

**Das Verhalten von donatordotierten
SrTiO₃-Oberflächen unter Hochtemperaturbehandlung**

D i s s e r t a t i o n
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Anissa Gömann
aus Hannover

genehmigt von der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung:
17. Dezember 2004

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Gömann, Anissa:

Das Verhalten von donatordotierten SrTiO₃-Oberflächen unter Hochtemperaturbehandlung / Anissa Gömann. - Clausthal-Zellerfeld : Papierflieger, 2005

Zugl.: Clausthal, Techn. Univ., Diss., 2004

ISBN 3-89720-770-2

| | |
|---------------------------------------|----------------------------------|
| Vorsitzender der Promotionskommission | Prof. Dr. D. Meyer |
| Hauptreferent | PD Dr. habil. W. Maus-Friedrichs |
| Koreferenten | Prof. Dr. W. Daum |
| | Prof. Dr.-Ing. G. Borchardt |

Diese Arbeit wurde im Fachgebiet Atom- und Molekülphysik an Oberflächen des Institutes für Physik und Physikalische Technologien der Technischen Universität Clausthal angefertigt.

Diese Arbeit wurde im Rahmen der Programmgruppe *Vom Molekül zum Material* von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) unter der Nummer MA 1893/2 gefördert.

D104

© PAPIERFLIEGER, Clausthal-Zellerfeld, 2005
Telemannstraße 1 · 38678 Clausthal-Zellerfeld

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Wege (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2005

ISBN 3-89720-770-2

Zusammenfassung

Strontiumtitanat (SrTiO_3) ist als Vertreter der Klasse ternärer Verbindungen mit Perowskitstruktur in den vergangenen Jahren unter vielen Aspekten untersucht worden, da seine Mikrostruktur und die daraus resultierenden elektrischen Eigenschaften eine Vielzahl von technologischen Anwendungen ermöglichen. Bislang wurde dabei die Perspektive jedoch kaum auf den Zusammenhang zwischen Oberflächenterminierung, Dotierung, Umgebungsatmosphäre und den daraus resultierenden Änderungen an der Kristalloberfläche sowie im Volumen gerichtet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden donatordotierte SrTiO_3 -Einkristalle mit verschiedenen Dotierungskonzentrationen (undotiert, 0,1 At.% und 5 At.% Lanthan) untersucht. Dabei wurden Änderungen der Morphologie der drei stabilen Oberflächenterminierungen ((100), (110) und (111)) jeweils unter Hochtemperaturbehandlung in oxidierender sowie in reduzierender Atmosphäre untersucht. Es wurden mittels Metastable Impact Electron Spectroscopy (MIES) und Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS) Änderungen der elektronischen Struktur bestimmt. Unter Zuhilfenahme von X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) wie auch Auger Electron Spectroscopy (AES) kombiniert mit einer Argonionen Sputterkanone konnten die chemische Zusammensetzung der Oberfläche und Änderungen der Stöchiometrie im Kristall ermittelt werden.

Außerdem wurde die Topographie der Oberflächen mit Hilfe von Atomic Force Microscopy (AFM) sowie Scanning Tunneling Microscopy (STM) dargestellt. Während der Hochtemperaturbehandlung kommt es zur Bildung von Zweitphasen auf der Oberfläche der Kristalle. Die Zusammensetzung dieser Inseln hängt von der Umgebungsatmosphäre ab, die Menge an Zweitphasen hingegen von der Dotierungskonzentration. Die Morphologie wird weitestgehend von der Terminierung der SrTiO_3 -Oberfläche bestimmt. Unter oxidierenden Bedingungen kommt es zur Bildung von SrO-Inseln auf der Oberfläche, hingegen werden unter reduzierenden Bedingungen Ti- und O-haltige Inseln gebildet. Mit steigender Dotierungskonzentration nimmt in beiden Fällen auch die Dichte der Inseln zu. Dieser Zusammenhang lässt sich zufrieden stellend mit Hilfe eines defektchemischen Modells sowie thermodynamischer Berechnungen erklären.

Auch die Terminierung der Oberfläche hat einen Einfluss auf die Inselbildung: auf der (100)-Oberfläche findet man neben leistenförmigen auch dreieckige Inseln, die sich vorzugsweise im 45° -Winkel zu den Probenkanten anordnen, auf der

(110)-Oberfläche lagern sich die Zweitphasen parallel der $[1\bar{1}0]$ -Richtung ab, und auf der (111)-Oberfläche finden sich dreieckige Inseln bevorzugt in einem Winkel von 60° zu den Probenkanten. Zudem kommt es zu einer Mikrofacettierung der (110)- und (111)-Oberflächen. Diese ist dabei weitgehend unabhängig von der Umgebungsatmosphäre während der Präparation.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Priv.-Doz. Dr. habil. Wolfgang Maus-Friedrichs für die Vergabe des Themas und die wissenschaftliche Betreuung meiner Arbeit. Der von ihm gewährte kreative Freiraum sowie seine ständige Diskussionsbereitschaft haben wesentlich zu ihrem Gelingen beigetragen.

Herrn Prof. Dr. Günter Borchardt danke ich zum einen für die Übernahme des Koreferats wie auch für die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. Winfried Daum für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse und die Bereitschaft, das Koreferat zu übernehmen.

Herrn Prof. Dr. Volker Kempter möchte ich für zahlreiche wissenschaftliche Diskussionen danken. Herrn Dipl.-Phys. Lars Beuermann danke ich für die Anfertigung der STM- und AFM-Bilder der SrTiO_3 (100)- sowie (110)-Oberflächen und Herrn Dipl.-Phys. Sergiy Rudenkiy für die Aufnahme der STM-Bilder der SrTiO_3 (111)-Oberfläche. Herrn Dipl.-Ing. Peter Cyris danke ich für die Anfertigung der AES-Messungen.

Den Mitarbeitern der mechanischen und Elektronik-Werkstatt, dabei im besonderen Herrn Bernd Wittenberg und Herrn Uwe Hubert, gilt mein Dank für ihre schnelle und unkomplizierte Hilfe in technischen Fragen. Dem IT-Team gilt mein Dank für die fachkundige Betreuung in EDV-Fragen.

Mein besonderer Dank gilt auch den Mitarbeitern der AG Kempter für zahlreiche heitere Runden und viele wissenschaftliche Diskussionen, im besonderen dabei Martin Frerichs und Florian Voigts für vier Jahre spannender und höchst amüsanter Zusammenarbeit im Labor 410, Oliver Höfft für etliche Packungen Hundekexse und Besuche in meiner Enklave und nicht zuletzt auch Frau Edelgard Köber für viele interessante Gespräche, Kaffee und unkomplizierte Hilfe in bürokratischen Dingen.

Meiner Familie möchte ich danken, dass sie mir mein Studium ermöglicht haben und immer an mich geglaubt haben. Ebenso möchte ich meinen Freunden für ihre Unterstützung danken und dass sie alle meine Launen ertragen haben. Ganz besonderer Dank gilt auch meinem geliebten Mann Karsten, der mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand, meine Launen ertragen hat und mir für viele Diskussionen immer bereitwillig zur Verfügung stand. Manu und ganz besonders meinem Schnecken Peaches möchte ich für die vielen Stunden des Ausgleichs und der Ruhe danken.

Die Welt ist von nun an ohne Geheimnis.

Marcelin Berthelot, 1887

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|----|
| 1. Einleitung | 1 |
| 1.1 Motivation | 1 |
| 1.2 Zielsetzung der Arbeit | 1 |
| 2. Einführung in die Grundlagen | 3 |
| 2.1 Strontiumtitanat | 3 |
| 2.1.1 Die Kristallstruktur | 4 |
| 2.1.2 Elektrische Eigenschaften | 5 |
| 2.2 Kristalldefekte | 5 |
| 2.2.1 Störungen des Kristallgitters | 6 |
| 2.2.2 Punktdefekte | 6 |
| 2.2.2.1 Intrinsische Defekte | 6 |
| 2.2.2.2 Extrinsische Defekte | 7 |
| 2.2.3 Liniendefekte | 8 |
| 2.2.4 Flächendefekte | 8 |
| 2.3 Einführung in die Defektchemie | 8 |
| 2.3.1 Kröger-Vink-Notation | 10 |
| 2.3.2 Gleichgewichte im Strontiumtitanatkristall | 11 |
| 2.3.2.1 Niedertemperaturbereich | 12 |
| 2.3.2.2 Mittlerer Temperaturbereich | 13 |
| 2.3.2.3 Hochtemperaturbereich | 13 |
| 2.3.2.4 Elektroneutralitätsbedingung | 14 |
| 2.3.3 Dotierung und Raumladungszonen in SrTiO_3 | 15 |
| 2.3.3.1 Dotierungskonzentration | 15 |
| 2.3.3.2 Raumladungen | 17 |
| 3. Experimentelles | 19 |
| 3.1 Spektroskopische Methoden | 20 |
| 3.1.1 Metastable Impact Electron Spectroscopy (MIES) | 20 |
| 3.1.1.1 Funktionsweise von MIES-Quellen | 20 |
| 3.1.1.2 Resonanter Transfer (RT) | 21 |
| 3.1.1.3 Auger-Neutralisation (AN) | 22 |
| 3.1.1.4 Auger-Deexcitation (AD) | 24 |
| 3.1.1.5 Auto-Detachment (AU) | 25 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 3.1.1.6 | Spektroskopie an SrTiO ₃ -Oberflächen | 26 |
| 3.1.2 | Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS) | 28 |
| 3.1.2.1 | Trennung der He*-Atome und HeI-Photonen | 30 |
| 3.1.3 | Auger Electron Spectroscopy (AES) | 31 |
| 3.1.3.1 | Der Auger-Prozess | 31 |
| 3.1.4 | X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) | 33 |
| 3.2 | Mikroskopische Methoden | 34 |
| 3.2.1 | Atomic Force Microscopy (AFM) | 34 |
| 3.2.1.1 | Kraftsensoren | 35 |
| 3.2.1.2 | Betriebsarten der Rasterkraftmikroskopie | 36 |
| 3.2.2 | Scanning Tunneling Microscopy (STM) | 37 |
| 3.2.2.1 | Betriebsarten | 38 |
| 3.2.2.2 | Eindimensionaler Tunneleffekt | 40 |
| 3.2.2.3 | Auswertung der STM- und AFM-Bilder | 42 |
| 3.3 | Probenpräparation | 44 |
| 4. | Ergebnisse | 46 |
| 4.1 | SrTiO ₃ (100) | 46 |
| 4.1.1 | Niedrig- und undotiertes SrTiO ₃ | 47 |
| 4.1.1.1 | Oxidierende Bedingungen | 47 |
| 4.1.1.2 | Reduzierende Bedingungen | 50 |
| 4.1.2 | 5 At.% Lanthan-dotiertes SrTiO ₃ | 55 |
| 4.1.2.1 | Oxidierende Bedingungen | 55 |
| 4.1.2.2 | Reduzierende Bedingungen | 61 |
| 4.1.3 | Zusammenfassung für SrTiO ₃ (100) | 67 |
| 4.2 | SrTiO ₃ (110) | 68 |
| 4.2.1 | Oxidierende Bedingungen | 70 |
| 4.2.2 | Reduzierende Bedingungen | 72 |
| 4.2.3 | Zusammenfassung für SrTiO ₃ (110) | 75 |
| 4.3 | SrTiO ₃ (111) | 77 |
| 4.3.1 | Oxidierende Bedingungen | 77 |
| 4.3.2 | Reduzierende Bedingungen | 80 |
| 4.3.3 | Zusammenfassung für SrTiO ₃ (111) | 85 |
| 5. | Defektchemisches Modell zur Zweitphasenbildung | 86 |
| 5.1 | Oxidierende Bedingungen | 86 |
| 5.2 | Reduzierende Bedingungen | 89 |
| 6. | Zusammenfassung und Ausblick | 94 |
| 6.1 | Zusammenfassung | 94 |

| | |
|---|-----------|
| 6.2 Ausblick | 96 |
| 7. Literatur | 98 |
| A. Anhang | A1 |
| A.1 Symbolverzeichnis | A1 |
| A.2 Abkürzungen | A2 |
| A.3 Publikationen im Rahmen dieser Arbeit | A4 |
| A.4 Konferenzbeiträge im Rahmen dieser Arbeit | A5 |

1. Einleitung

1.1 Motivation

Strontiumtitanat (SrTiO_3) ist in den vergangenen Jahren aufgrund seiner Eignung als Modellspezies für Perowskite unter vielfältigen Aspekten untersucht worden. Seine Mikrostruktur und die daraus resultierenden elektrischen Eigenschaften eröffnen die Möglichkeit vielfältiger technologischer Anwendungen. Von besonderem Interesse sind seine Eignung als Gassensor und der mögliche Einsatz in der Automobilindustrie. Wo bisher vornehmlich auf yttriumstabilisiertem Zirkondioxid ($(\text{Zr,Y})\text{O}_2$) basierende Lambdasonden verwendet wurden, sollen neue Materialien, wie auch SrTiO_3 , die Funktionalität erhöhen. Das Problem war bisher, dass die konventionellen Sonden nur in einem recht schmalen Temperaturfenster ($< 600^\circ\text{C}$) verwertbare Ergebnisse lieferten. Strontiumtitanat hingegen weist im Temperaturbereich von -163°C bis zu seinem Schmelzpunkt bei 1910°C keine Phasenumwandlungen auf. Damit könnte eine auf Strontiumtitanat basierende Lambda-Sonde näher am eigentlichen Motorraum eingesetzt werden, der Verbrennungsprozess ließe sich genauer überwachen und wird nicht wie bisher einige Takte nach der eigentlichen Verbrennung geregelt.

Ein weiterer großer Vorteil ist die Miniaturisierbarkeit der Bauteile. Jedoch steht der Detektion größerer Druckdifferenzen von $p(\text{O}_2) = 10^{-15}$ auf 10^4 Pa in KFZ- λ -Sonden¹ für undotiertes und akzeptordotiertes SrTiO_3 im oberen Sauerstoffpartialdruckbereich die zweideutige Leitfähigkeitskennlinie im Wege. Diese kann allerdings durch Zugabe eines Donators verschoben werden, so dass sich eine eindeutige Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck im relevanten Druckbereich ergibt. Trotz dieser vielversprechenden Vorteile erwies sich SrTiO_3 bislang als ungeeignet, da es bei fortgesetztem Betrieb unter oxidierenden Bedingungen zur Ausbildung von isolierenden Zweitphasen und Inseln auf der Oberfläche kam, die die Empfindlichkeit des Sensors deutlich herabsetzten.

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, die Vorgänge, die bei der Hochtemperaturbehandlung von donatordotiertem Strontiumtitanat eine Rolle spielen, zu verstehen und modellhaft zu beschreiben. Neben der Gasatmosphäre werden dabei auch Parameter

¹ $\lambda = \text{zugeführte Luftmenge}/\text{theoretischer Luftbedarf}$

wie die Donatorkonzentration, die Oberflächenorientierung und die Heizdauer in das Modell mit einbezogen. Wichtige Voraussetzung dabei ist, dass sich das Donatorelement vollständig in das Wirtsgitter einbaut, weshalb Lanthan-dotiertes Strontiumtitanat verwendet wurde. Um im Hinblick auf die Einsetzbarkeit von Strontiumtitanat als Lambdasonde die Vorgänge im Hochtemperaturbereich besser verstehen zu können, wurde das System hinsichtlich folgender Fragestellungen untersucht:

- Welchen Einfluss hat der Sauerstoffpartialdruck auf die sich bildenden Zweitphasen?
- Welche Rolle spielt die Konzentration des Dotierelementes?
- Hat die Oberflächenorientierung einen Einfluss auf das Wachstum der Inseln?
- Wie lassen sich die Beobachtungen mittels defektchemischer Modelle beschreiben?

