmatrix}3&0\\2&3\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}/(3\times6)$- sowie $\begin{bmatrix}-3&2\\2&3\end{bmatrix}/(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R56{,}3°$-Rekonstruktionen, die die Oberfläche einheitlich bedecken, aber auch in sehr kleinen Domänen gemischt auftreten. Hierbei handelt es sich um Rekonstruktionen der nicht stöchiometrischen, TiO_{2-x}-terminierten $BaTiO_3(001)$-Oberfläche mit Ti^{3+}-O-Leerstellenkomplexen. Bezüglich der chemische Zusammensetzung, der kristallographischen und der elektronischen Struktur unterscheiden sich die $\begin{bmatrix}3&0\\2&3\end{bmatrix}$- , $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}-3&2\\2&3\end{bmatrix}$-Rekonstruktionen deutlich von der $\begin{bmatrix}2&0\\0&2\end{bmatrix}$-Rekonstruktion. Unterschiede zwischen den $\begin{bmatrix}3&0\\2&3\end{bmatrix}$- , $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}-3&2\\2&3\end{bmatrix}$-Rekonstruktionen bezüglich der Intensität elektronischer Defektzustände sind möglicherweise auf die atomare Struktur (Adatome, Relaxationen) innerhalb der Überstrukturmaschen zurückzuführen. Modellhaft kann die Periodizität der $\begin{bmatrix}3&0\\2&3\end{bmatrix}$- , $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}-3&2\\2&3\end{bmatrix}$-Rekonstruktionen unter Annahme von Ti^{3+}-O-Leerstellenkomplexen, die mit einer vollständigen Reihe von 5-fach O-koordiniertem Ti^{4+} umgeben sind, erklärt werden. Durch die Anordnung dieser (2×3)-Gruppen in der TiO_2-Lage lassen sich die Überstrukturen zusammensetzen. Die resultierenden O-Leerstellenkonzentrationen der $\begin{bmatrix}3&0\\2&3\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$- sowie der $\begin{bmatrix}-3&2\\2&3\end{bmatrix}$-Rekonstruktionen bezogen auf eine TiO_2-Ebene liegen mit 5,6 % und 7,7 % sehr nah beieinander.

An der polaren $BaTiO_3(111)$-Oberfläche treten nach dem Tempern (T = 1300 K) in UHV beziehungsweise nach Ar^+-Sputtern und UHV-Tempern (T = 1650 K) zwei Terrassenformen mit verschiedenen Rekonstruktionen auf. Auf einer Art der Terrassen wird eine $\begin{bmatrix}n&0\\0&n\end{bmatrix}$-Rekonstruktion

beobachtet, wobei n = 2–4 mit zunehmender Reduktion der Oberfläche abnimmt. Dem entsprechend ist ein Zusammenhang mit dem O-Gehalt der reduzierten (111)-Oberflächen naheliegend. Die zweite Terrassenform weist eine $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion auf. Durch Ar^+-Sputtern mit streifendem Ioneneinfall, UHV-Tempern bei T = 1300–1400 K und regelmäßigen Temperzyklen in einer O_2-Atmosphäre (T = 1100 K, $p(O_2) = 10^{-4}$ hPa) lassen sich (111)-Oberflächen mit einer einheitlichen $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion herstellen. Diese Oberflächen zeichnen sich durch breite Terrassen und Stufenstapelung aus. Bezüglich der chemischen Zusammensetzung (LEIS) und der elektronischen Struktur (XPS/UPS) besteht eine weitgehende Übereinstimmung mit den nicht stöchiometrischen Rekonstruktionen auf $BaTiO_3$(001). Damit kann für die $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion eine stöchiometrische BaO_3-Terminierung ausgeschlossen werden. Die beobachteten chemischen Verschiebungen (XPS) und Bandlückenzustände (UPS) können sowohl durch Defektzustände als auch durch Ladungsumverteilung aufgrund der Polarität der (111)-Oberfläche bedingt sein.

Die Konfiguration, Dynamik und Oberflächeneigenschaften von ferroelektrischen Domänen in $BaTiO_3$-Oberflächen lassen sich mit hoher Auflösung und Oberflächenempfindlichkeit untersuchen. In Einkristallen werden verschiedenen Domänenkonfigurationen beobachtet, deren Ausbildung durch oxidierende oder reduzierende Präparationsbedingungen beeinflusst wird. 180°- und 90°-Domänen an der (001)-Oberfläche werden mit dem SEM anhand eines Potenzialkontrastes der Domänenoberflächen abgebildet. Mit dem STM wird die topographische Struktur von 90°-a-c-Domänenkonfigurationen an $BaTiO_3$(001) und (111) aufgrund der kristallographischen Verzerrung der Oberfläche wiedergegeben. Die Domänenkonfigurationen entwickeln sich in Einkristallen unabhängig von atomaren Strukturen wie Stufenkanten oder Segregationen.

Entsprechend der an Einkristallen gesammelten Erfahrungen lassen sich saubere und glatte polykristalline $BaTiO_3$-Oberflächen für STM/AFM Untersuchungen durch Polieren, Ar^+-Sputtern und Tempern (T > 1300 K, $p(O_2) < 10^{-6}$ hPa) erhalten. Nach dem UHV-Tempern (T = 1300–1600 K) werden die Korngrenzen in STM/AFM-Untersuchungen als Vertiefungen (1–10 nm) mit einem überwiegend topographischen Kontrast abgebildet. Auf den Körnern ordnen sich feine Texturen entsprechend deren kristallographischer Orientierung an. Dies lässt auf Materialumlagerungen an der polykristallinen $BaTiO_3$-Oberfläche bei hohen Temperaturen schließen. Bezüglich der chemischen Zusammensetzung sind keine Unterschiede zu einkristallinen Oberflächen nachzuweisen, die unter vergleichbaren Bedingungen präpariert wurden. Die lokale chemische Oberflächenanalyse mit AES ergibt, dass im polykristallinen Gefüge Ansammlungen von Körnern mit Ti-reichen Oberflächen auftreten.

Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse zur Präparation und zu den Eigenschaften von $BaTiO_3$-Oberflächen bilden eine breite Grundlage für weiterführende Arbeiten an $BaTiO_3$ und ähnlichen Verbindungen. Aus den erlangten Kenntnissen ergeben sich verschiedene interessante Fragestellungen.

In Anbetracht des komplizierten thermodynamischen Defektgleichgewichts erscheint eine Optimierung der Präparationsbedingungen notwendig und möglich. Neben Polieren, Sputtern und Tempern in UHV und O_2 sind Methoden wie Spalten von Einkristallen oder die Abscheidung von Ba, Ti oder $BaTiO_3$-Schichten (zum Beispiel durch Magnetronsputtern) geplant beziehungsweise teilweise in Vorversuchen eingesetzt.

Für ein grundlegendes Verständnis der beobachteten Rekonstruktionen von einkristallinen Oberflächen ist eine Aufklärung der atomaren Struktur erforderlich. Aufgrund der Kenntnis der Präparationsbedingungen für die $\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion der $BaTiO_3(111)$-Oberfläche sind LEED-Untersuchungen mit einer Analyse der energieabhängigen Intensitätsmodulation (I(V)-LEED) in Vorbereitung. Von hohem Interesse erscheinen weiterhin temperaturabhängige Experimente zur Defektchemie einkristalliner $BaTiO_3$-Oberflächen anhand von defektinduzierten elektronischen Zuständen (XPS/UPS) oder mit LEIS. Wie STS-Spektren an $BaTiO_3(111)$-Oberflächen zeigen, ist mit STS die Untersuchung der elektronischen Struktur in atomaren Bereichen der Oberfläche prinzipiell möglich.

Im Hinblick auf das technologische Potenzial ferroelektrischer dünner Schichten bestehen mit den vorhandenen präparativen und analytischen Methoden wie Magnetronsputtern, SEM, AFM/STM und seit Kurzem Photoelektronen-Mikroskopie (PEEM) vielfältige Möglichkeiten zur Untersuchung von Konfiguration, Dynamik und Oberflächeneigenschaften ferroelektrischer Domänen.

Für die besonderen Eigenschaften von polykristallinem $BaTiO_3$ sind inhomogene Defektverteilungen im Bereich der Korngrenzen von großer Bedeutung. Ein Photonen-STM, das zur Zeit an der Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg in Betrieb genommen wird, soll das hohe laterale Auflösungsvermögen und zusätzliche spektroskopische Daten zur Untersuchung von Defekten an den Korngrenzen liefern.

A Anhang

A.1 Auslöschungen im LEED-Muster der $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$-Rekonstruktion

Im LEED-Muster von Überstrukturen mit einer multiatomaren Basis der Überstrukturmasche kann es zur Auslöschung bestimmter Reflexe kommen. Wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben ist die Bedingung für ein Verschwinden der Gesamtintensität I des Überstrukturreflexes (h, k), dass der Strukturfaktor F identisch Null ist [49]. Für eine N-atomare Basis mit Atomen an den Positionen (x_n, y_n) der Überstrukturmasche gilt im allgemeinen Fall Gleichung 2.19. Die Auslöschungsbedingungen im besonderen Fall der $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$-Rekonstruktion auf $BaTiO_3(001)$ mit einer zweiatomaren Basis werden im Folgenden abgeleitet.

Das LEED-Muster der $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$-Rekonstruktion ergibt sich durch die Überlagerung der $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$- und der $\begin{bmatrix}6&0\\0&3\end{bmatrix}$-Domänen (Abbildung A.1a). In Abbildung A.1b und c wird das Beugungsbild und ein Modell der $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$-Domänen dargestellt (4.2.2).