Die meisten dieser Fragen lassen sich unter Zuhilfenahme verschiedener spektroskopischer und mikroskopischer Methoden beantworten:

- Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS), Metastable Impact Electron Spectroscopy (MIES) und Scanning Tunneling Spectroscopy (STS) zur Untersuchung der elektronischen Struktur der Oberflächen
- Auger Electron Spectroscopy (AES) sowie X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) zur chemischen Analyse
- Atomic Force Microscopy (AFM), Scanning Tunneling Microscopy (STM), Scanning Electron Microscopy (SEM) und Auflichtmikroskopie zur Untersuchung der Topographie der Oberflächen.

Diese Arbeit entstand im Rahmen der Programmgruppe „Vom Molekül zum Material der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Projekt „Mechanismus der Bildung von Zweitphasen auf SrTiO₃-Oberflächen: Einfluss von Dotierung, Sauerstoffpartialdruck und Oberflächenpräparation“.

2. Einführung in die Grundlagen

Dieses Kapitel befasst sich mit den intrinsischen Eigenschaften des Materials SrTiO_3 , Dotierungseinflüssen sowie den Grundlagen der Defektchemie. Es wird der Stand der Forschung anhand relevanter Veröffentlichungen erläutert, welche die Basis für die Interpretation der vorliegenden Arbeit liefern. Strontiumtitanat wird im Hinblick auf seine Kristallstruktur vorgestellt. Die Beschreibung der Eigenschaften des Einkristalls wird anhand defektchemischer Modelle erläutert.

2.1 Strontiumtitanat

Es gibt eine große Anzahl an Substanzen mit der Stöchiometrie ABO_3 , die eine Perowskit-Struktur oder eine gering verzerrte Variante besitzen. Namensgebend für diese Substanzklasse ist das Mineral *Perowskit* (Kalziumtitanat, CaTiO_3), was wiederum nach seinem Entdecker, dem russischen Mineralogen L. A. Perowski, benannt wurde. Strontiumtitanat (SrTiO_3) wurde aufgrund seiner einfach kubischen Kristallstruktur häufig als Modellsubstanz für diese Klasse untersucht und dient auch in dieser Arbeit als Modellmaterial zur Beschreibung der Prozesse im Hochtemperaturbereich.

Die Herstellung von Strontiumtitanat-Einkristallen erfolgt nach dem Verneuil-Verfahren durch Einschmelzen von TiO_2 und SrO (Näheres dazu im Kapitel 3.3). Einkristallines undotiertes Strontiumtitanat mit einem stöchiometrischen Gehalt an Sauerstoff ist farblos und transparent. Sauerstoffleerstellen bringen jedoch eine große Anzahl an Farbveränderungen von gelb bzw. hellbraun (HOWARD et al. 1989) bis hin zu blau-violett oder schwarz hervor (PALADINO et al. 1965, HIGUCHI et al. 1991, GONG et al. 1991, LEE et al. 1971). Diesen Effekt nennt man *Thermochromie* und er ist reversibel durch Tempern des Kristalls in Sauerstoffatmosphäre. Auch die Dotierung mit Fremdionen führt zu einer Änderung der Farbigkeit: mit steigendem Lanthangehalt beispielsweise färben sich die Kristalle grau bis schwarz.

Dotierelemente können die regulären Gitterionen sowohl auf dem A- als auch auf dem B-Platz substituieren. Welches Ion substituiert wird, hängt dabei im Wesentlichen von den Ionenradien der beteiligten Ionen ab. Der Schmelzpunkt von reinem Strontiumtitanat liegt bei 1910 °C (BARIN & KNACKE 1973). Die theoretische Dichte ergibt sich zu $5,13\text{ g/cm}^3$. In Abhängigkeit von Dotierung und Herstellung (Leerstellenbildung) können Dichte und Größe der Elementarzelle jedoch leicht variieren.

2.1.1 Die Kristallstruktur

Die allgemeine Perowskit-Struktur folgt der chemischen Schreibweise ABO_3 . Dabei liegt das A-Kation (Sr^{2+}) in den Würfecken der Elementarzelle, das B-Kation (Ti^{4+}) befindet sich raumzentriert in der Mitte der Elementarzelle. Die Sauerstoffatome werden flächenzentriert in die Struktur eingebaut (Sauerstoffoktaeder). Die Bindungen zwischen den Atomen weist einen stark ionischen Charakter auf. In Abb. 2.1 wird die Elementarzelle von Strontiumtitanat gezeigt. Um die Anordnung besser zu veranschaulichen, sind die Ionen nicht maßstabsgetreu gezeichnet. Undotiertes Strontiumtitanat weist eine Gitterkonstante von $3,905 \text{ \AA}$ auf. Neben der hier skizzierten kubisch primitiven Elementarzelle von Strontiumtitanat sind bei anderen Perowskiten verschiedene Verzerrungen bekannt. Beispielsweise weist Bariumtitanat ($BaTiO_3$) im Temperaturintervall zwischen Null Kelvin und der Schmelztemperatur eine Reihe von Phasenübergängen und Verzerrungen der Einheitszelle auf: In der verzerrten Elementarzelle liegt das sonst zentrale Titanatom um etwa $1/100 \text{ \AA}$ verschoben. Daraus ergibt sich ein elektrisches Dipolmoment, welches makroskopisch anhand der spontanen Polarisation des Materials gemessen werden kann. Bedingt durch die Verzerrung des Gitters zeigt das Material für diese Kristallstrukturen charakteristische Eigenschaften wie z.B. Ferroelektrizität. Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Strontiumtitanat durchläuft nur eine Phasenumwandlung bei 105 K von tetragonal nach kubisch. In der kubischen Modifikation ist das Material dielektrisch. Aus diesem Grund eignet sich Strontiumtitanat in der kubischen Konfiguration als Modellsubstanz für Perowskite.

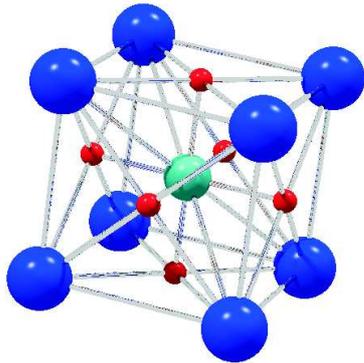


Abb. 2.1: Elementarzelle von Strontiumtitanat (Blaue Kugel - Strontium, blaugrüne Kugel - Titan, rote Kugel - Sauerstoff).

Tab. 2.1: Phasenumwandlungen in Bariumtitanat.

| Umwandlungs- temperatur: | $\geq -80\text{ °C}$ | $-80\text{ bis }5\text{ °C}$ | $5\text{ bis }120\text{ °C}$ | $> 120\text{ °C}$ |
|-----------------------------|----------------------|------------------------------|--|---------------------------------|
| Kristallsystem: | Trigonal | Orthorhombisch | Tetragonal $a = 3,995\text{ Å}$ $b = 4,034\text{ Å}$ | Kubisch $a = 4,002\text{ Å}$ |

2.1.2 Elektrische Eigenschaften

Reines Strontiumtitanat ist aufgrund seiner Bandlücke von 3,2 eV bei Null Kelvin ein Isolator. Oberhalb von Null Kelvin ist das Material ein Halbleiter, wobei das Leitungsband hauptsächlich durch Überlappung der Titan $3d^2$ -Orbitale gebildet wird, wohingegen das Valenzband durch Überlappung der $2p^6$ -Orbitale des Sauerstoffs entsteht. Bei höheren Temperaturen tritt neben der elektronischen Leitung auch noch ein ionischer Beitrag zur Leitfähigkeit auf über die Sauerstoffleerstellen. Daraus ergeben sich im Vergleich zu rein elektronisch leitenden Materialien andere Eigenschaften: zum einen die Widerstandsdegradation durch Wanderung der Sauerstoffleerstellen und zum anderen auch eine Empfindlichkeit des Widerstandes gegen den Sauerstoffpartialdruck. Diese Eigenschaft lässt sich mit dem Gleichgewicht zwischen den Sauerstoffleerstellen und der äußeren Atmosphäre erklären. Man kann durch Dotierungen oder Behandlung mit hohen Temperaturen gezielt ionische und elektronische Ladungsträger einstellen. Eine genauere Diskussion dazu erfolgt im Kapitel 2.3.

2.2 Kristalldefekte

Ein idealer Kristall besitzt eine ungestörte, unbegrenzte Fernordnung. Er lässt sich durch die Elementarzelle vollständig beschreiben. Das Optimum der Gitterenergie wird genau dann erreicht, wenn alle Atome oder Ionen an ihrem Platz im Gitter sind. In der Realität kommen jedoch makroskopische Idealkristalle nicht vor. Aus den elektrischen Eigenschaften des Strontiumtitanats kann man ersehen, dass hier die Kristallstruktur nicht perfekt ist.

2.2.1 Störungen des Kristallgitters

Thermische Störungen werden durch Gitterschwingungen hervorgerufen, die auch bei $T = 0$ K aufgrund der Nullpunktsenergie auftreten. Bei höheren Temperaturen, wenn die nötige Aktivierungsenergie aufgebracht werden kann, kommt es durch die Gitterschwingungen zur Bildung von Punktdefekten wie Leerstellen oder Zwischengitterdefekten. Chemische Störungen treten auf, wenn Gitterplätze durch Fremdatome besetzt sind. Derartige Verunreinigungen sind auf den Herstellungsprozess oder auf Unreinheiten der Ausgangsmaterialien zurückzuführen. Sind solche chemischen Fehlorderungen erwünscht, spricht man von Dotierungen. Zwar wird durch Fehler im Aufbau des Kristallgitters die Gitterenergie herabgesetzt, aber für die Stabilität eines solchen Systems spielen noch andere Faktoren eine Rolle. Ein System befindet sich dann im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn ein Minimum an Freier Enthalpie erreicht ist. Dabei beinhaltet die Gitterenergie im Wesentlichen nur einen Enthalpieterm, daneben spielt aber auch die Entropie mit steigender Temperatur eine Rolle ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). Da durch Störungen des Kristallgitters die Unordnung und damit die Entropie erhöht wird, treten diese also selbst im thermodynamischen Gleichgewicht auf. In den folgenden Unterkapiteln werden nun die Defekte vorgestellt, die speziell die bei Strontiumtitanat auftretenden Störungen beschreiben.

2.2.2 Punktdefekte

Man kann Punktdefekte grundsätzlich in zwei verschiedene Klassen unterteilen: zum einen intrinsische Defekte, eine Teilbesetzung des regulären Gitters, und zum anderen extrinsische Defekte, also eine Substitution regulärer Gitteratome. Diese Defekte dominieren die elektrischen Eigenschaften der Perowskite durch Aufnahme oder Abgabe von elektrischen Ladungsträgern. Um die Vorgänge im Kristall unter Hochtemperaturbedingungen zu verstehen, sind genaue Kenntnisse der Defektchemie erforderlich.

2.2.2.1 Intrinsische Defekte

Bei intrinsischen Defekten handelt es sich um Punktdefekte, die auch in reinen Materialien in bestimmter Häufigkeit auftreten, die von thermodynamischen Gesichtspunkten abhängt. Es sind Schottky-ähnliche Defekte¹, die sowohl im

¹ Bei Schottky-Defekten handelt es sich um den Ausbau eines einzelnen Atoms aus dem Kristallverband. In Kristallen mit ionischem Aufbau werden jedoch nur Leerstellen-Paare

Kationen- als auch Sauerstoffuntergitter auftreten können. Da sich die Zusammensetzung des Kristalls mit der Einführung des Defektes nicht ändert, spricht man auch von einem stöchiometrischen Defekt, also um Fehlstellen auf regulären Gitterplätzen. Die umgebende Atmosphäre dient dabei den ausgebauten Anionen, also dem Sauerstoff, als Senke, während das ausgebaute Kation (hier Strontium) unter oxidierenden Bedingungen an der Oberfläche in einer SrO-reichen Zweitphase auskristallisiert oder auch in Form von Ruddlesden-Popper-Phasen (RP) in des Gitter eingebaut wird (RUDDLESDEN & POPPER 1958, RUDDLESDEN & POPPER 1957).

Eine zweite Klasse der intrinsischen Defekte bilden die Frenkel-Defekte, bei denen ein Atom seinen regulären Platz verlässt und einen Zwischengitterplatz besetzt, der im Normalfall leer ist. Aber aufgrund der sehr dichten Packung der Ionen im Strontiumtitanatgitter ist dieser Defekttyp unwahrscheinlich.

Da im SrTiO_3 -Kristall nur Schottky-ähnliche Defekte auftreten, erfolgt die Diffusion über die entsprechenden Leerstellen der Untergitter. Dabei werden die Defekte nicht nur durch das Herstellungsverfahren in die Kristallstruktur eingebracht, sondern werden auch bei Behandlung in hinreichend hohen Temperaturen mit der äußeren Atmosphäre ein- bzw. ausgebaut. Eine genauere Beschreibung der auftretenden defektchemischen Gleichgewichte erfolgt daher weitgehend über die Punktdefektchemie.

2.2.2.2 Extrinsische Defekte

Wird in das Strontiumtitanatgitter ein Fremdatom wie beispielsweise Lanthan auf einem Gitterplatz eingebaut, spricht man von einem extrinsischen Defekt. Dabei weist das Fremdatom meist eine andere Valenz auf als das reguläre Wirtatom. Analog zur Dotierung eines Halbleiters kann man mit diesem Einbau die elektrischen Eigenschaften von Perowskiten gezielt einstellen. Dabei kann man in der Regel aus dem Vergleich der Ionenradien von Fremd- und Wirtsion schließen, welcher Gitterplatz besetzt wird. Im Falle von dreiwertigem Lanthan mit einem effektiven Ionenradius (Koordination = 12) von $1,17 \text{ \AA}$ wird voraussichtlich der Gitterplatz des zweiwertigen Strontiumions (effektiver Ionenradius (Koordination = 12) von $1,18 \text{ \AA}$) besetzt² (SHANNON 1976). Damit besitzt das Fremdatom eine höhere Valenz und dient als Donator.

gebildet, um den Erhalt des Ladungsausgleichs zu gewährleisten.

² Im Vergleich dazu liegt der effektive Ionenradius (Koordination = 6) des vierwertigen Titan bei $0,745 \text{ \AA}$.

2.2.3 Liniendefekte

Tritt beim Kristallwachstum ein Fehler des Gitteraufbaus auf, so kommt es zu Linienversetzungen. Aber auch das anschließende Polieren kann zu solchen Liniendefekten führen. Es gibt bislang keine Untersuchungen über den Einfluss solcher Defekte auf die elektrischen Eigenschaften des Systems, weshalb im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter auf diesen Defekttyp eingegangen wird.

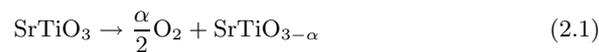
2.2.4 Flächendefekte

In Einkristallen stellen auch Domänen und Mosaikstrukturen im weiteren Sinne einen Defekt dar. Innerhalb einer Domäne ist die Struktur verhältnismäßig fehlerfrei, an der Grenze zwischen diesen Domänen jedoch besteht eine strukturelle Fehlordnung. Es handelt sich um 2-dimensionale Stapelfehler, die zu einer leichten Drehung der Kristallorientierung führen. Sie wirken z.B. als schnelle Diffusionspfade für Sauerstoff und können ähnliche Eigenschaften wie Korngrenzen ausbilden. Daneben können speziell beim Strontiumtitanat die schon erwähnten Ruddlesden-Popper-Phasen (RP-Phasen) den regelmäßigen Gitteraufbau stören. Hier sind zusätzliche SrO-Lagen zwischen den SrTiO₃ Schichten eingelagert. Sie weisen damit in einer Richtung eine vom Strontiumtitanat abweichende Gitterkonstante auf.