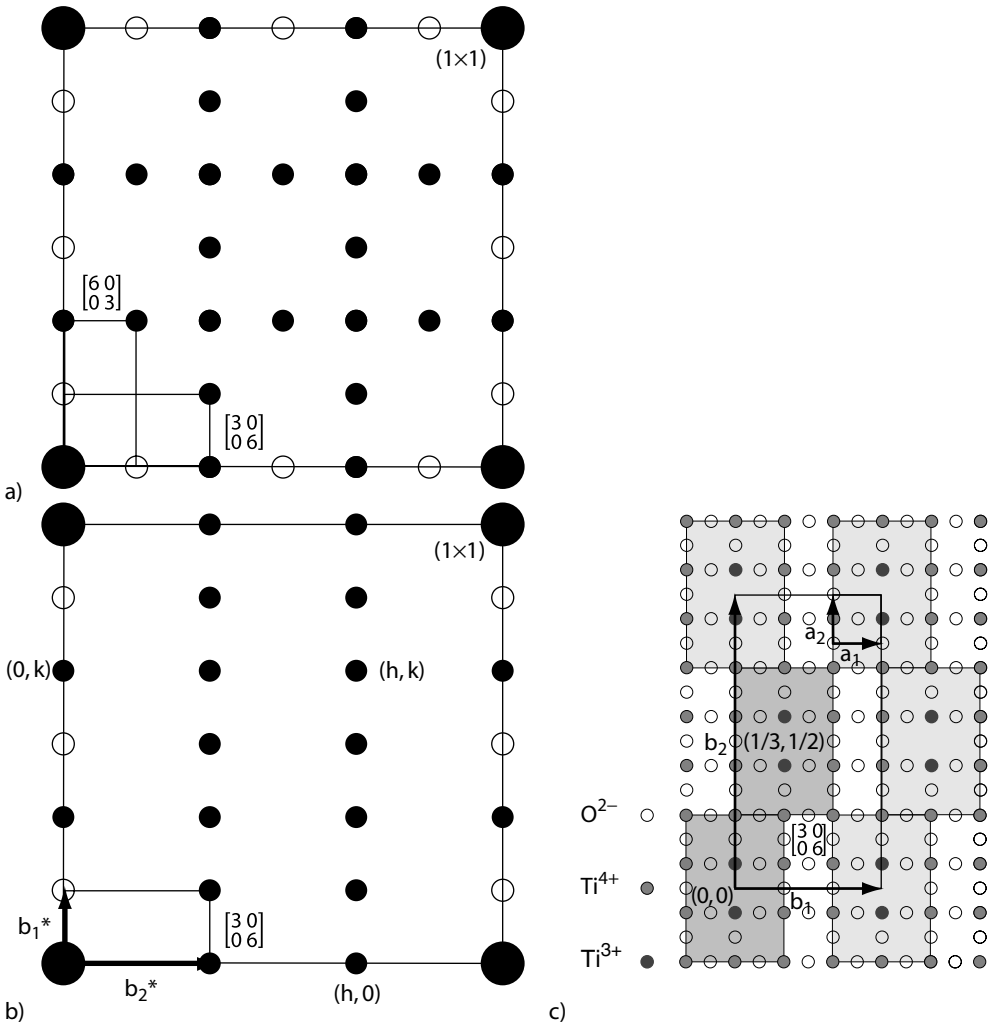


Abbildung A.1
Modell der $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$-Rekonstruktion und des Beugungsmusters

a) Überlagerung der Beugungsmuster von $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$- und $\begin{bmatrix}6&0\\0&3\end{bmatrix}$-Überstrukturdomänen

b) Beugungsmuster der $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$-Überstrukturdomäne

c) Modell der $\begin{bmatrix}3&0\\0&6\end{bmatrix}$-Rekonstruktion

Das LEED-Muster zeigt Auslöschung der Intensität I für (h, k):

$$I = 0 \leftrightarrow (h, k) = (3j, 2j + 1), \quad j = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \infty \qquad \text{A.1}$$

Entsprechend Gleichung 2.13–2.15 gilt:

$$\vec{b}_1 = 3 \cdot \vec{a}_1 + 0 \cdot \vec{a}_2 \qquad \text{A.2}$$

$$\vec{b}_2 = 0 \cdot \vec{a}_1 + 6 \cdot \vec{a}_2 \qquad \text{A.3}$$

Wie sich aus STM-Messungen ergibt, kann eine zweiatomare Basis mit den Positionen (0, 0) und (1/3, 1/2) in der Überstrukturmasche angenommen werden (Abbildung A.1c). Die Strukturamplitude f_n der beiden Streuer soll gleich sein. Dann ergibt sich aus Gleichung 2.19 für die Auslöschung:

$$F = f_n(1 + e^{2\pi i(h/3 + k/2)}) = 0 \qquad \text{A.4}$$

$$e^{(2\pi i h/3 + k/2)} = -1 \qquad \text{A.5}$$

$$h/3 + k/2 = \frac{2j + 1}{2} \qquad \text{A.6}$$

$$3h + 2k = 3(2j + 1) = \pm 3, \pm 9, \pm 15, \ldots \text{ mit } j = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \infty \qquad \text{A.7}$$

$$(h, k) = (3j, 2j + 1) \qquad \text{A.8}$$

Die Gleichung A.7 wird genau durch die (h, k)-Paare gelöst, die anhand des LEED-Musters bestimmt wurden. Somit kann eine $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 6 \end{bmatrix}$-Rekonstruktion mit identischen Atomen bei (0, 0) und (1/3, 1/2) in der Überstrukturmasche zur Erklärung des LEED-Musters herangezogen werden.

A.2 Ferroelektrische 90°-a-c-Domänengrenzen an $BaTiO_3$(001) und (111)

90°-a-c-Domänengrenzen verlaufen in $BaTiO_3$ bevorzugt in den {110}-Flächen. Der Schnitt zwischen {110}-Domänengrenzen und {100}-Oberflächen ist in <100>-Richtungen orientiert. An der $BaTiO_3$(001)-Oberfläche ergibt sich für 90°-a-c-Domänengrenzen entlang dieser Richtungen ein Verkippungswinkel δ (Abbildung A.2). Bei einer Tetragonalität der Einheitszelle von 1% (a/c = 0,99) ist der Winkel δ:

$$\delta = 90° - 2\,\mathrm{atan}(c/a) = 0,57° \qquad \text{A.9}$$

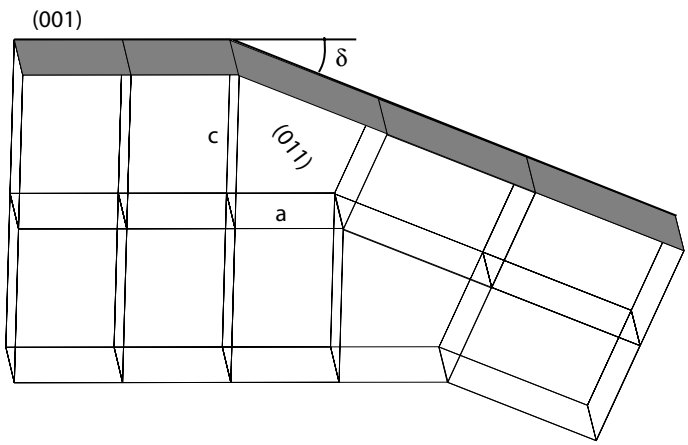


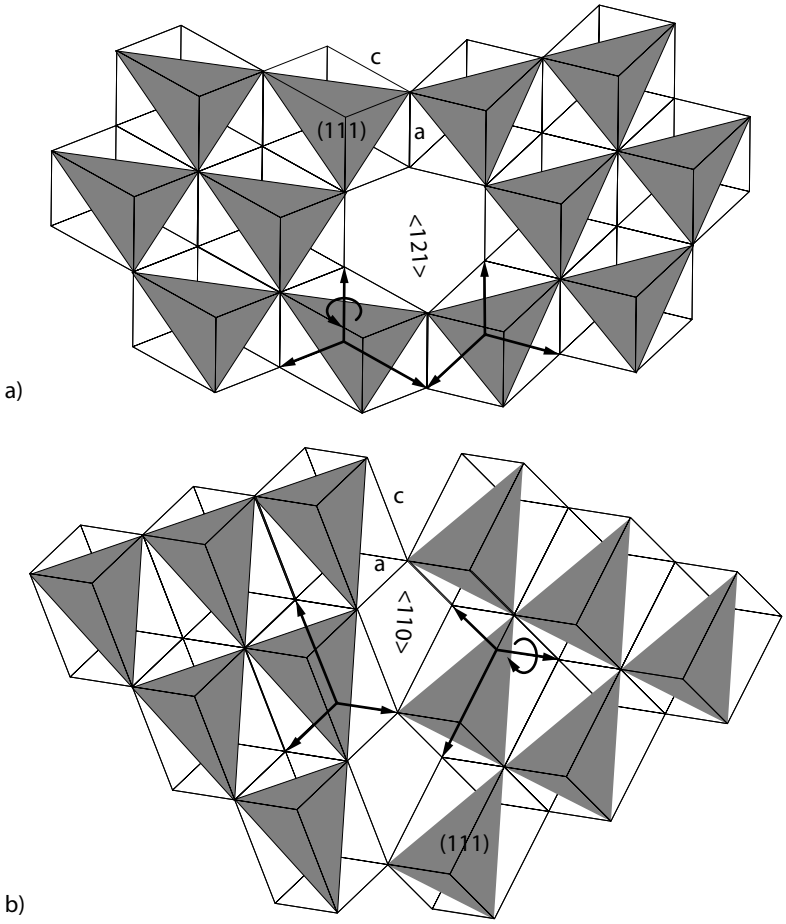
Abbildung A.2
Modell für eine 90°-a-c-Domänengrenze an der $BaTiO_3$(001)-Oberfläche

90°-Domänengrenzen, die entlang von {110}-Flächen verlaufen, können die $BaTiO_3$(111)-Oberflächen entweder in <110>- oder in <121>-Richtung schneiden. Um die resultierenden Verkippungswinkel der (111)-Oberfläche zu bestimmen, wurden die Normalenvektoren der beiden (111)-Flächen bestimmt und das Skalarprodukt gebildet.

Abbildung A.3
Modell für 90°-Domänengrenzen an der $BaTiO_3$(111)-Oberfläche mit

a) Schnittrichtung in <121>

b) Schnittrichtung in <110>



Zwischen den Einheitszellen in beiden Domänen besteht eine feste Beziehung, die durch die Verbindung in den {110}-Flächen der Domänengrenzen gegeben ist (Abbildung A.3). Bei einer Tetragonalität von 1% (a/c = 0,99) sind ein a- und ein c-Gittervektor mit einem Winkel von ≈0,6° um einen gemeinsamen a-Vektor gedreht und dann miteinander vertauscht. Die Orientierung des Schnittes entlang der <121>- oder der <110>-Richtungen ergibt bei der a–>c- und c–>a-Vertauschung einen unterschiedlichen Drehsinn. Im Fall der <121>-Richtung werden die Gittervektoren wie in Abbildung A.3a gedreht und gestreckt. Die Orientierung der beiden (111)-Oberflächen lässt sich dann durch die folgenden Gittervektoren beschreiben:

$$\begin{bmatrix}4\\0\\0\end{bmatrix}, \begin{bmatrix}0\\4\\0\end{bmatrix}, \begin{bmatrix}0\\0\\4,04\end{bmatrix} \quad \text{und} \quad \begin{bmatrix}4,03978\\0\\0,04231\end{bmatrix}, \begin{bmatrix}0\\4\\0\end{bmatrix}, \begin{bmatrix}-0,04189\\0\\3,99978\end{bmatrix} \qquad \text{A.10}$$

Wird die (111)-Oberfläche entlang einer <110>-Richtung geschnitten (Abbildung A.3b), lauten die Gittervektoren der beiden Domänen:

$$\begin{bmatrix}4\\0\\0\end{bmatrix}, \begin{bmatrix}0\\4\\0\end{bmatrix}, \begin{bmatrix}0\\0\\4,04\end{bmatrix} \quad \text{und} \quad \begin{bmatrix}4,03978\\0\\-0,04231\end{bmatrix}, \begin{bmatrix}0\\4\\0\end{bmatrix}, \begin{bmatrix}0,04189\\0\\3,99978\end{bmatrix} \qquad \text{A.11}$$

Da eine Ebene durch einen Punkt und zwei Richtungen oder durch einen Punkt und den Normalenvektor vollständig definiert ist, lässt sich der Normalenvektor $\vec{n}$ durch die Verknüpfung der Punkt-Richtungs- und der Normalenform bestimmen:

$$\vec{n} \cdot (t(\vec{r_2} - \vec{r_1}) + s(\vec{r_3} - \vec{r_1})) = 0 \qquad \text{A.12}$$

Mit den Vektoren aus Gleichung A.10 und A.11 ergeben sich zwei Normalenvektoren $\vec{n_1}$ und $\vec{n_2}$. Für deren Skalarprodukt gilt:

$$\vec{n_1} \cdot \vec{n_2} = |\vec{n_1}| \cdot |\vec{n_2}| \cdot \cos\delta \qquad \text{A.13}$$

Der Winkel δ gibt die Verkippung zwischen den beiden Ebenen an. Für die <121>-Domänengrenzen ist der Winkel $\delta = 0{,}968°$, für die <110>-Domänengrenzen ist $\delta = 0°$.

Literatur

[1] A.J. Moulson, J.M. Herbert *„Electroceramics“* (Chapman and Hall, 1993)

[2] K.-H. Hellwege, A.M. Hellwege (Ed.) *„Landolt-Börnstein III/16“* (Springer-Verlag, Berlin, 1981)

[3] R.J. Brook (Ed.) *„Concise encyclopedia of advanced ceramic materials“* (Pergamon Press, New York, 1991)

[4] J. Nowotny, M. Rekas *„Special issue: electrical properties of $BaTiO_3$“* Ceram. Int. **20**, 213–275 (1994)

[5] W. Heywang *„Resitivity anomaly in doped $BaTiO_3$“* J. Am. Ceram. Soc. **47**, 484–490 (1964)

[6] J. Daniels, K.H. Härdtl, R. Wernicke *„Der PTC-Effekt von $BaTiO_3$”* Philips Technische Rundschau **38**, 1–11 (1979)