2.3 Einführung in die Defektchemie

Eine besonders auffällige Eigenschaft des Strontiumtitanats ist seine Fähigkeit, selbst große Stöchiometrieabweichungen zu tolerieren, ohne dass die Stabilität der Kristallstruktur beeinflusst wird und sich eine Zweitphase ausbildet (BALACHANDRAN & EROR 1982, CHAN et al. 1981a, CHAN et al. 1981b). An folgendem Beispiel soll dies verdeutlicht werden:

Setzt man einen Strontiumtitanatkristall reduzierenden Bedingungen aus, so reagiert er unter Ausbildung eines Sauerstoffdefizits im Anionenuntergitter mit Abgabe von Sauerstoff an die Umgebung:



Die Perowskit-Struktur bleibt jedoch durch diesen Ausbau von Sauerstoff aus dem Anionenuntergitter weitgehend unbeeinflusst. Betrachtet man das Material in guter Näherung als reinen Ionenkristall, so muss man das durch die Bildung

von Sauerstoffleerstellen entstandene Defizit an negativer Ladung formal durch die Umladung einer positiven Komponente kompensieren. In diesem Fall wird das vorher vierwertige Titan zu drei-, zwei- oder einwertigem Titan reduziert:



Dabei ist aber das Elektron nicht stark an das einzelne Titanatom gebunden, sondern kann sich quasifrei im Kristall von Titan- zu Titanion bewegen, was man auch makroskopisch an einer Erhöhung der Leitfähigkeit sehen kann. Ebenso wie die Dotierung mit Fremdatomen bietet also die äußere Atmosphäre eine Möglichkeit, eine Umladung der Gitterionen zu erzwingen und darüber gezielt Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit zu nehmen. Über Massenwirkungsgesetze sowie die Elektroneutralitätsbedingungen hat man mit der Defektchemie die Möglich-

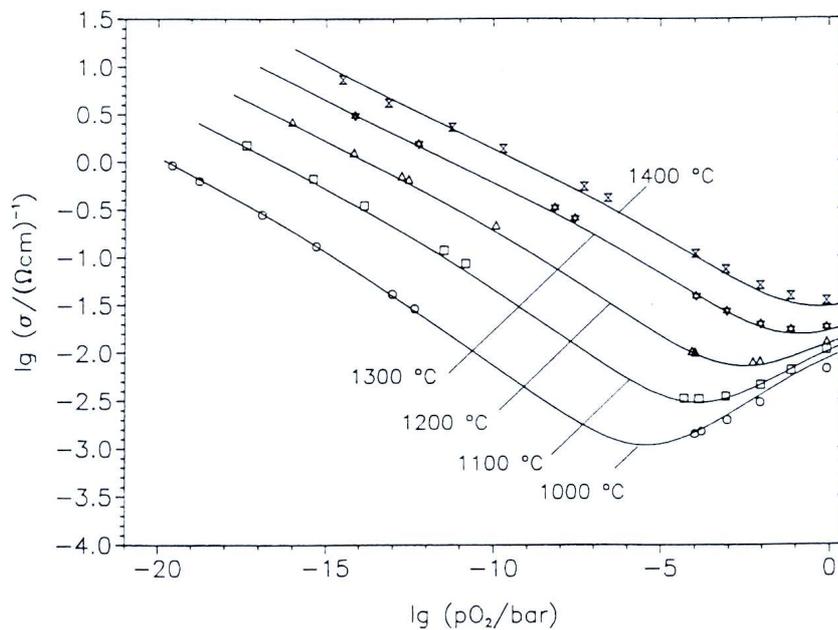


Abb. 2.2: Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit von undotiertem Strontiumtitanat und dem äusseren Sauerstoffpartialdruck in einem Temperaturintervall von 1000 bis 1400 °C (Quelle: MOOS & HÄRDTL (1997)).

keit, Konzentration wie auch Ladung der Gitterfehlstellen und auch den Oxidationsgrad der eingebrachten Defekte quantitativ zu bestimmen, wenn die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten experimentell bestimmt wurden. Damit ist es möglich, die elektrischen Eigenschaften des Materials für ganz unterschiedliche Umwelt- und Herstellungsbedingungen vorauszusagen. Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des Materials vom äußeren Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur verdeutlicht Abb. 2.2 (MOOS & HÄRDTL 1997). Die Leitfähigkeit nimmt über einen Bereich von rund 10 Größenordnungen bei logarithmischer Auftragung linear ab und steigt erst bei höheren Sauerstoffpartialdrücken wieder an. Der Grund dafür liegt im Übergang von Elektronenleitung (p-leitend) zur Lochleitung (n-leitend). Dieser Kurvenverlauf ist weitgehend unabhängig von der Temperatur, die einzelnen Kurven bei unterschiedlichen Temperaturen sind lediglich parallel verschoben. Ein solch monotoner Verlauf ist für den Betrieb eines Sensors optimal, weil damit eine eindeutige Kennlinie vorliegt.

2.3.1 Kröger-Vink-Notation

Um die in einem Kristallgitter auftretenden Gitterfehlbesetzungen beschreiben zu können, wurde von Kröger und Vink eine Notation vorgeschlagen, die diese Darstellung vereinfacht (KRÖGER & VINK 1956). In der chemischen Darstellung eines Materials als Ionengitter wird die Elektroneutralitätsbedingung aus der Summe der Valenzelektronen aller Ionen gebildet. In dieser Schreibweise jedoch betrachtet man das Gitter als Matrix, die lokal als neutral angenommen wird. Das bedeutet also, dass Veränderungen des regulären Gitters durch beispielsweise Dotierungen oder Leerstellen als Ladungen relativ zum Gitter dargestellt werden

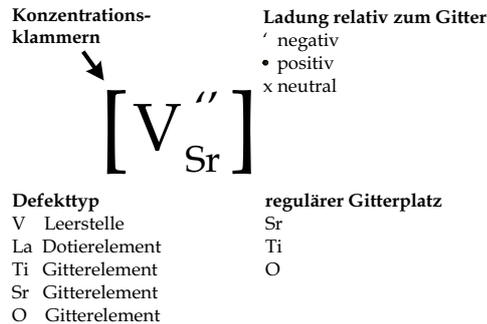


Abb. 2.3: Kröger-Vink-Notation

Tab. 2.2: Vergleich chemischer Schreibweise mit Kröger-Vink-Notation aller relevanten Defekte (Mit * gekennzeichnete Ionen werden aus dem Kristallgitter ausgebaut).

| | chemisch | Kröger-Vink-Notation |
|---|-------------------|--|
| reguläre Gitterplätze | Sr^{2+} | $\text{Sr}_{\text{Sr}}^{\times}$ |
| | Ti^{4+} | $\text{Ti}_{\text{Ti}}^{\times}$ |
| | O^{2-} | $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ |
| Defekte und Abweichungen von regulären Gitterplätzen | Ti^{3+} | Ti'_{Ti} |
| | Ti^{2+} | Ti''_{Ti} |
| | $*\text{Ti}^{4+}$ | V'''_{Ti} |
| | O^{-} | $\text{O}^{\bullet}_{\text{O}}$ |
| | $*\text{O}^{2-}$ | $\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{O}}$ |
| | La^{3+} | $\text{La}_{\text{Sr}}^{\bullet}$ |
| | $*\text{Sr}^{2+}$ | V''_{Sr} |

können. Abb. 2.3 stellt die verwendete Notation dar. Der hochgestellte Index beschreibt die Ladung relativ zum Gitter, der tiefgestellte Index den regulären Gitterplatz der besetzt wird. Betrachtet man Elektronen oder auch Löcher, die sich über Bandleitungsmechanismen frei durch den Kristall bewegen, so fällt der untere Index weg. Für das hier betrachtete Lanthan-dotierte SrTiO_3 sind die relevanten Defekttypen in chemischer Schreibweise sowie Kröger-Vink-Notation in Tabelle 2.2 aufgelistet. Mit dieser Schreibweise lassen sich nun alle Wechselwirkungen atomistischer Punktdefekte im Ionenkristall beschreiben.

2.3.2 Gleichgewichte im Strontiumtitanatkristall

Die Bildung und Umladung von Punktdefekten lassen sich systematisch mit Hilfe defektchemischer Gleichgewichte beschreiben. Dabei existiert zu jeder defektchemischen Bildungsreaktion auch das entsprechende Massenwirkungsgesetz (MWG), in das die Konzentration der Defekte und auch ihre Bildungskonstanten eingehen. Ein Gleichgewicht ionischer Defekte im Kristall stellt sich durch Diffusion der entsprechenden Teilchen ein. Daraus ergeben sich charakteristische Temperaturbereiche, in denen sich aufgrund ausreichender Beweglichkeit der Teilchen bestimmte Defektgleichgewichte einstellen können oder auch aufgrund mangelnder Beweglichkeit der Teilchen der Zustand als eingefroren betrachtet werden kann. Für Strontiumtitanat betrachtet man drei Temperaturbereiche mit

Tab. 2.3: Temperaturbereiche defektchemischer Gleichgewichte von Strontiumtitanat.

| | Abhängigkeit von | Temperatur | Wirkung auf |
|------------|---------------------|----------------|--|
| NT-Bereich | $p(\text{O}_2)$ | 0 - 800 K | elektr. Gleichgewichte |
| MT-Bereich | $p(\text{O}_2), T$ | 800 K - 1000 K | elektr. Gleichgewichte Anionenuntergitter |
| HT-Bereich | $p(\text{O}_2), T$ | > 1100 K | elektr. Gleichgewichte Anionenuntergitter Kationenuntergitter Phasenbildung |

typischen defektchemischen Reaktionen (siehe Tab. 2.3). Man kann sie in einen Hochtemperaturbereich (HT) oberhalb von 1500 K, einen mittleren Temperaturbereich (MT) zwischen 800 K und 1500 K und einem Niedertemperaturbereich (NT) unterhalb von 800 K einteilen. Diese Temperaturen sind nur Anhaltspunkte und können je nach Dauer des Experiments variieren.

2.3.2.1 Niedertemperaturbereich

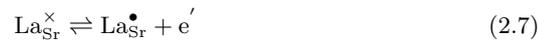
In diesem Temperaturbereich unterhalb von 800 K stellen sich nur elektronische Gleichgewichte ein. Zu diesen Gleichgewichten zählen Generations- und Rekombinationsgleichgewichte von Elektronen-/Loch-Paaren oder auch die Umladung von polyvalenten Donatoratomen (SMYTH 2000). Für diese intrinsischen Reaktionen lassen sich die defektchemischen Gleichgewichte und zugehörigen Massenwirkungsgesetze (MWG) folgendermaßen schreiben:



Per Definition ist $[e'] \equiv n$ und $[h^\bullet] \equiv p$, und mit n_i als der Massenwirkungskonstante im SrTiO_3 ergibt sich das Massenwirkungsgesetz zu:

$$n \cdot p = n_i^2(T) \quad (2.6)$$

Da bei den hier betrachteten Kristallen eine Donatordotierung mit Lanthan vorliegt, spielt auch die Umladung des Lanthan eine Rolle:



Untersuchungen haben gezeigt, dass Lanthan auch bei sehr niedrigen Temperaturen immer in ionisierter Form vorliegt (MOOS 1994). Kationenleerstellen kann man mit Akzeptordotierungen vergleichen. Es kann auch hier zu einer Umladung kommen, die besonders das Verhalten des hier betrachteten donatordotierten Materials bei tiefen Temperaturen beeinflusst:

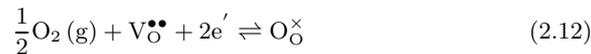


Sauerstoffleerstellen hingegen zeigen Donatorcharakter. Eine Umladung wird folgendermaßen beschrieben:



2.3.2.2 Mittlerer Temperaturbereich

In diesem Temperaturbereich kommt es zusätzlich zu den elektronischen Gleichgewichten auch zu einer Wechselwirkung zwischen dem Anionenuntergitter mit der umgebenden Atmosphäre. Es kann hierbei je nach Sauerstoffpartialdruck zum Ein- bzw. Ausbau von Sauerstoff aus dem Kristallgitter kommen:



Das entsprechende Massenwirkungsgesetz lautet:

$$\frac{[O^{\times}_O]}{[V^{\bullet\bullet}_O] \cdot n^2 \cdot \sqrt{p(O_2)}} = K_0(T) \quad (2.13)$$

Dabei kann man die temperaturabhängige Massenwirkungskonstante $K_0(T)$ in einen temperaturunabhängigen Vorfaktor K_0^0 und einen Exponentialterm aufspalten:

$$K_0(T) = K_0^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \quad (2.14)$$

2.3.2.3 Hochtemperaturbereich

Bei Temperaturen oberhalb von 1100 K im Hochtemperaturbereich spielen neben den elektronischen und Sauerstoffgleichgewichten auch Änderungen in der Stöchiometrie des Kationenuntergitters eine Rolle. Man bezeichnet diese Art von

Reaktionen als Schottky-ähnliche Reaktionen³ (siehe Kap 2.2.2). Hierbei wird vielfach angenommen, dass es sich nicht wie beim Sauerstoffuntergitter um eine Oberflächenreaktion handelt, sondern dass diese im Inneren des Kristalls ablaufen (BALACHANDRAN & EROR 1981, BALACHANDRAN & EROR 1982).

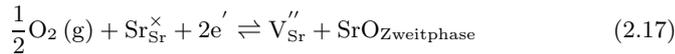


Nimmt man $[\text{Ti}_{\text{Ti}}^{\times}]$, $[\text{O}_{\text{O}}^{\times}]$ und $[\text{SrO}_{\text{Zweitphase}}]$ als konstant, ergibt sich das Massenwirkungsgesetz zu

$$K_S(T) = [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \cdot [V_{\text{Sr}}''] \quad (2.16)$$

Die Änderung der Sauerstoffleerstellenkonzentration wird dabei als Triebkraft der Reaktion angenommen, da bei SrTiO_3 Sauerstoffleerstellen schneller als Kationenleerstellen im Kristall wandern (HELMBOLD 2001). Sinkt die Konzentration der Leerstellen im Sauerstoffuntergitter, so folgt eine Bildung von Strontiumleerstellen, die wiederum einer weiteren Verringerung von Sauerstoffleerstellen entgegenwirkt. Vielfach wird angenommen, dass sich das ausgebaute Strontium und Sauerstoff als so genannte *SrO-reiche Intergrowth-Phasen* in Zwischenebenen ansammeln (SZOT et al. 1997, SZOT et al. 2000, RUDDLESSEN & POPPER 1958, RUDDLESSEN & POPPER 1957).

Vorgreifend auf entsprechende Ergebnisse dieser Arbeit im Kapitel 4 konnte die Bildung dieser Intergrowth-Phasen jedoch nicht bestätigt werden. Lediglich die Bildung von SrO-Zweitphasen auf der Oberfläche konnte festgestellt werden. Diese Wechselwirkung des Kationenuntergitters mit der umgebenden Atmosphäre wird wie folgt beschrieben:



$$K_{\text{Sr}}(T) = K_{\text{Sr}}^0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (2.18)$$

2.3.2.4 Elektroneutralitätsbedingung

Neben den Massenwirkungsgesetzen ist auch die Ladungsbilanz im Kristall für die Beurteilung von defektchemischen Gleichgewichten sehr wichtig. Für den

³ Schottky-ähnliche Reaktionen treten zwar auch schon bei niedrigeren Temperaturen auf, spielen hier jedoch nur eine sehr untergeordnete Rolle.