[7] Q.D. Jiang, J. Zegenhagen *„$SrTiO_3$(001) surfaces and growth of ultra-thin $GdBa_2Cu_3O_{7-x}$ films studied by LEED/AES and UHV-STM”* Surf. Sci. **338**, L882–L888 (1995)

[8] N.D. Zakharov, D. Hesse, F. Nouvertne, J. Auge, H. Hoffschulz, J. Dressen, H.G. Roskos, H. Kurz, G. Güntherodt *„Surface topography and bulk structure of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ films observed by STM and HTEM“* Physica C **245**, 84–92 (1995)

[9] G.J. Mavroides, J.A. Kafalas, D.F. Kolesar *„Photoelectrolysis of water cells with $SrTiO_3$ anodes“* Appl. Phys. Lett. **28**, 241–243 (1975)

[10] S. Ferrer, G.A. Somorjai *„UPS and XPS studies of the chemisorption of O_2, H_2 and H_2O on reduced and stoichiometric $SrTiO_3$(111) surfaces; The effects of illumination“* Surf. Sci. **94**, 41–56 (1980)

[11] Y. Yano, K. Iijima, T. Terashima, Y. Bando, Y. Watanabe, H. Kasatani, H. Terauchi *„Epitaxial growth and dielectric properties of $BaTiO_3$ films on Pt electrodes by reactive evaporation“* J. Appl. Phys. **76**, 7833–7838 (1994)

[12] J. Zhang, M. Szabadi, P. Hess *„AFM study of the surface topography of thin $BaTiO_3$ films deposited by pulsed laser ablation“* J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 1600–1606 (1995)

[13] O. Auciello, J.F. Scott, R. Ramesh *„The physics of ferroelectric memories“* Physics Today **7**, 22–27 (1998)

[14] J. Nowotny *„Nonstoichiometry and related properties of ceramic interfaces“* in J. Nowotny (Ed.) „Science of ceramic interfaces II“ (Elsevier, Amsterdam, 1994)

[15] M. Kitamura, H. Chen *„Electronic structure calculations of perovskite-type oxides using the self-consistent-charge extended Hückel tight-binding method"* Ferroelectrics **210**, 13–29 (1998)

[16] S.H. Wemple *„Polarization fluctuations and the optical-absorption edge in $BaTiO_3$"* Phys. Rev. B **2**, 2679ff. (1970)

[17] R.E. Cohen, H. Krakauer *„Lattice dynamics and origin of ferroelectricity in $BaTiO_3$: Linearized-augmented-plane-wave total-energy calculations"* Phys. Rev. B **42**, 6416–6423 (1990)

[18] Y.H. Hu, M.H. Chan, Z.X. Wen, M.P. Harmer *„SEM and TEM study of ferroelectric domains in doped $BaTiO_3$"* J. Am. Ceram. Soc. **69**, 594–602 (1986)

[19] M.E. Lines, A.M. Glass *„Principles and applications of ferroelectrics and related materials"* (Clarendon Press, Oxford, 1977)

[20] J. Nowotny, M. Rekas *„Defectstructure, electrical properties and transport in $BaTiO_3$ I – VII"* Ceram. Intern. **20**, 213–275 (1994)

[21] J. Nowotny, M. Rekas *„Defect chemistry of $BaTiO_3$"* Sol. Stat. Ion. **49**, 135–154 (1991)

[22] G.V. Lewis,C.R.A. Catlow, R.E.W. Casselton *„PTCR effect in $BaTiO_3$"* J. Am. Ceram. Soc. **68**, 555–558 (1985)

[23] J.Maier, G.Schwitzgebel, H.-J. Hagemann *„Electrochemical investigations of conductivity and chemical diffusion in pure and doped cubic $SrTiO_3$ and $BaTiO_3$"* J. Sol. State. Chem. **58**, 1–13 (1985)

[24] V.E. Henrich,P.A. Cox *„The surface science of metal oxides"* (Cambridge University Press, Cambridge, 1994)

[25] C. Noguera, A. Pojani, F. Finocchi, J. Goniakowski *„Stability of polar oxide surfaces"* Nato ASI Series E **331**, 455ff. (1997)

[26] J. Padilla, D. Vanderbilt *„Ab initio study of $BaTiO_3$ surfaces"* Phys. Rev. B **56**, 1625–1631 (1997)

[27] P.W. Tasker J. Phys. C **12**, 4977ff. (1979)

[28] A. Pojani, F. Finocchi, C. Noguera *„A theoretical study of the unreconstructed polar (111) face of $SrTiO_3$"* Surf. Sci. **142**, 177–181(1999)

[29] A. Pojani, F. Finocchi, C. Noguera *„Polarity on the $SrTiO_3$(111) and (110) surfaces"* Surf. Sci. **442**, 179–198 (1999)

[30] M.A. Henderson *„Mechanism for the bulk-assisted reoxidation of ion sputtered TiO_2 surfaces: diffusion of oxygen to the surface or titanium to the bulk?“*
Surf. Sci. **343**, L1156–L1160 (1995)

[31] U. Diebold *„Specimen treatment: surface preparation of metal compound materials“*
in C. Powell, T.E. Madey, A. Czanderna *„Methods of surface characterization“*
(Plenum Publishing Corporation, New York, 1998)

[32] M. Tsukada, H. Adachi, C. Satoko *„Theory of electronic structure of oxide surfaces“*
Prog. Surf. Sci. **14**, 113–74 (1983)

[33] S. Kimura, J. Yamauchi, M. Tsukada *„First-principles study on electronic structure of the (001) surface of $SrTiO_3$“*
Phys. Rev. B **51**, 11049–11054 (1995)

[34] R. Scharfschwerdt, A. Mazur, O.F. Schirmer, H. Hesse, S. Mendricks *„Oxygen vacancies in $BaTiO_3$”*
Phys. Rev. B **54**, 15284–15290 (1996)

[35] W. Tolksdorf, D.T.J. Hurle (Ed.) *„Handbook of crystal growth 2“*
(North-Holland, 1994)

[36] T. Hübner *„Katodolumineszenz-Spektroskopie und -Mikroskopie an $BaTiO_3$-Keramiken“*
Fortschr.-Ber. VDI **8**, (1994)

[37] K.W. Kirby, B.A. Wechsler *„Phase relations in the $BaTiO_3$-TiO_2 system“*
J. Am. Ceram. Soc. **74**, 1841–1847 (1991)

[38] A. Zangwill *„Physics at surfaces“*
(Cambridge University Press, Cambridge, 1988)

[39] M. Henzler, W. Göpel *„Oberflächenphysik des Festkörpers“*
(B.G.Teubner, Stuttgart, 1991)

[40] J.C. Riviere *„Surface analytical techniques“*
(Oxford University Press, Oxford, 1990)

[41] S. Hüfner *„Photoelectron spectroscopy“*
(Springer-Verlag, Berlin, 1995)

[42] H.H. Brongersma, P.A.C. Groenen, J.-P. Jacobs *„Application of LEIS to oxidic surfaces“*
in J. Nowotny (Ed.) *„Science of ceramic interfaces II“*
(Elsevier, Amsterdam, 1994)

[43] E. Meyer, H. Heinzelmann *„Scanning force microscopy“* in R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt (Ed.) *„Scanning tunneling microscopy II“*
(Springer-Verlag, Berlin, 1992)

[44] H. Bluhm,U.D. Schwarz, R. Wiesendanger *„Origin of ferroelectric domain contrast observed in lateral force microscopy“*
Phys. Rev. B **57**, 161–169 (1998)

[45] F.J. Giessibl *„Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy“*
Phys. Rev. B **56**, 16010–16015 (1997)

[46] P. Grütter, H.J. Mamin, D. Rugar *„Magnetic force microscopy“* in R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt (Ed.) *„Scanning tunneling microscopy II“* (Springer-Verlag, Berlin, 1992)

[47] A. Gruverman, O. Auciello, J. Hatano, H. Tokumoto *„SFM as a tool for nanoscale study of ferroelectric domains“*
Ferroelectrics **184**, 11–20 (1996)

[48] Ch. Kittel *„Einführung in die Festkörperphysik“*
(Oldenbourg-Verlag, München, 1991)

[49] C. J. Chen *„Introduction to scanning tunneling microscopy“*
(Oxford University Press, Oxford 1993)

[50] J. Bardeen *„Tunneling from a many-particle point of view“*
Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961)

[51] J. Tersoff, D.R. Hamann *„Theory of the scanning tunneling microscope“*
Phys. Rev. B **31**, 805–813 (1985)

[52] A. Baratoff, G. Binnig, H. Fuchs, F. Salvan, E. Stoll *„Tunneling microscopy and spectroscopy of semiconductor surfaces and interfaces“*
Surf. Sci. **168**, 734–743 (1986)

[53] D. Drakova, G. Doyen *„Local charge injection in STM as a mechanism for imaging with anomalousy high corrugation“*
Phys. Rev. B **56**, R15577–R15580 (1997)

[54] Omicron Vakuumphysik GmbH *„Technical Reference Manuals“*
(Omicron, Taunusstein, 1997)

[55] T. Doege *„Rastersondenmikroskopie an ein- und polykristallinem $BaTiO_3$“*
(Diplomarbeit, MLU Halle-Wittenberg, 1998)

[56] A.J. Melmed *„The art and science and other aspects of making sharp tips“*
J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 601–608 (1991)

[57] J. Buisset *„Tieftemperatur Rastertunnelmikroskopie“*
(Wissenschaft und Technik Verlag, Berlin, 1996)

[58] J. de la Figuera, M.A. Gonzalez, R. Garcia-Martinez, J.M. Rojo *„STM chracterisiation of extended dislocation configurations in Au(001)“*
Phys. Rev. B **58**, 1169–1172 (1998)

[59] S. Hildebrandt, Ch. Hagendorf, T. Doege, Ch. Jeckstiess, R. Kulla, H. Neddermeyer *„Real time study of initial stages of oxidation of Ni(111)“*
J. Vac. Sci. Technol. B (eingereicht)(1999)

[60] Land Instruments Inc. *„Minolta/Land Cyclops 52 Manual“*
(Land Instruments Inc., Tullytown, USA)

[61] A.D. Polli, T. Wagner, M. Rühle *„Effect of Ca impurities and wet chemical etching on the surface morphology of $SrTiO_3$ substrates“*
Surf. Sci. **429**, 237–245 (1999)

[62] T. Nishimura, A. Ikeda, H. Namba, T. Morishita, Y. Kido *„Structure change of TiO_2-terminated $SrTiO_3$(100) surfaces by annealing in O_2 atmosphere and ultrahigh vacuum“*
Surf. Sci. **421**, 273–278 (1999)

[63] L.T. Hudson,S.W. Robey, R.L. Kurtz *“Photoelectron spectroscopic study of the valence and core-level electronic structure of $BaTiO_3$”*
Phys. Rev. B **47**, 1174–1180 (1993)

[64] L.T. Hudson, R.L. Kurtz, S.W. Robey, D. Temple, R.L. Stockbauer *„Surface core-level shifts of Ba observed in photoemission of vacuum-fractured $BaTiO_3$(100)”*
Phys. Rev. B **47**, 10832–10838 (1993)

[65] K. Jacobi, B.F.C. Astaldi, P. Geng *„Chemical and surface core-level shifts of Ba studied by photoemission”*
Phys. Rev. B **36**, 3079–3085 (1987)

[66] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davies, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg *„Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy“*
Perkin-Elmer Corporation (1978)

[67] J.H. Scofield *„Hartree-Slater Subshell Photoionizatio Cross-Sections at 1254 eV and 1487 eV“*
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **8**, 129 (1976)

[68] D. Bäuerle, W. Braun, V. Saile, G. Sprüssel, E.E. Koch *„Vacuum ultraviolet reflectivity and band structure of $SrTiO_3$ and $BaTiO_3$”*
Z. Physik B **29**, 179–184 (1978)

[69] D.K.G. Boer, C. Haas, G.A. Sawatzky *„Exciton satellites in photoelectron spectra”*
Phys. Rev. B **29**, 4401–4419 (1984)