Ausbau von Strontium und Sauerstoff aus dem Gitter ergibt sich damit:

$$\rho = e_0 \left(p + [V_{\text{O}}^{\bullet}] + 2[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + [D^{\bullet}] - \left(n + [V_{\text{Sr}}'] + 2[V_{\text{Sr}}''] \right) \right) \equiv 0 \quad (2.19)$$

Es werden bevorzugt Strontiumleerstellen gebildet, da der energetische Aufwand für die Bildung von Titanleerstellen zu groß wäre. Im hier betrachteten donator-dotierten SrTiO_3 können Akzeptordotierungen vernachlässigt werden. Zur Vereinfachung werden Strontiumleerstellen in weiteren Betrachtungen nur mehr zweifach ionisiert angenommen, da Umladungsenergieniveaus nicht berücksichtigt werden. Ebenso werden Sauerstoffleerstellen als zweifach ionisiert vorausgesetzt. Betrachtet man eine homogene Probe im thermodynamischen Gleichgewicht, so vereinfacht sich Gleichung 2.19 zu:

$$\rho = e_0 \left(p + 2[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + [D^{\bullet}] - \left(n + 2[V_{\text{Sr}}''] \right) \right) \equiv 0 \quad (2.20)$$

2.3.3 Dotierung und Raumladungszonen in SrTiO_3

2.3.3.1 Dotierungskonzentration

Die Art der Dotierung (Donator oder Akzeptor) beeinflusst neben der Konzentration des Dotierelements in charakteristischer Weise die Konzentration der sich bildenden Defekte und damit auch den Verlauf der Leitfähigkeitskurve in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Abb. 2.4 stellt schematisch die Konzentrationen der wichtigsten Defekte und elektronischen Ladungsträger in donator- (a) und akzeptordotiertem (b) SrTiO_3 dar. Ist der Sauerstoffpartialdruck sehr niedrig, so spielen die Dotierungselemente nur eine untergeordnete Rolle. In diesem Fall wird die Leitfähigkeit weitgehend von der Konzentration der Sauerstoffleerstellen bestimmt. Die Elektroneutralitätsbedingung vereinfacht sich zu

$$n \approx 2 \cdot [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \quad (2.21)$$

Setzt man diese Gleichung in das Massenwirkungsgesetz des Reduktionsgleichgewichtes ein (Gl. 2.13), so erhält man den folgenden Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und dem Sauerstoffpartialdruck:

$$n \propto p(\text{O}_2)^{-\frac{1}{6}} \quad (2.22)$$

In diesem Bereich ist die Leitfähigkeit *sauerstoffleerstellenkontrolliert* (siehe Abb. 2.4 (a) und (b) Bereich I). Steigt der Sauerstoffpartialdruck, so nimmt die Konzentration an Sauerstoffleerstellen ab. Im donator-dotierten Material erreicht

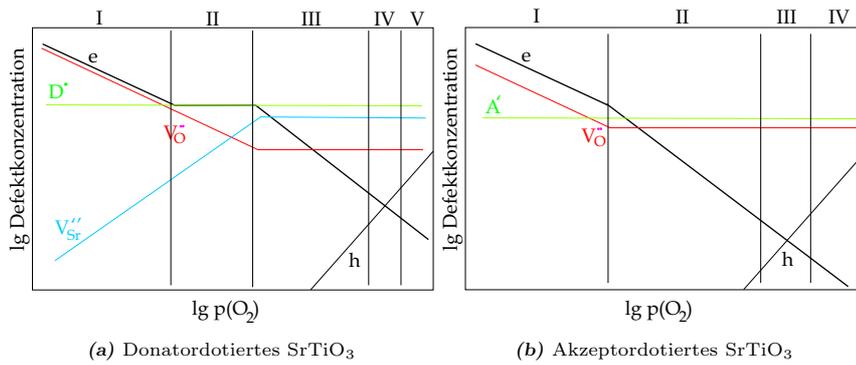


Abb. 2.4: Verlauf der Konzentrationen der wichtigsten Defekte und elektronischen Ladungsträger in SrTiO_3 .

man einen *Plateaubereich* (siehe Abb. 2.4 (a) Bereich II) in dem gilt, dass

$$n \approx [\text{D}^\bullet]. \quad (2.23)$$

Die Leitfähigkeit wird hier nur von der Donatordotierungskonzentration bestimmt und ist unabhängig von $p(\text{O}_2)$. Steigt der Sauerstoffpartialdruck weiter, nimmt die Konzentration an Sauerstoffleerstellen noch weiter ab und, aufgrund des Schottky-Gleichgewichtes, die Kationenleerstellenkonzentration zu, bis in donatordotiertem Material alle Donatoren von Eigenakzeptoren kompensiert werden. Die ENB vereinfacht sich zu

$$2 \cdot [\text{V}_{\text{Sr}}''] \approx [\text{D}^\bullet]. \quad (2.24)$$

Diesen Bereich bezeichnet man als *kationenleerstellenkompensiert* (siehe Abb. 2.4 (a) Bereich III).

In akzeptordotiertem Material hingegen gilt im mittleren Sauerstoffpartialdruckbereich, dass

$$[\text{A}'] \approx 2 \cdot [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]. \quad (2.25)$$

Diesen Bereich nennt man in akzeptordotiertem Material *sauerstoffleerstellenkompensiert* (siehe Abb. 2.4 (b) Bereich II). In beiden Fällen erhält man durch Einsetzen von Gl. 2.24 bzw. 2.25 in Gl. 2.13 folgenden Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und dem Sauerstoffpartialdruck

$$n \propto p(\text{O}_2)^{-\frac{1}{4}}. \quad (2.26)$$

Sinkt der Sauerstoffpartialdruck weiter, so durchläuft die elektrische Leitfähigkeit ein intrinsisches Minimum, wenn die n-Leitung in die p-Leitung übergeht (siehe Abb. 2.4 (a) Bereich IV und (b) Bereich III). Im Bereich der p-Leitung gilt in beiden Materialien (siehe Abb. 2.4 (a) Bereich V und (b) Bereich IV), dass

$$p \propto p(\text{O}_2)^{\frac{1}{4}}. \quad (2.27)$$

2.3.3.2 Raumladungen

Die unterschiedlichen Bildungsenthalpien von geladenen Defekten im Kristall und an der Oberfläche haben zur Folge, dass sich eine Oberflächenladung ausbildet, die durch eine entgegengesetzte Ladungswolke im Kristallinneren kompensiert wird. Auch an Versetzungen und Korngrenzen entstehen mehr Leerstellen einer Ionensorte und bilden damit Raumladungszonen im Kristall aus. Ist beispielsweise die Freie Enthalpie zur Bildung von Anionen-Leerstellen geringer als die von Kationen-Leerstellen, wie es bei SrTiO_3 der Fall ist, bildet sich eine positive Oberflächenladung aus und wird von negativ geladenen Anionen-Leerstellen kompensiert. Das entstehende elektrische Feld hat zur Folge, dass die Bildung weiterer Kationen-Leerstellen an der Oberfläche deutlich erschwert und die Bildung von Anionen-Leerstellen begünstigt wird. Betrachtet man nur intrinsische Defekte so ist die Differenz der Bildungsenthalpien der unterschiedlichen Defekte sowie deren Mobilität im Gitter bestimmend für die Potentialdifferenz zwischen Oberfläche und dem Kristallvolumen und kann einen Betrag von mehreren Elektronenvolt erreichen (CHIANG et al. 1997, KLIEWER & KÖHLER 1965). Die Potentialdifferenz zwischen Kristallvolumen und der Oberfläche ist dabei unter anderem eine Funktion von Temperatur, Sauerstoffpartialdruck und Dotierung.

Betrachtet man undotiertes Strontiumtitanat, so wird in der Ladungsbilanz ein Raumladungsterm berücksichtigt, welcher hier als konstant angenommen wird, im Realfall jedoch ortsabhängig ist. Die Ladungsbilanz ergibt sich damit zu

$$0 = e_0 \left(p + 2 \cdot [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] - \left(n + 2 \cdot \left[\text{V}_{\text{Sr}}'' \right] + \frac{\rho}{e_0} \right) \right) \quad (2.28)$$

mit e_0 als der Elementarladung und ρ als Raumladung. Im Vergleich dazu ergibt sich die Ladungsbilanz in akzeptordotiertem Material zu

$$0 = e_0 \left(p + 2 \cdot [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] - \left(n + 2 \cdot \left[\text{V}_{\text{Sr}}'' \right] + 2 \cdot \left[\text{A}'' \right] \right) \right). \quad (2.29)$$

Aus dem Vergleich dieser beiden Gleichungen ergibt sich ein einfacher Zusammenhang: Negative Raumladungen verhalten sich wie eine virtuelle Donator-

dotierung, wohingegen positive Raumladungen sich wie eine virtuelle Akzeptordotierung verhalten. Wenn also eine defektchemische Einbaureaktion in einem Bereich lokaler Raumladung abläuft, so verschiebt sich das lokale Defektgleichgewicht unter dem Einfluß der Raumladung in Richtung einer Donator- oder Akzeptordotierung. Man kann dieses Ergebnis auf dotierte Materialsysteme verallgemeinern. Der Dotierungscharakter wird über eine Raumladung entweder verstärkt oder verringert. Wenn die lokale Raumladung über die Dotierkonzentration dominiert

$$\left| \frac{\rho}{e_0} \right| \gg [A], [D], \quad (2.30)$$

ändert sich bei entsprechender Polarität der Raumladung der Charakter des Materials bis hin zu einer Inversion des Ladungsträgertyps. Für akzeptordotiertes Strontiumtitanat konnte dieser Effekt experimentell bestätigt werden (HAGENBECK et al. 1996). Als Quellen lokaler Raumladungen können dabei Oberflächenzustände dienen, sowie Korngrenzen oder heterogene Strukturen im Material. Besonders letztere treten auf, wenn sich durch eine Änderung des Sauerstoffpartialdrucks im Bereich der Oberfläche ein neues Gleichgewicht einstellt, während im Inneren des Materials noch die Ladungsträgerkonzentration des ursprünglichen Gleichgewichtes vorliegt, Bedingungen, wie sie jeweils zu Beginn der Experimente, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, vorlagen. Es kommt daher insbesondere beim Abkühlen der Proben auch nach der Herstellung zu einer unterschiedlichen Zusammensetzung in Probenoberfläche und Kristallinnerem und im Übergangsbereich zu einer Raumladungszone. Raumladungsfreie Einkristalle können nur durch schnelles Abkühlen nach der Gleichgewichtseinstellung und anschließender Entfernung des Randbereichs hergestellt werden. Nähere Details zu Raumladungen in donatordotiertem Strontiumtitanat finden sich in MEYER (2002).

3. Experimentelles

In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundlagen der Messtechniken erläutert, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Dabei wird auf eine eingehende Schilderung der experimentellen Details verzichtet und auf die entsprechenden Publikationen verwiesen. In Tabelle 3.1 sind die verwendeten Messmethoden und die englischen Fachbegriffe und Akronyme aufgeführt.

Abgesehen von der Auflichtmikroskopie erfordern diese Untersuchungsmethoden Ultrahochvakuumbedingungen mit Drücken unterhalb von 10^{-9} mbar, da die Oberflächen während der Untersuchungen frei von Restgasverschmutzungen bleiben müssen.

Tab. 3.1: Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten spektroskopischen und mikroskopischen Meßmethoden.

| Akronym | Bezeichnung (engl.) | Verwendung |
|-------------|---|---|
| AES | Auger Electron Spectroscopy | Chemische Analyse, Tiefenprofilanalysen |
| MIES | Metastable Impact Electron Spectroscopy | Abbildung der Surface Density of States (SDOS) |
| UPS | Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy | Abbildung der Bulk Density of States (BDOS) |
| XPS | X-ray Photoelectron Spectroscopy | Chemische Analyse |
| | Auflicht-Mikroskopie | Morphologie mit bis zu 1000-facher Vergrößerung |
| AFM | Atomic Force Microscopy | Morphologie im Bereich von ca. 1 nm bis 4 μm |
| SAM | Scanning Auger Microscopy | Elementspezifische Morphologie im Bereich von ca. 1 bis 500 μm |
| SEM | Scanning Electron Microscopy | Morphologie im Bereich von ca. 1 bis 500 μm |
| STM | Scanning Tunneling Microscopy | Morphologie im Bereich von 0,5 Å bis 4 μm |

3.1 Spektroskopische Methoden

Elektronenspektroskopie

Bei der Wechselwirkung von Atomen, Molekülen oder Ionen mit Oberflächen kann es zu einem Ladungstransfer zwischen Projektil und Oberfläche kommen. Dabei findet eine An- oder Abregung von Target oder Projektil statt. Damit ein solcher Anregungs- oder Emissionsprozess erfolgt, wird ein bestimmter Energiebetrag benötigt, der den Elektronen zugeführt werden muss. Man kann dabei zwischen potentieller und kinetischer Elektronenemission (PEE bzw. KEE) unterscheiden, je nachdem ob diese zugeführte Energie durch die potentielle Energie des Stoßpartners oder durch kinetische Energie des Projektils übertragen wird. Da die kinetische Elektronenemission im Rahmen dieser Arbeit keine Rolle spielt, sei zu diesem Thema daher auf KRISCHOK (1997) und WIEGERSHAUS (1997) verwiesen, wo diese Prozesse genauer untersucht wurden. Um die hier vorgestellten Messungen zu verstehen, ist jedoch die potentielle Elektronenemission unentbehrlich.

3.1.1 Metastable Impact Electron Spectroscopy (MIES)

In diesem Abschnitt soll auf die Besonderheiten der Spektroskopie mit metastabilen Edelgasatomen eingegangen werden.

3.1.1.1 Funktionsweise von MIES-Quellen

In einer Kalkathodengasentladung werden metastabile Edelgasatome erzeugt, die dann über ein System aus differentiellen Pumpstufen bis in das Ultrahochvakuum eingebracht werden. Abb. 3.1 stellt schematisch die Funktionsweise der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten MIES-Quelle dar. Weitere Details dazu wurden in Übersichtsartikeln mehrfach publiziert (HARADA et al. 1994, MORGNER 2000, KEMPTER 1998). Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich mit Heliumatomen gearbeitet wurde, wird sich die weitere Beschreibung darauf beschränken. Metastabile Heliumatome sind eine Sonde, die selektiv die elektronischen Eigenschaften der obersten Atomlage abbildet, da sie nicht in die Oberfläche eindringen. Durch elektronische Abregung an bzw. vor der Oberfläche werden Elektronen emittiert, deren Energieverteilung Informationen über die elektronische Struktur der untersuchten Oberfläche liefert. Die kinetische Energie der angelegten Heliumatome ist thermisch induziert und beträgt bei der hier verwendeten Quelle 58 meV, was einer Geschwindigkeit von 1700 m/s entspricht (MAYER

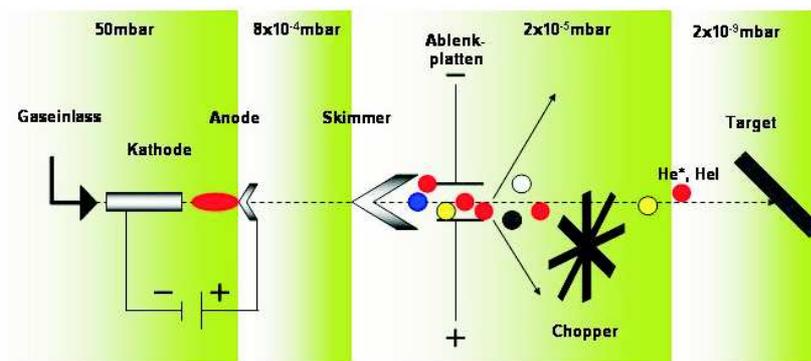


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der Funktionsweise der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten MIES-Quelle.

1995). Da der Abstand zwischen Quelle und Probenoberfläche bei rund 1 m liegt, folgt daraus eine Flugzeit von rund $5,8 \times 10^{-4}$ s. Bei einer durchschnittlichen Überlebensdauer von $4,2 \times 10^3$ s (ERTL & KÜPPERS 1985) kann man also davon ausgehen, dass die metastabilen Heliumatome die Oberfläche im angeregten Zustand erreichen. Die Überlebenswahrscheinlichkeit nach einem Stoß mit der Oberfläche hingegen ist kleiner als 10^{-4} (ERTL & KÜPPERS 1985), weshalb man davon ausgehen kann, dass praktisch alle auftreffenden metastabilen Heliumatome abgeregt werden und damit zum Signal beitragen.

Im Folgenden werden die möglichen Prozesse beschrieben, mit denen angeregte Heliumatome mit einer Oberfläche wechselwirken können. Diese sind unabhängig vom Spinzustand des Helium. Sie finden sowohl im Singulett- (2^1S_0), als auch im Triplett-Zustand (2^3S_1) statt. Das Verhältnis von Singulett zu Triplett wurde durch He^* -Argon Stöße bestimmt. Es ist bei der hier verwandten Quelle 1:7 (GÜNSTER 1996). Der Singulett-Zustand hat eine um 0.8 eV höhere Anregungsenergie als der Triplett-Zustand. Vor metallischen Festkörpern wird der Singulett-Zustand in den Triplett-Zustand konvertiert, bevor die unten genannten Prozesse stattfinden (HAGSTRUM et al. 1988, WORATSCHEK et al. 1987).

3.1.1.2 Resonanter Transfer (RT)

Der resonante Transfer ist der dominierende Prozess zwischen angeregten Heliumatomen und Festkörperoberflächen, sofern unbesetzte Orbitale der Oberfläche mit den $\text{He}(2s)$ -Niveaus resonant überlappen. Mit abnehmender Entfernung

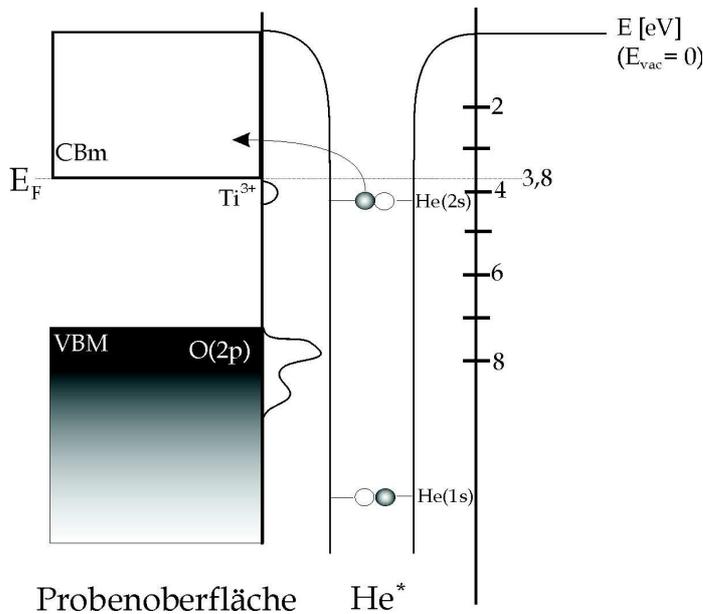


Abb. 3.2: Resonanter Transfer (RT) anhand einer SrTiO₃-Oberfläche.

überlappen hier die unbesetzten Orbitale der Oberfläche resonant mit dem He(2s)-Niveau und ermöglichen damit ein Tunneln der Elektronen. Die Übergangsrates¹ für einen RT-Prozess liegt bei 1×10^{-16} s (DOYEN 1982). Abb. 3.2 zeigt diesen Prozess schematisch anhand einer SrTiO₃-Oberfläche: Die Austrittsarbeit von reinem Strontiumtitanat beträgt 3,8 eV und direkt oberhalb des Fermi-niveaus (E_F) liegen unbesetzte Zustände im Leitungsband. Da bereits bei Raumtemperatur intrinsische Schottky-artige Defekte vorliegen, ist das Fermi-niveau an die Unterseite des Leitungsbandes (Conduction Band minimum CBm) gepinnt (HENRICH & COX 1994, MOOS & HÄRDTL 1997). Der Abstand zwischen Valenzbandmaximum (VBM) und Fermienergie entspricht der Bandlücke mit 3,2 eV.

3.1.1.3 Auger-Neutralisation (AN)

Nach dem resonanten Transfer befindet sich ein positiv geladenes, langsames Heliumion (He^+) vor der Oberfläche. Ein AN-Prozess tritt nur dann auf, wenn

¹ Übergangsrates: Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit.

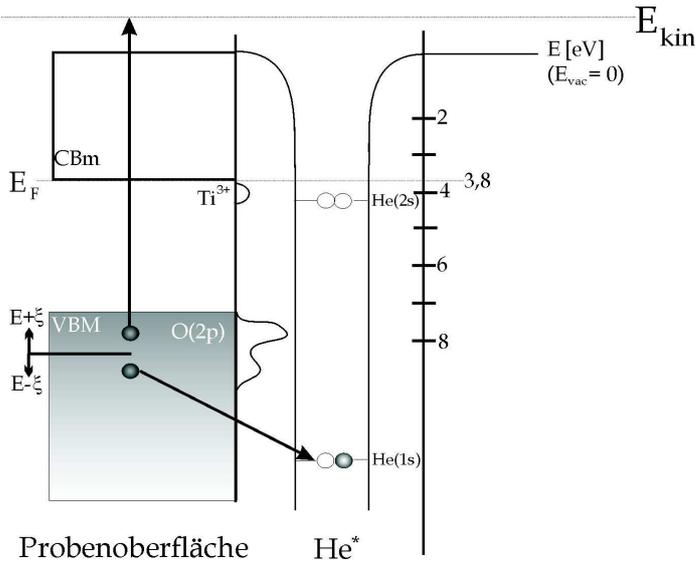


Abb. 3.3: Auger Neutralisation (AN) am Beispiel einer SrTiO₃-Oberfläche.

die He^{*}-Atome, die die Oberfläche erreichen, durch einen resonanten Transfer das Elektron im He(2s)-Orbital verlieren. Wie Abb. 3.3 anhand einer SrTiO₃-Oberfläche zeigt, ist hier ein unbesetztes Ti(3d)-Orbital in Resonanz mit dem He(2s)-Orbital und ein Elektron der Oberfläche kann nun in den nur halb besetzten 1s-Zustand des He⁺ übergehen. Die Überschussenergie wird hierbei durch Emission eines weiteren Elektrons der Oberfläche abgegeben. Da dieser Prozess zu einer Neutralisation des He⁺ führt, wird er Auger-Neutralisation genannt. Für die messbare Verteilung der kinetischen Energie der emittierten Elektronen $N(E)$ gilt (MORGNER 2000, HAGSTRUM 1978, HARADA et al. 1997):

$$N(E) \propto \int_0^E \rho(E - \xi) \cdot H_{if}^2(E - \xi, E + \xi) \cdot \rho(E + \xi) d\xi \quad (3.1)$$

Dabei ist $\rho(E)$ die elektronische Zustandsdichte der Oberfläche. Das Übergangsmatrixelement (H_{if}) ist nicht leicht zugänglich, aber für die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Messungen ist nur relevant, dass es von einem Coulomboperator bestimmt wird, der die gegenseitige Wechselwirkung der beiden beteiligten Elektronen berücksichtigt (HARADA et al. 1997). Jedoch ist die wesentliche Aussage von Gleichung 3.1, dass die experimentell zugängliche Energieverteilung $N(E)$ der Elektronen nicht die SDOS selbst, sondern eine gewichtete Selbstfaltung ist.

3.1.1.4 Auger-Deexcitation (AD)

Die Auger-Deexcitation (Auger-Abregung) ist prinzipiell in Konkurrenz zum resonanten Transfer mit folgender Auger-Neutralisation immer möglich, jedoch wesentlich unwahrscheinlicher. Hier erfolgt in einem intraatomaren Auger-Prozess die direkte Abregung der metastabilen Heliumatome: Bei diesem Prozess besetzt ein Elektron der Festkörperoberfläche mit der Bindungsenergie E_B den unbesetzten $1s$ -Zustand des angeregten Heliumatoms während das $2s$ -Elektron des Projektils gleichzeitig die überschüssige Energie $E_B - E(1s)$ aufnimmt und ins Vakuum emittiert wird. Am Beispiel einer Strontiumtitanatoberfläche ist dieser Prozess in Abb. 3.4 schematisch dargestellt. Die Übergangsrates dieses Prozesses liegt bei 3×10^{-14} s (DOYEN 1982). Entscheidend für diesen Prozess ist die Überlappung der $He(1s)$ -Wellenfunktion mit den Wellenfunktionen der $SrTiO_3$ -Oberfläche, wohingegen beim resonanten Transfer die Überlappung des wesentlich ausgedehnteren $He(2s)$ -Orbitals verantwortlich ist. Aus diesem Grund ist bei Konkurrenz beider Prozesse der resonante Transfer mit anschließender Auger-Neutralisation wahrscheinlicher. Im Gegensatz zum AN-Prozess ist hier die kinetische Energieverteilung $N(E)$ eine ungefaltete SDOS. Nimmt man näherungsweise für die in diesen Prozess verantwortliche $He(1s)$ -Wellenfunktion eine Deltafunktion in

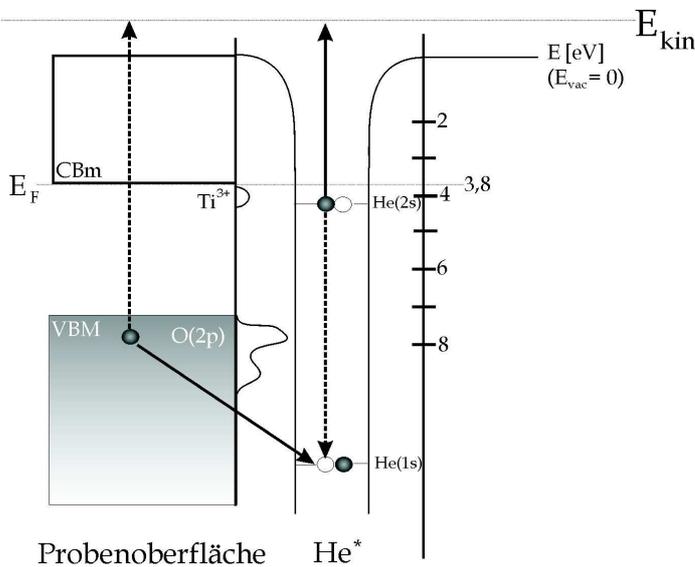


Abb. 3.4: Auger Deexcitation (AD) am Beispiel einer $SrTiO_3$ -Oberfläche.

einem konstanten Abstand vom Kern des He*-Atoms an, so ergibt sich unter Vernachlässigung des energieabhängigen Transmissionskoeffizienten (OCHS et al. 1998, WORATSCHEK et al. 1987, BRAUSE 2000):

$$N(E) \propto \rho(E) \quad (3.2)$$

Es ergibt sich ein einfacher Zusammenhang zwischen der kinetischen Energie der emittierten Elektronen (E_{EI}) und ihrer Bindungsenergie (E_{B}) im Festkörper

$$E_{\text{EI}} = E_{\text{MIES}}^* - E_{\text{B}} - e\Phi, \quad (3.3)$$

wobei E_{MIES}^* die effektive Anregungsenergie bezeichnet, also die Anregungsenergie des entsprechenden He*-Atoms reduziert um die Absenkung durch die Bildladungswechselwirkung mit der Oberfläche. Die Austrittsarbeit (auch WF für *work function*) der Oberfläche ist mit $e\Phi$ bezeichnet. Die Momente der Elektronen im Festkörper werden nicht erhalten, da die Wechselwirkung zwischen dem angeregten Heliumatom mit der Oberfläche von einem Coulomboperator bestimmt werden (ERTL & KÜPPERS 1985, MORGNER 2000). Gleichung 3.2 stellt eine gute Näherung dar, weil es keinen Einfluss durch Endzustände gibt aufgrund der Emission des He(2s)-Elektrons in das Kontinuum des He-Atoms (HARADA et al. 1997).

3.1.1.5 Auto-Detachment (AU)

Besitzt die Oberfläche eine hinreichend kleine Austrittsarbeit ($< 2,2$ eV), kann aus einem besetzten Oberflächenzustand ein Elektron in den freien 2s-Zustand des angeregten Heliumatoms tunneln (KEMPTER 1998, MORGNER 2000). Wie schematisch in Abb. 3.5 dargestellt (KEMPTER 1998, MAUS-FRIEDRICHS 1991), entsteht vor der Oberfläche ein angeregtes negatives Heliumion He^{-*} mit einer mittleren Lebensdauer von rund 10^{-15} s (DOYEN 1982, HEMMEN & CONRAD 1991). Dieses Heliumion zerfällt in einem intraatomaren Augerprozess quasi am Ort seiner Entstehung. Dabei füllt ein 2s-Elektron die Vakanz in der 1s-Schale des Heliums und das zweite Elektron wird emittiert. Da es sich um einen intraatomaren Prozess handelt, ist er von der SDOS der Oberfläche unabhängig. In einem Elektronenspektrum erkennt man einen solchen Prozess an einer scharfen Struktur rund 1,5 eV unterhalb der Fermi-Kante mit einer Halbwertsbreite (FWHM - Full Width at Half Maximum) von rund 0,5 eV (HEMMEN & CONRAD 1991, BRAUSE 2000, OCHS et al. 1998). Dieser Prozess tritt nur bei Metallen mit einer hinreichend kleinen Austrittsarbeit und genügend hoher Ladungsdichte unterhalb der Fermikante auf.

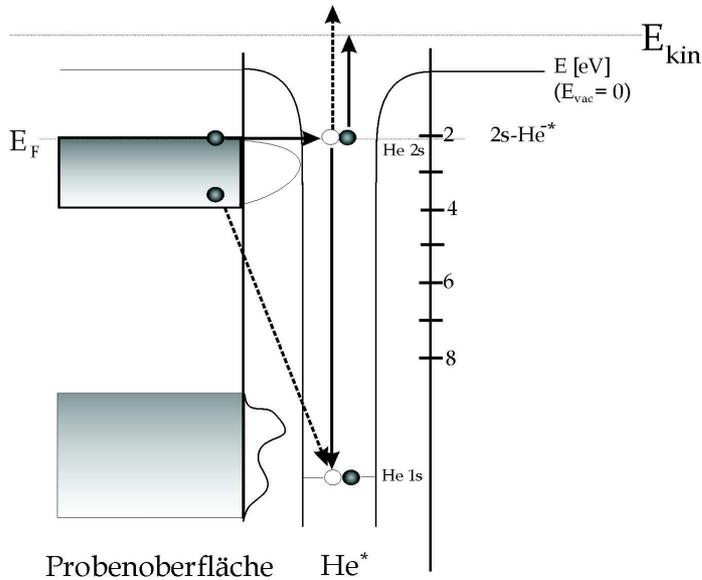


Abb. 3.5: Autoionisation - Autodetachment (AU) an einer Oberfläche mit hinreichend kleiner Austrittsarbeit (z.B. Metalle).