[70] R. Courths *„Ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) and LEED studies of $BaTiO_3$ (001) and $SrTiO_3$ (100) surfaces”*
phys. stat. sol. (b) **100**, 135–146 (1980)

[71] P. Pertosa, F.M. Michel-Calendini *„X-ray photoelectron spectroscopy, theoretical band structures and densities of states for $BaTiO_3$ and $KNbO_3$“*
Phys. Rev. B **15**, 2011–2020 (1978)

[72] V.R. Marathe, S. Lauer, A. Trautwein *„Photoelectron and optical spectra derived from self-consistent charge MO and band calculations for bulk and surface of $BaTiO_3$”*
phys. stat. sol. b **100**, 149–161 (1980)

[73] U. Diebold, C. Powell, T.E. Madey, A. Czanderna *„ Methods of surface characterisation, Vol 4: Specimen handling, beam effects and depth profiling“*
(Plenum Publishing Corporation, New York, 1998)

[74] K. Berndt, B. Rammelt, W. Heichler *„Auger depth profiling of $BaTiO_3$ ceramics“*
Cryst. Res. Technol. **25**, 1211–1217 (1990)

[75] A. Hirata, A. Ando, K. Saiki, A. Koma *„Characterization of surface defects formation in $SrTiO_3(100)$“*
Surf. Sci. **310**, 89–94 (1994)

[76] T. Nishimura, A. Ikeda, H. Namba, T. Morishita, Y. Kido *„Structure change of TiO_2-terminated $SrTiO_3(001)$ surfaces by annealing in O_2 atmosphere and UHV“*
Surf. Sci. **421**, 273–278 (1999)

[77] R. Courths, J. Noffke, H. Wern, R. Heise *„Photoelectron study of $SrTiO_3$: An inspection of core-level binding energies with the use of a point-ion model and self-consistent atomic-structure calculations“*
Phys. Rev. B **42**, 9127–9142 (1990)

[78] S. Pétigny, H. Mostéfa-Sba, B. Domenichini, E. Lesniewska, A. Steinbrunn, S. Bourgeois *„Superficial defects induced by argon and oxygen bombardments on (110) TiO_2 surfaces”*
Surf. Sci. **410**, 250–257 (1998)

[79] V.E. Henrich, G. Dresselhaus, H.J. Zeiger *„Surface defects and electronic structure of $SrTiO_3$ surfaces.”*
Phys. Rev. B **17**, 4908–4921 (1978)

[80] R. Heise, R. Courths *„Springer Series in Surface Science, Vol. 33: Partial valence DOS of TiO_2 and TiO_{2-x} from ResPE and PED“*
(Springer Verlag, Berlin, 1993)

[81] S. Kimura, J. Yamauchi, M. Tsukada *„First-principles study on electronic structure of the (001) surface of $SrTiO_3$”*
Phys. Rev. B **51**, 11049–11054 (1995)

[82] R. Wernicke *„The kinetics of equilibrium restoration in $BaTiO_3$ ceramics“*
Philips Res. Repts. **31**, 526–543 (1976)

[83] H. Tanaka, T. Matsumoto, T. Kawai, S. Kawai *„Interaction of oxygen vacancies with O_2 on a reduced $SrTiO_3(100)$ $\sqrt{5}\times\sqrt{5}$-R26.6° surface observed by STM“*
Surf. Sci. **318**, 29–38 (1994)

[84] W.S. Epling, C.H.F. Peden, M.A. Henderson, U. Diebold *„Evidence for oxygen adatoms on $TiO_2(110)$ resulting from O_2 dissociation at vacancy sites“*
Surf. Sci. **412/413**, 333–343 (1999)

[85] M.A. Henderson *„An HREELS and TPD study of water on $TiO_2(110)$: the extend of molecular versus dissociative adsorption“*
Surf. Sci. **355**, 151–166 (1996)

[86] M.A. Henderson *„A surface perspective on self-diffusion in rutile TiO_2“*
Surf. Sci. **419**: 174–187 (1999)

[87] H. Bando, T. Shimitzu, Y. Aiura, Y. Haruyama, K. Oka, Y. Nishihara *„Structure and electronic states on reduced $BaTiO_3(100)$ surfaces observed by STM and STS”*
J. Vac. Sci. Technol. B **14**(2), 1060–1063 (1995)

[88] B. Stäuble-Pümpin, B. Ilge, V.C. Matijasevic, P.M.L.O. Scholte, A.J. Steinfort, F. Tuinstra *„Atomic force microscopy study of (001) $SrTiO_3$ surfaces"* Surf. Sci. **369**, 313–320 (1996)

[89] Q.D. Jiang, J. Zegenhagen *„c(6×2) and c(4×2) reconstruction of $SrTiO_3$(001)"* Surf. Sci. **425**, 343–354 (1999)

[90] T. Matsumoto, H. Tanaka, T. Kawai, S. Kawai *„STM-imaging of a $SrTiO_3$(100) surface with atomic-scale resolution"* Surf. Sci. **278**, L153–L158 (1992)

[91] H. Tanaka, T. Kawai *„Surface structure of reduced $SrTiO_3$(111) observed by scanning tunneling microscopy"* Surf. Sci. **365**, 437–442 (1996)

[92] Ch. Hagendorf, K.-M. Schindler, T. Doege, H. Neddermeyer *„A STM, XPS and LEED investigation of the BaTiO3(111) surface"* Surf. Sci. **436**: 121–130 (1999)

[93] Ch. Hagendorf, K.-M. Schindler, T. Doege, H. Neddermeyer *„A STM, XPS and LEED investigation of the BaTiO3(111) surface"* Surf. Sci. **402–404**, 581–585 (1998)

[94] H. Bando, Y. Aiura, Y. Haruyama, T. Shimizu, Y. Nishihara *„Structure and electronic states on reduced $SrTiO_3$(110) surface"* J. Vac. Sci. Technol. B **13**, 1150–1154 (1995)

[95] J. Brunen, J. Zegenhagen *„Investigation of the $SrTiO_3$(110) surface by means of LEED, STM and AES"* Surf. Sci. **389**, 349–365 (1997)