3.1.1.6 Spektroskopie an SrTiO_3 -Oberflächen

Im folgenden Abschnitt werden MIES- wie auch UPS-Spektren der sauberen SrTiO_3 -Oberfläche vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen wurden. Um die in den folgenden Kapiteln diskutierten Prozesse unter Hochtemperaturbehandlung verstehen zu können, ist vorab ein Verständnis der elektronischen Struktur der ungestörten SrTiO_3 -Oberfläche grundlegend. Wie schon in Kap. 2.1 erwähnt, ist Strontiumtitanat ein ionischer Kristall mit Perowskitstruktur. Da aber selbst bei Raumtemperatur Schottky-Defekte auftreten, ist das Fermi-Niveau an die Unterkante des Leitungsbandes gepinnt (HENRICH & COX 1994, MOOS & HÄRDTL 1997). In Abb. 3.6 ist jeweils ein MIES- und UPS-Spektrum einer sauberen $\text{SrTiO}_3(100)$ -Oberfläche zu sehen. Der Abstand zwischen dem Fermi-Niveau und der Leitungsbandunterkante beträgt 3,2 eV und entspricht damit der Bandlücke (HENRICH & COX 1994). Die Austrittsarbeit liegt hier bei 3,8 eV. Das UPS-Spektrum zeigt eine Doppelstruktur: neben den Beiträgen langsamer Elektronen tritt eine rund 5,5 eV breite O(2p)-Emission auf. Das stimmt auch mit schon publizierten UPS-Spektren überein (HENRICH & COX 1994). Das MIES-Spektrum zeigt nur einen Beitrag bei einer Bindungsenergie

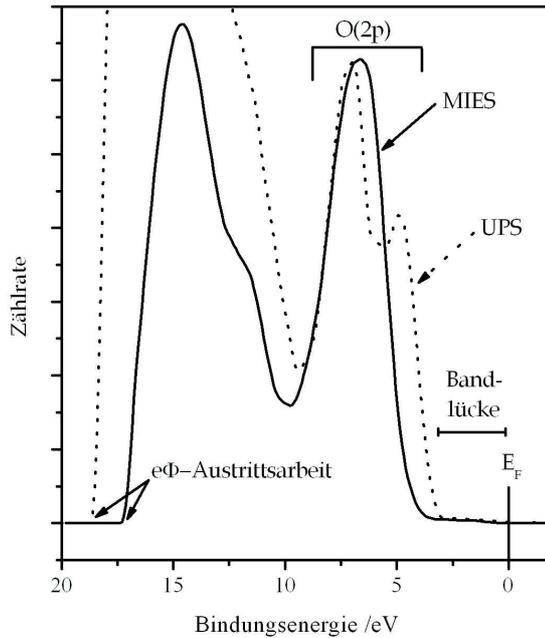


Abb. 3.6: MIES- und UPS-Spektrum einer sauberen SrTiO_3 -Oberfläche.

gie von 6,5 eV. Dadurch, dass die Austrittsarbeit bei 3,8 eV liegt und oberhalb des Fermi-niveaus unbesetzte Zustände im Leitungsband liegen, ist prinzipiell ein resonanter Transfer (RT - siehe Kap. 3.1.1.2) des 2s-Elektrons des He^* in das Leitungsband möglich. Deshalb ist es wahrscheinlich, dass das Spektrum im Wesentlichen durch Auger-Neutralisation (AN - siehe Kap. 3.1.1.3) bestimmt wird. In diesem Prozess aber sind die am Titan lokalisierten 3d-Elektronen beteiligt, welche durch resonante Ionisation (RI) durch He2s-Elektronen geliefert werden (siehe Abb. 3.7). Es handelt sich dabei um eine Helium-induzierte dynamische Kationreduktion der SrTiO_3 -Oberfläche zu $\text{Ti}^{3+}3d$. Der Transfer der He(2s)-Elektronen erfolgt also nicht, wie beim RT-Prozess, in das Leitungsband, da eine direkte resonante Überlappung nicht möglich ist. Der darauf folgende AN-Prozess mit diesen sowie den O(2p)-Elektronen erzeugt das beobachtete Peak-Dublett in UPS. Die Wechselwirkung des He^* mit der Oberfläche findet in einem Abstand von rund 3 Å vor der Oberfläche statt und eine Projektion der Zustandsdichte auf eine solche Ebene reduziert die DOS auf einen Peak im MIES-Spektrum.

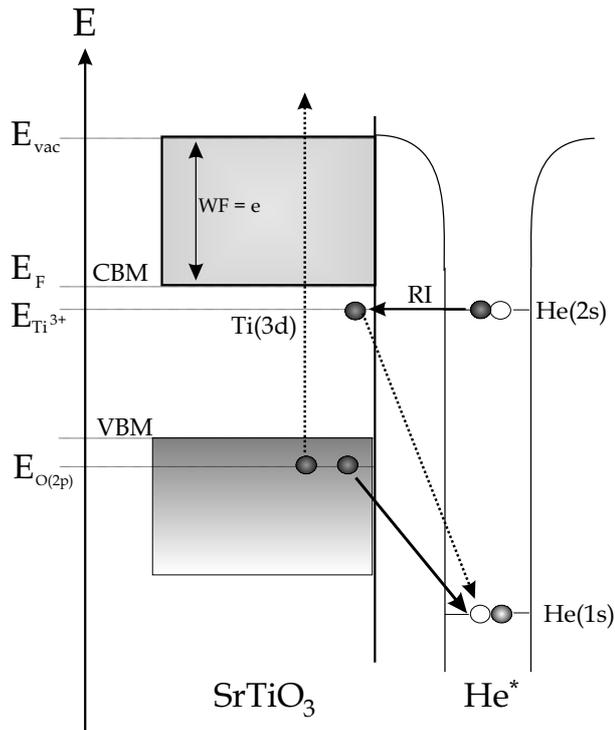


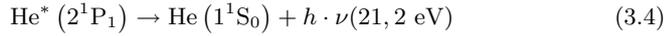
Abb. 3.7: Wechselwirkung zwischen He^* und der SrTiO_3 -Oberfläche.

Diese wurde auch mittels „Ab-initio“-Rechnungen gezeigt (MAUS-FRIEDRICHS et al. 2002). Da das $\text{Ti}^{3+}3d$ -Band sehr schmal ist, spiegelt das MIES-Spektrum trotzdem im Wesentlichen die SDOS wieder, jedoch um 1.2 eV gegenüber einem UPS-Spektrum verschoben. Abb. 3.7 zeigt schematisch diesen Abregungsprozess des metastabilen Heliums mit einer SrTiO_3 -Oberfläche.

3.1.2 Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS)

Spektroskopie mit ultravioletten Photonen, also einem Energiebereich von 3,1 eV bis rund 100 eV, wird eingesetzt, um das Valenzband der Probe zu untersuchen (OCHS et al. 1998, ERTL & KÜPPERS 1985). Hierbei wird die Oberfläche mit UV-Photonen bestrahlt, die im Vakuum neben den He^* -Atomen durch eine Kalt-kathodengasentladung erzeugt werden. Im Wesentlichen wird dabei die HeI-Linie

mit einer Anregungsenergie von 21,2 eV erzeugt, was sich aus der Fluoreszenz ergibt:



Damit werden Valenzbandelektronen angeregt. Diese Elektronen werden dann von der Probenoberfläche mit einer charakteristischen Energie emittiert. Um den Zusammenhang zwischen der kinetischen Energie der emittierten Elektronen E_{EI} und ihrer Bindungsenergie E_{B} zu bestimmen, gilt ein ähnlicher Zusammenhang wie auch beim AD-Prozess in MIES (siehe Kapitel 3.1.1.4) (MÖRGNER 2000, ERTL & KÜPPERS 1985, HARADA et al. 1997), der sich lediglich in den Anregungsenergien unterscheidet:

$$E_{\text{EI}} = E_{\text{UPS}}^* - E_{\text{B}} - e\Phi \quad (3.5)$$

E_{UPS}^* ist hierbei die Anregungsenergie des Photons, die im Falle von Helium 21,2 eV für die dominante Linie der HeI-Emission bzw. 40,8 eV für die dominante Linie der HeII-Emission. Abb. 3.8 zeigt schematisch ein Energiediagramm einer UPS-Messung. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Quelle liefert jedoch

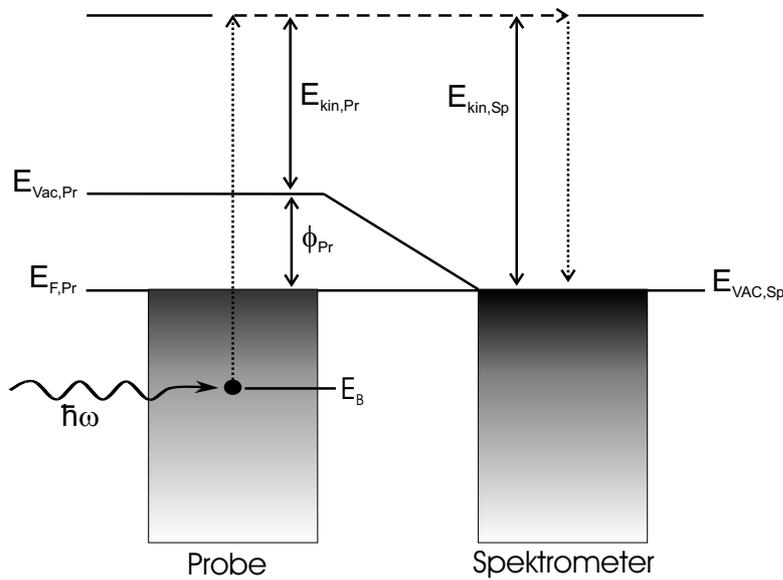


Abb. 3.8: Energiediagramm einer UPS-Messung ($E_{\text{Vac,Pr}}$ Vakuumniveau der Probe, $E_{\text{Vac,Sp}}$ Vakuumniveau des Spektrometers, $E_{\text{F,Pr}}$ Fermi-Niveau der Probe, E_{B} Bindungsenergie des angeregten Elektrons, ϕ_{Pr} Austrittsarbeit der Probe, $E_{\text{kin,Pr}}$ kinetische Energie des ausgelösten Teilchens, $E_{\text{kin,Sp}}$ kinetische Energie des Spektrometers, $\hbar\omega$ Energie des anregenden UV-Lichtes).

nur einen verschwindend geringen Anteil an HeII. Das Verhältnis von He*/HeI beträgt etwa 7:1 (ERTL & KÜPPERS 1985). Die Emissionswahrscheinlichkeit und damit auch die Verteilung der kinetischen Energie der emittierten Elektronen $N(E_{\text{EI}})$ kann unter Zuhilfenahme von Fermis Goldener Regel berechnet werden (ERTL & KÜPPERS 1985, MERZBACHER 1970):

$$N(E_{\text{EI}}) \propto \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \left| \langle \Psi_f | H' | \Psi_i \rangle \right|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (3.6)$$

Ψ ist dabei die jeweilige Wellenfunktion, E_{EI} ist die kinetische Energie der emittierten Elektronen und E_i ist die Bindungsenergie des Initialzustandes bzw. E_f die Energie des finalen Zustandes. Die Deltafunktion gewährleistet die Energieerhaltung. Der Impuls wird erhalten, weil der Störoperator H' das Vektorpotential des eingestrahlten UV-Lichtes sowie den Impulsoperator des Elektrons im Festkörper enthält (ERTL & KÜPPERS 1985, ZANGWILL 1989). Von der Oberfläche ausgelöste Elektronen mit einer geringen Anregungsenergie werden in unbesetzte Zustände der Oberfläche emittiert. Das ist der Grund, warum im Gegensatz zum AD-Prozess bei MIES hier sowohl der Impuls des Elektrons im Festkörper wie auch die Verteilung der Endzustände eine Rolle spielt. Unter Berücksichtigung dieser Unterschiede können UPS-Spektren und MIES-Spektren aus einem AD-Prozess miteinander verglichen werden. Darüber hinaus finden sich weitere Einzelheiten in (ERTL & KÜPPERS 1985, ZANGWILL 1989, HENZLER & GÖPEL 1991). Sowohl MIES- als auch UPS-Spektren werden in Abhängigkeit von ihrer Bindungsenergie aufgetragen.

3.1.2.1 Trennung der He*-Atome und HeI-Photonen

Bei der Entladung in der MIES-Quelle werden He*-Atome und Photonen parallel erzeugt. Mit Hilfe eines Choppers werden die Strahlteile getrennt, um gleichzeitig MIES- und UPS-Spektren aufzeichnen zu können. Die Trennung erfolgt dabei aufgrund der unterschiedlichen Flugzeiten der Projektile. So kann hinterher den emittierten Elektronen der Probe eindeutig zugeordnet werden, mit welchem Projektil es ausgelöst worden ist. Abb. 3.9 stellt schematisch diese Flugzeittrennung der beiden Strahlenteile dar. Bei geschlossenem Flugstrahlzerhacker (Chopper) können nur dann Elektronen von der Probe emittiert werden, wenn sie von metastabilen He*-Atomen ausgelöst wurden. Ist der Chopper geöffnet, werden nur Elektronen nachgewiesen, die durch HeI-Photonen ausgelöst wurden. Zusätzlich ist zwischen dem geöffneten und geschlossenen Modus noch eine Totzeit eingestellt, die berücksichtigt, dass die metastabilen Heliumatome eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung haben. Nähere Details zum apparativen Aufbau und

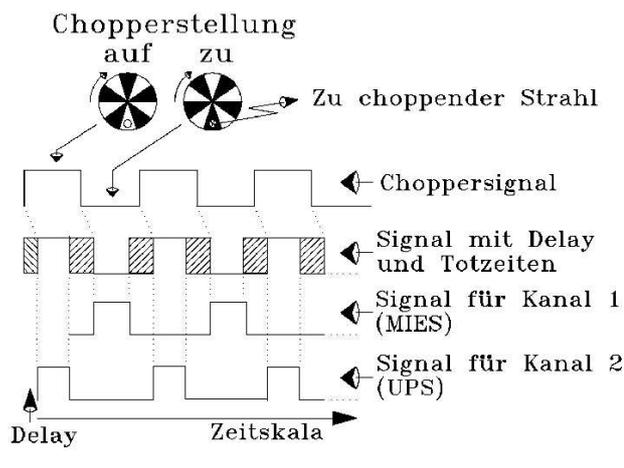


Abb. 3.9: Schematische Darstellung der Flugzeittrennung von He⁺- und HeI-Photonen.

der Steuerung finden sich in STRACKE (2000) und KRISCHOK (2001).

3.1.3 Auger Electron Spectroscopy (AES)

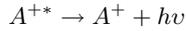
In der Oberflächenphysik ist AES eine der am weitesten verbreiteten Methoden. Man verwendet sie zur chemischen Analyse aber auch zu Kontrolle der Sauberkeit der untersuchten Oberflächen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Gerät der Firma Perkin Elmer (PEM 595) verwendet, das mit einer Sputterkanone gekoppelt wurde, so dass auch chemische Tiefenprofilanalysen durchgeführt werden können. Die Elektronen aus der Quelle treffen typischerweise mit 3 – 10 keV auf der Oberfläche auf und der typische Targetstrom liegt bei 1 – 5 $\mu\text{A}/\text{mm}^2$.

3.1.3.1 Der Auger-Prozess

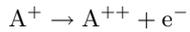
Die hier emittierten und detektierten Elektronen sind nicht primär angeregte Elektronen (wie beispielsweise bei XPS) sondern die Elektronen werden durch einen Sekundärprozess erzeugt. Dieser Prozess ist ein Übergang von einem angeregten, ionisierten Zustand in einen energetisch günstigeren ebenfalls ionisierten Zustand. Es gibt zwei mögliche Prozesse für ein Atom, dessen Rumpfniveaus

ionisiert wurden, wieder in den Grundzustand zurückzukehren (FERGUSON 1989, WEST 1992):

1. Das Loch, das im Rumpfniveau erzeugt wurde wird durch ein Elektron besetzt, dass aus einem höheren Energieniveau stammt. Die freiwerdende Energie wird in Form von Lichtquanten emittiert:



2. Das Loch im Rumpfniveau wird durch ein äußeres Elektron besetzt und die dabei gewonnene Energie wird in einem strahlungslosen Übergang einem zweiten Elektron übertragen. Dieses sekundär-ionisierte Elektron verlässt dann das Atom mit einer für dieses Atom charakteristischen Energie und wird auch *Auger-Elektron* genannt:



Die Energie wird also entweder in Form von elektromagnetischer Strahlung als Röntgenstrahlung bzw. bei leichteren Atomen als UV-Strahlung abgegeben, oder

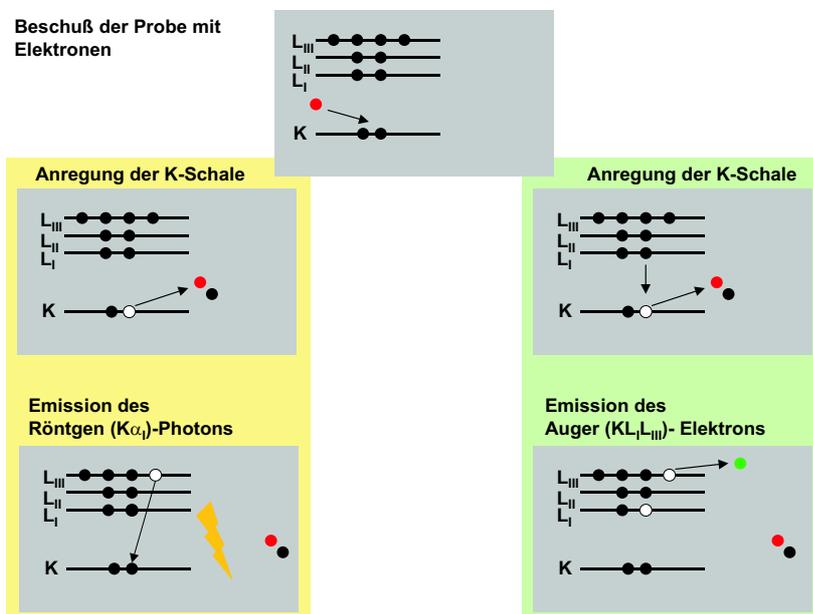


Abb. 3.10: Prozesse der Abregung von atomaren Rumpfniveaus. Diese Abbildung stellt die Emission von Röntgenphotoelektronen und von Auger-Elektronen dar.

die Energie wird auf ein Elektron der äußeren Schale übertragen, welches dann emittiert wird. Dieser zweite Prozess wird *Auger Effekt* genannt und wurde 1925 von dem französischen Naturwissenschaftler PIERRE AUGER entdeckt. Beide Prozesse laufen im allgemeinen gleichzeitig ab. Die Auger-Elektronen werden nach ihren Energieniveaus bezeichnet, die bei deren Entstehung beteiligt sind.

3.1.4 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

Beim Beschuss von metallischen Anoden mit schnellen Elektronen im Vakuum werden Röntgen-Photonen mit Energien zwischen ca. 100 eV und 10^4 eV erzeugt. Dabei sind typische Parameter ein Elektronenstrom von 20 mA und eine Elektronen-Beschleunigungsspannung von bis zu 10 keV. Es werden charakteristische Röntgenlinien erzeugt auf dem Hintergrund eines Bremsstrahlspektrums. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde eine Dualanode verwendet, die über eine Mg- und eine Al-Anode verfügt, die wahlweise verwendet werden können. Die jeweils erzeugten Röntgen-Photonen verfügen dabei im Fall der Mg-Anode über eine Energie von 1253,6 eV (Mg K_{α}) bzw. 1486,6 eV für die Al-Anode (Al K_{α}). Trifft diese Röntgenstrahlung auf die zu untersuchende Probe, werden Photoelektronen aus der Oberfläche ausgelöst. Auch hier ist der Zusammenhang zwischen der Verteilung der kinetischen Energie der durch die Röntgenstrahlung ausgelösten Photoelektronen und deren Bindungsenergie im Atom von Gleichung 3.5 beschrieben.

Die Emissionswahrscheinlichkeit lässt sich analog zu UPS mit Gleichung 3.6 beschreiben, allerdings gilt hier, dass bei Energien oberhalb von 100 eV die Elektronenemission immer in Kontinuumszuständen des Festkörpers stattfindet. Daraus folgt, dass weder die Impulserhaltung noch die Verteilung der Endzustände von Bedeutung sind (ERTL & KÜPPERS 1985). XPS ist eine *Fingerprintmethode*, da die Bindungsenergien der Elektronen, die hier detektiert werden, elementspezifisch sind. Auch kann eine quantitative Analyse durchgeführt werden, in dem die Peakfläche des betreffenden Elements im XPS-Spektrum ausgewertet wird. Die Bindungsenergien der Elektronen werden von der chemischen Umgebung beeinflusst und können bis zu 5 eV zu höheren oder niedrigeren Energien verschoben sein, bei kleinen Molekülen (z.B. H_2O) sogar bis zu 10 eV. Daraus ergibt sich die Anwendbarkeit dieser spektroskopischen Methode zur Analyse der chemischen Zusammensetzung einer Probe sowie auch Art der chemischen Bindung einzelner Elemente und deren Oxidationsstufe. Auch bei Anregung mit Röntgenquanten kommt es zur Detektion von Auger-Elektronen, die in einem sekundären, inneratomaren Prozess erzeugt werden.

3.2 Mikroskopische Methoden

3.2.1 Atomic Force Microscopy (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy) ergänzt die schon früher bekannte Rastertunnelmikroskopie (STM für scanning tunneling microscopy, siehe Kap. 3.2.2) um die Fähigkeit, auch nicht leitende Proben zu charakterisieren (BINNING & ROHRER 1982). Die Rasterkraftmikroskopie basiert auf einem einfachen Funktionsprinzip bei dem eine feine Spitze im Abstand weniger Å über die Probenoberfläche geführt wird (siehe Abb. 3.11). Das AFM beruht auf den Wechselwirkungen zwischen der feinen Sondenspitze, die an einem Federbalken (Cantilever) angebracht ist, und der Probenoberfläche. Nähert sich die Sonde der Probe, so verbiegt sich der Cantilever aufgrund der Anziehungs- und Abstoßungskräfte, wie etwa atomare und Van-der-Waals-Kräfte, sowie je nach Anwendung elektrischer und magnetischer Felder und Ion-Ion-Wechselwirkungen. Die daraus resultierende Verbiegung des Federbalkens lässt sich bis auf 0,1 nm genau bestimmen. Dabei wird ein Laserstrahl über einen Strahlenleiter auf der

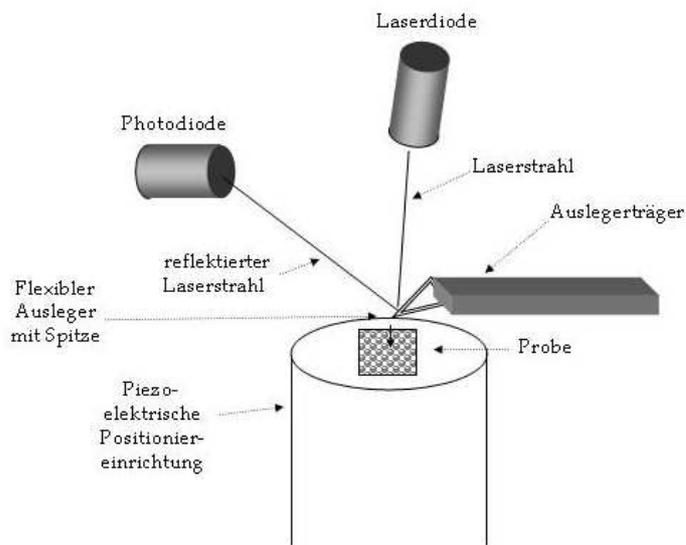


Abb. 3.11: Schematische Darstellung eines Rasterkraftmikroskops.

Rückseite des Federbalkens fokussiert. Das vom Cantilever reflektierte Licht wird von einer Photodiode ausgewertet. Die Periodizität des Messsignals ist mit $\lambda/2$ abhängig von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes. Begrenzt wird das Auflösungsvermögen nicht durch das Messprinzip, sondern durch die thermische Anregung und das damit verbundene thermische Rauschen des Cantilevers. Wird die Spitze mittels eines piezoelektrischen Stellelements über die Oberfläche gerastert, so führt die auftretende Verbiegung des Cantilevers zu einer Veränderung des Signals in der Photodiode. Ein elektronischer Regelkreis gleicht diese Abweichung aus, indem er die vertikale Auslenkung des Probenstisches so steuert, dass die Verbiegung des Cantilevers konstant gehalten wird. Auf diese Weise lässt sich jedem vom Piezoelement angefahrenen Rasterpunkt in der x-y-Ebene eine Auslenkung in z-Richtung zuordnen. Man erhält ein dreidimensionales Abbild der Topographie der Probenoberfläche, welches farbcodiert auf dem Bildschirm dargestellt werden kann. Umfangreiche Software erlaubt schließlich die eingehende Auswertung mittels Bildbearbeitung (siehe Kap. 3.2.2.3). (WIESENDANGER 1994, SCHWARZ 1996)

3.2.1.1 Kraftsensoren

Bei dem Abbildungsprozess spielen die Kraftsensoren (einseitig eingespannte Cantilever) eine große Rolle. Die charakteristischen Eigenschaften der Spitze, mit der die Oberfläche abgetastet wird, haben einen erheblichen Einfluss auf die Qualität der aufgenommenen Bilder. Um die Faltung der Spitzengeometrie mit der Oberfläche möglichst gering zu halten, werden Sensoren mit kleinem Spitzenradius und niedrigem Öffnungswinkel bevorzugt. Um eine möglichst hohe Kraftsensitivität, d.h. eine maximale Verbiegung des Federbalkens bei geringer Krafteinwirkung zu erreichen, ist eine niedrige Federkonstante erwünscht, was im Kontaktmodus (siehe Kap. 3.2.1.2) zu einer geringen Auflagekraft der Spitze auf der Probe führt. Je kleiner die Auflagekraft ist, desto weniger strukturzerstörend ist der Abbildungsprozess.

Gleichzeitig darf der Federbalken nicht zu groß sein, da er sonst störanfällig gegenüber einkoppelnden externen Schwingungen ist, d. h. die Resonanzfrequenz des Cantilevers sollte mindestens einige kHz betragen. Mit Hilfe der Halbleitertechnologie ist man mittlerweile in der Lage, Cantilever mit integrierter Spitze aus Si oder Si_3N_4 in einem Ätzprozess herzustellen. Diese Federbalken sind einige μm dick und besitzen eine Länge von mehreren 100 μm bei einer Breite von einigen 10 μm . Die integrierte Spitze ist üblicherweise 5 bis 20 μm lang (MÜLLER 2000).

3.2.1.2 Betriebsarten der Rasterkraftmikroskopie

Ein Rasterkraftmikroskop kann in verschiedenen Betriebsmodi eingesetzt werden, um eine Probe auf unterschiedliche Art abzubilden. Dabei unterscheidet man grundsätzlich zwischen dem Kontakt- und dem Nicht-Kontakt-Verfahren, je nachdem, mit welchem Abstand die Spitze über der Probe gerastert wird.

Kontakt-Modus

Der Kontakt-Modus ist ein statischer Modus: die Spitze wird hier nah vor die Oberfläche gebracht und die auf die Spitze wirkenden Kräfte sorgen für eine Verbiegung des Cantilevers, die durch eine Detektionseinheit gemessen wird. Die atomare Auflösung wird durch die Minima des Spitze-Probe-Wechselwirkungspotentials bestimmt. Die Maxima dieser Bilder auf der atomaren Skala entsprechen dadurch nicht den tatsächlichen Atompositionen. Außerdem werden in diesem Modus die Spitze und die Oberfläche durch elastische Deformation so verändert, dass einige hundert Atome zur Kontaktfläche beitragen, was die Abbildung von Punktdefekten auf der Oberfläche oder auch die Charakterisierung von nicht periodischen Strukturen verhindert. Die beobachteten Oberflächen im Kontaktmodus spiegeln vielmehr die Periodizität und Symmetrie der Potentialminima der geordneten Oberfläche wieder (HÖLSCHER et al. 1999, OHNESORGE & BINNING 1993, HÖLSCHER et al. 1998, FUJISAWA et al. 1996). Es wird nur die Einheitszelle aufgelöst. Damit wird bei AFM im Kontaktmodus die Auflösungsbegrenzung durch den engen Kontakt mit der Oberfläche verursacht. Die in dieser Betriebsart auftretenden repulsiven Kräfte nutzen einerseits die Spitze ab und andererseits können dadurch empfindliche Probenoberflächen zerstört werden.

Nicht-Kontakt-Modus

Beim Nicht-Kontakt-Modus handelt es sich im Gegensatz zum Kontakt-Modus um einen dynamischen Modus mit Amplituden- oder Frequenzmessung. Hier wird der Cantilever durch einen Piezokristall in eine harmonische Schwingung versetzt. Der schwingende Cantilever wird dann mit einem Abstand zwischen 10 und 100 nm über die Probenoberfläche gerastert. Auf die Spitze wirkende Kräfte ändern die Resonanzfrequenz oder Amplitude des oszillierenden Cantilevers. Durch diese Oszillation über der Probe ist die Kraftwechselwirkung mit der Oberfläche deutlich geringer als im Kontaktverfahren. Auf diese Weise kann man die Deformation empfindlicher Proben verhindern und die Spitze bleibt un-

kontaminiert, was ihre Lebensdauer und Qualität der Abbildungseigenschaften erhöht. Nähert man die Spitze der Probenoberfläche, so ändern die auftretenden Kräfte das Schwingungsverhalten des Federbalkens bezüglich seiner Amplitude, Frequenz und Phasenlage. Durch eine elektronische Steuerung wird die Amplitude der Schwingung konstant gehalten, wobei die Frequenzverschiebung als Regelgröße dient. Aufgrund der hohen Sensitivität wird mit dieser Messmethode die atomare Auflösung von verschiedenen Halbleitern, Ionenkristallen, Oxiden und Edelgasen unter Ultrahochvakuumbedingungen erzielt (KITAMURA & IWATSUKI 1995, FUKUI et al. 1997, ALLERS et al. 1999).

3.2.2 Scanning Tunneling Microscopy (STM)

Im Rastertunnelmikroskop wird eine feine Metallspitze als lokale Oberflächen-sonde verwendet. Der vordere Spitzenabschnitt kann mit Hilfe eines piezoelektrischen Stellelements in alle drei Raumrichtungen mit einer Genauigkeit im Sub-Ångström-Bereich positioniert werden. Vor der Spitze befindet sich eine elektrisch leitende Probe im Abstand von rund 5 \AA , deren Oberfläche das Untersuchungsobjekt ist. Das Prinzip beruht auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt, der eine endliche Tunnelwahrscheinlichkeit für Elektronen voraussagt. Der prinzipielle Aufbau eines Rastertunnelmikroskops ist in Abb. 3.12 zu sehen. Eine Tunnelspannung U_T im Bereich von einigen mV bis V wird zwischen Spitze und Probe angelegt. Reduziert man nun den Abstand der vordersten Spitzenatome zur Oberfläche, so dass die Wellenfunktionen merklich überlappen, können Elektronen zwischen besetzten Zuständen der Elektrode und unbesetzten Zuständen der Probe tunneln. Es tritt dann ein schwacher aber messbarer Tunnelstrom von einigen Pico- bis Nanoampere auf. Welche Richtung dabei der Tunnelstrom hat, hängt von der angelegten Spannung zwischen Probe und Spitze ab. Der Tunnelstrom I_T zeigt eine starke Abhängigkeit von der Breite d der verbleibenden Vakuumbarrriere (WIESENDANGER 1994):

$$I_T \propto \exp\left(-A \cdot \sqrt{\bar{\Phi}} \cdot d\right) \quad (3.7)$$

Dabei ist A eine Konstante, die von den Austrittsarbeiten der Spitze und Probe abhängt ($A \approx 1 \text{ \AA}^{-1} (eV)^{-0,5}$) und $\bar{\Phi}$ die mittlere lokale Barrierenhöhe zwischen den Elektroden, die von den jeweiligen Austrittsarbeiten abhängt. Anhand Gleichung 3.7 lassen sich zwei wichtige Eigenschaften des STMs ableiten. Zum einen führt eine Vergrößerung des Abstandes zwischen Probenoberfläche und Spitze um 1 \AA zu einer Reduzierung des Tunnelstroms um eine Größenordnung, weshalb das STM eine extrem hohe Sensitivität für vertikale Abstandsänderungen

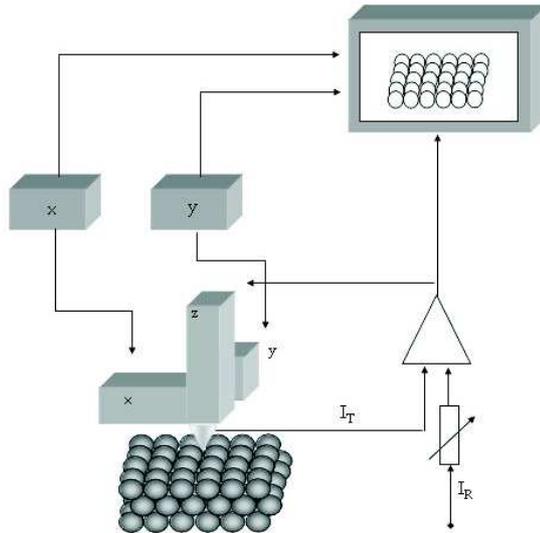


Abb. 3.12: Prinzipieller Aufbau eines Rastertunnelmikroskops (x , y bezeichnen die Rampengeneratoren zur Ansteuerung der Piezoelemente; I_T ist der Tunnelstrom; I_R ist der Sollwert des Tunnelstroms)

besitzt. Es können Variationen von einigen Picometern registriert werden. Zum anderen ist der Tunnelstrom lateral sehr stark lokalisiert. Im Idealfall fließt der Hauptteil über ein einzelnes Atom am Spitzenende. Die Tunnelwahrscheinlichkeit für Elektronen in (oder aus) Atome(n), die nur 1 \AA weiter von der Oberfläche entfernt sind, ist deutlich reduziert. Demnach reagiert das STM sensitiv auf die Tunnelleitfähigkeit der Probe im Bereich des vordersten Spitzenatoms (Details zum Tunneleffekt in Kap. 3.2.2.2).