[96] W.J. Lo, G.A. Somorjai *„Temperature-dependent surface structure, composition and electronic properties of the clean $SrTiO_3$(111) crystal face: LEED, AES, EELS, UPS studies"* Phys. Rev. B **17**, 4942–4950 (1978)

[97] G. Koschek, E. Kubalek *„Rasterelektronenmikroskopische Direktabbildung von ferroelektrischen Domänen in $BaTiO_3$-Keramiken durch Sekundärelektronen und Kathodolumineszenz"* phys. stat. sol. (a) **100**, 355–368 (1987)

[98] A. Gruverman, J. Hatano, H. Tokumoto *„Scanning force microscopy studies of domain structure in $BaTiO_3$ single crystals."* Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 2207–2211 (1997)

[99] M. Takashige, S. Hamazaki, F. Shimizu, S. Kojima *„Observation of 90° domains in $BaTiO_3$ by atomic force microscopy"* Ferroelectrics **196**, 211–214 (1997)

[100] J.R. Heffelfinger, M.W. Bench, C.B. Carter *„On the facetting of ceramic surfaces"* Surf. Sci. **343**, L1161–L1166 (1995)

[101] M. Mitte, Ch. Hagendorf, K.-M. Schindler, H.-P. Abicht, H. Neddermeyer
„Cathodoluminescence and surface physical studies of polycrystalline $BaTiO_3$“
phys. stat. sol (a) **173**, 183–193 (1999)

[102] D.E. Rase, R. Roy
J. Am. Cer. Soc. **38**, 102 (1955)

[103] V. Hilarius, W. Kleinsteuber *„Gefügeausbildung und Phasenanalyse von $BaTiO_3$-Keramik“*
Hermsdorfer Techn. Mitt. **26**, 2229–2234 (1986)

Abkürzungen

AES	Auger Electron Spectroscopy
AFM	Atomic Force Microscopy
high-ε DRAM	high-ε Dynamic Random Access Memory
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
FWHM	Full Width Half Maximum
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
I(V)-LEED	Intensity(Voltage)-Low Energy Electron Diffraction
LAPW	Linearized Augmented Plane Wave
LEED	Low Energy Electron Diffraction
LEIS	Low Energy Ion Scattering
LUMO	Lowest Okkupied Molecular Orbital
NC AFM	Non-Contact Atomic Force Microscopy
NVFRAM	Non-Volatile Ferroelectric Random Access Memory
PC	Personal Computer
PEEM	Photoemission Electron Microscopy
PDOS	Partial Density of States
PTC(R)	Positve Temperature Coefficient of Resistivity
SAM	Scanning Auger Electron Microscopy
SCC-XHTB	Self-Constistent-Charge Extended Hückel Tight Binding
SCLS	Surface Core Level Shift
SEM	Scanning Electron Microscopy
SPA-LEED	Spot Profile Analysis-Low Energy Electron Diffraction
STM	Scanning Tunneling Microscopy
STS, I(U/Z)-	Scanning Tunneling Spectroscopy, Current(Voltage/Distance)-
TDOS	Total Density of States
TSSG	Top Seeded Solution Growth
UHV	Ultra High Vacuum
UPS	UV Photoelectron Spectroscopy
XAES	X-ray-induced Auger Elektron Spectroscopy
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Fachbereich Physik der Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg in der Arbeitsgruppe von
Prof. Dr. Henning Neddermeyer. Ihm möchte ich für die interessante Themenstellung, für seine Unterstützung und für viele Anregungen danken.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Karl-Michael Schindler für seine motivierende Diskussionsbereitschaft, für Ratschläge und Ideen. Christel Jeckstiess danke ich herzlich für ihre technische Hilfe und ihre Geduld beim Aufbau und bei der Durchführung von Experimenten. Bei größeren und kleineren Problemen war Torsten Doege eine verlässliche Quelle guter Einfälle.

Stellvertretend für alle Mitglieder der feinmechanischen und der elektronischen Werkstatt seien an dieser Stelle Meister Lothar Büttner und Andreas Müller genannt – mit Respekt für ihr Geschick und ihre Erfahrung.
Dr. Christian Ammer hat mir freundlicherweise bei der Analyse von LEED-Mustern zur Seite gestanden.
Prof. Dr. Hans-Peter Abicht und Dr. Hans-Theo Langhammer stellten die polykristallinen $BaTiO_3$-Proben zur Verfügung und unterstützten mich bereitwillig mit fundierten $BaTiO_3$-Kenntnissen.
Für ihre Mühe bei der Durchsicht des Manuskripts bin ich Susanne Amler, Dr. Karl-Michael Schindler, Klaus G. Amler und Dr. Ulrich Hagendorf zu großem Dank verpflichtet.

Diese Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne den Hintergrund einer engagierten Arbeitsgruppe. Allen Beteiligten danke ich für die lebhaften Diskussionen und die gute Atmosphäre.

Lebenslauf

Name:	Christian Hagendorf
Geburtsdatum:	7.12.1969
Geburtsort:	Halle (Saale)
Familienstand:	ledig

1976–84	Polytechnische Oberschule in Halle (Saale)
1984–89	Gymnasium in Berlin Zehlendorf und Frankfurt/Main, Abitur
1989/90	Studien- und Arbeitsaufenthalt in Nancy und Saint Sylvestre s/Lot (F)
1990	Beginn des Physik-Studiums an der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main
1994/95	Bearbeitung des Diplomthemas: „Rasterkraftmikroskopie in der Eindruckprüfung“ am Fraunhofer-Insitut für Werkstoffmechanik Freiburg/Halle
1996	Abschluß des Physik-Studiums als Diplom-Physiker
seit 1996	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachbereich Physik der Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg in der Arbeitsgruppe Oberflächen- und Grenzflächenphysik (Prof. Dr. H. Neddermeyer)

Halle (Saale), 10.4.2000

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich gemäß dem § 5, Absatz 2b der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg vom 8.4.1997, die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfaßt, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Halle (Saale), 10.4.2000

Christian Hagendorf