3.2.2.1 Betriebsarten

Constant Current Imaging (CCI) Modus

Der am meisten verbreitete Betriebsmodus des STMs ist der CCI-Modus. Zur Bildaufnahme wird ein gewünschter Bereich der Oberfläche in ein laterales Raster (x,y) unterteilt und zeilenweise abgefahren. Gleichzeitig wird die vertikale z -Auslenkung der Spitze über das Stellelement durch einen Regelkreis gesteu-

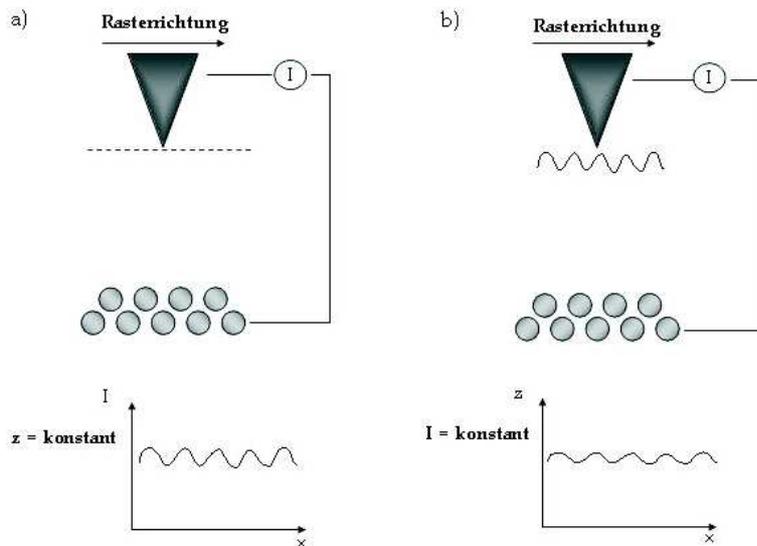


Abb. 3.13: Betriebsmodi des Rastertunnelmikroskops: a) Constant Current Imaging (CCI), b) Constant Height Imaging (CHI)

ert. Der gemessene Tunnelstrom wird jederzeit mit einem vom Experimentator vorgegebenen Sollwert verglichen; bei einer Abweichung wird der Spitze-Probe-Abstand so nachgeregelt, dass der gemessene und der voreingestellte Sollwert übereinstimmen. Die Spitze bewegt sich somit auf einer Fläche mit konstantem Tunnelstrom. Die von der z-Regelung gelieferten Steuerspannungen an das Stallelement werden im Computer für jeden Rasterpunkt aufgezeichnet. Anhand der Charakteristika des Piezoelements können die Steuersignale in eine Längeneinheit umgerechnet werden, wodurch sich ein dreidimensionales Abbild $z(x,y)$ der von der Spitze abgefahrenen Fläche ergibt. Die Fläche $z(x,y)$ kann in erster Näherung als eine Kopie der Oberflächentopographie betrachtet werden (siehe Abb. 3.13 (a)). Dies gilt insbesondere, wenn der untersuchte Bereich atomare Stufenkanten, hohe Inseln oder andere markante Objekte enthält. Deshalb wird der CCI-Modus auch als Topographiemodus bezeichnet. Bei Höhendifferenzen im Bereich von 1 \AA lassen sich Konturlinien in STM-Aufnahmen jedoch nicht mehr uneingeschränkt als Höhenprofil der Oberflächen-Topographie interpretieren. Vielmehr bildet $z(x,y)$ stets eine Fläche konstanter elektronischer Probenzustandsdichten im Bereich der Fermienergie ab (TERSOFF & HAMANN 1985).

Constant Height Imaging (CHI) Modus

Ein weiterer möglicher Betriebsmodus ist der Constant Height Imaging CHI-Modus. Dieser bietet den Vorteil einer wesentlich höheren Abtastrate. Die Spitze bewegt sich mit konstantem z -Abstand über der Probe und die Regelung über das entsprechende Piezoelement entfällt. Der sich ändernde Tunnelstrom wird als Maß für die lokale Leitfähigkeit aufgezeichnet. Diese Änderungen des Tunnelstroms werden im Computer zu einem dreidimensionalen Abbild der Oberflächentopographie zusammengesetzt. Man kann diesen Modus nur bei atomar glatten Oberflächen einsetzen, da sonst die Gefahr besteht, dass die Spitze auf die Oberfläche auftrifft und dabei beschädigt wird (siehe Abb. 3.13 (b)). Der Nachteil dieser Methode ist, dass die Auflösung des Mikroskops vom Abstand zur Probenoberfläche abhängt.

3.2.2.2 Eindimensionaler Tunneleffekt

Die physikalische Grundlage des STMs bildet der quantenmechanische Tunneleffekt. Wie in vielen Beispielen der Quantenmechanik lassen sich wichtige Eigenschaften schon anhand des eindimensionalen Modells veranschaulichen. Es wird hierzu der einfache Fall eines rechteckigen Potentialwalls der Breite und der Höhe betrachtet (siehe Abb.3.14). Nach der klassischen Mechanik kann ein Teilchen, dessen Energie kleiner ist als der Potentialwall, diesen nicht überwinden. In der quantenmechanischen Beschreibung ergibt sich jedoch auch in diesem Fall eine endliche Wahrscheinlichkeit, das Teilchen hinter der Barriere zu detektieren. Zur quantenmechanischen Behandlung des Problems kann die zeitunabhängige Schrödingergleichung verwendet werden:

$$\left(-\frac{\hbar}{2m} \cdot \frac{d^2}{dz^2} + V(z) \right) \cdot \Psi(z) = E \cdot \Psi(z) \quad (3.8)$$

Es werden zunächst die drei Bereiche vor $z < 0$; $V(z) = 0$, hinter $z > 0$; $V(z) = 0$ und in der Barriere $0 < z$; $V(z) = V_0$ gesondert betrachtet. Unter Annahme eines von links einfallenden Teilchens mit der Masse m und der Energie $E < V_0$ hat die Lösung folgende Form:

$$\Psi_1 = e^{ikz} + Ae^{-ikz} \quad (3.9)$$

$$\Psi_2 = Be^{-\kappa z} + Ce^{\kappa z} \quad (3.10)$$

$$\Psi_3 = De^{ikz} \quad (3.11)$$

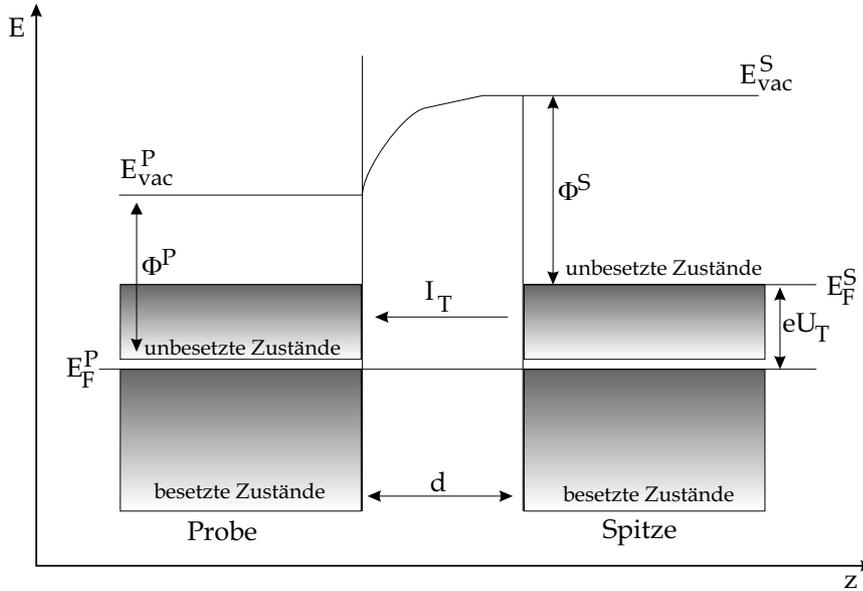


Abb. 3.14: Energieschema für das Tunneln aus der Spitze in die Probenoberfläche (E_F^S ist die Fermienergie an der Spitze; E_F^P ist die Fermienergie der Probe; $\Phi^{S,P}$ sind jeweils die Austrittsarbeiten der Spitze (S) bzw. der Probe (P); U_T ist die von außen angelegte Spannung (bias); I_T ist der Tunnelstrom; d der Abstand zwischen Spitze und Probe; e die Elementarladung).

mit $k^2 = 2mE/\hbar^2$ und $\kappa^2 = 2m(V_0 - E)/\hbar^2$. Sie besitzt außerhalb der Barriere ein oszillatorisches Verhalten entsprechend einem einfallenden, reflektierten und transmittierten Wellenteil. Innerhalb der Barriere zeigt die Wellenfunktion ein exponentielles Verhalten. Die Forderung nach einer über den ganzen Bereich stetigen und gleichzeitig stetig differenzierbaren Gesamtwellenfunktion $\Psi(z)$ führt zu Anschlussbedingungen an den Stellen mit einem endlichen Potentialsprung ($z = 0, z = d$). Diese liefern den noch nicht bestimmten Zusammenhang zwischen den Konstanten A, B, C und D . Als Transmissionskoeffizient T wird nun das Verhältnis von transmittierender Stromdichte j_t zu einfallender Stromdichte j_e bezeichnet. Berechnet man die Stromdichte für den einfallenden Wellenteil $\Psi_1 = e^{ikz}$ und den transmittierten $\Psi_3 = De^{ikz}$, so ergibt sich T zu (WIESENDANGER 1994):

$$T = \frac{j_t}{j_e} = |D|^2 = \frac{1}{1 + (k^2 + \kappa^2)^2 / (4k^2\kappa^2) \sinh^2(\kappa s)} \quad (3.12)$$

Für die üblichen Parameter in der Rastertunnelmikroskopie kann der Grenzfall einer breiten und hohen Barriere $\kappa s \gg 1$ betrachtet werden. Die exakte Lösung 3.12 vereinfacht sich zu:

$$T \approx \frac{16k^2\kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)^2} \cdot \exp(-2\kappa s) \quad (3.13)$$

In dieser Näherung zeigt sich die exponentielle Abhängigkeit des Transmissionskoeffizienten (und damit des Tunnelstroms) von der Barrierenhöhe s sowie von der Wurzel einer effektiven Barrierenhöhe, die in diesem Modell durch $\sqrt{\Phi_{\text{eff}}} = \sqrt{V_0 - E}$ gegeben ist. Dieses Ergebnis korrespondiert auch sehr gut mit Gleichung 3.7. Mit realistischen Werten für die Rastertunnelmikroskopie von Φ_{eff} und $s \approx 1\text{Å}$ ergibt sich eine Änderung von T um etwa eine Größenordnung bei einer Variation von $\Delta s \approx 1\text{Å}$. Schon diese einfache Betrachtungsweise erklärt die hohe Empfindlichkeit des Rastertunnelmikroskops auf vertikale Abstandsänderungen am Tunnelkontakt.

3.2.2.3 Auswertung der STM- und AFM-Bilder

Die hier vorgestellten STM- und AFM-Rohdaten (SrTiO₃(100)- und (110)-Oberflächen aus (BEUERMANN 2005)) wurden mit Hilfe des Programms *SPIP* (*Scanning Probe Image Processor*) bearbeitet und in Bilder umgewandelt. Anschließend wurde eine statistische Auswertung der auf den Oberflächen befindlichen Stufen durchgeführt. Dafür wurden die Stufen auf den Bildern einzeln vermessen. Abb. 3.15 zeigt beispielhaft eine solche Auswertung der AFM- und STM-Bilder. Es wurden dafür auf jedem Bild die Stufen durchnummeriert und mehrere Vermessungen pro Stufe durchgeführt. Diese wurden dann tabellarisch erfasst und der mittlere Stufenabstand wie folgt ermittelt:

$$D = \frac{\sum d^{(2)}}{N^{(D)}} \quad (3.14)$$

$$d = \frac{\sum D}{N^{(d)}} \quad (3.15)$$

Wobei D den Mittelwert der gemessenen Stufenhöhen pro Stufe, d den Mittelwert der gemessenen Stufenhöhen pro Bild, $N^{(d)}$ der Anzahl der ausgewerteten Stufen pro Bild und $N^{(D)}$ der Anzahl der ausgewerteten Einzelmessungen pro Stufe entspricht. Darüberhinaus wurde pro Stufe sowie auch pro ausgewertetem Bild die Standardabweichung vom ermittelten Mittelwert berechnet. Tab. 3.2 zeigt beispielhaft eine solche Auswertungstabelle.

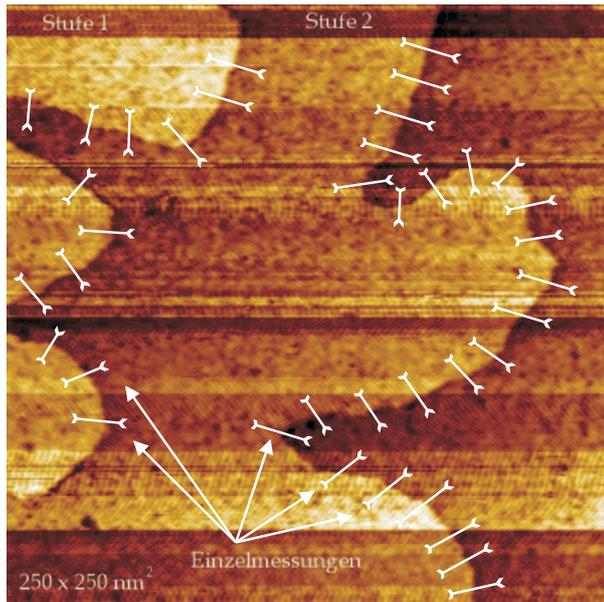


Abb. 3.15: Beispiel einer Auswertung der AFM- und STM-Bilder (aus BEUERMANN (2005)).

Tab. 3.2: Beispieltabelle einer Stufenhöhenauswertung (s = Standardabweichung; $N^{(1)}$ = Anzahl der ausgewerteten Stufen; $N^{(2)}$ = Anzahl der ausgewerteten Einzelmessungen).

| Temperatur[K] | Heizdauer [h] | Stufe [\AA] | s [\AA] | $N^{(1)}$ | $N^{(2)}$ |
|---------------|---------------|------------------------|----------------------|-----------|-----------|
| 1173 | 5 | 4,0 | 0,3 | 3 | 66 |
| | 24 | 4,0 | 0,4 | 5 | 71 |
| 1573 | 5 | 4,0 | 0,2 | 2 | 38 |
| | 10 | 4,0 | 0,3 | 4 | 72 |
| | 25 | 4,0 | 0,3 | 6 | 153 |
| | 100 | 4,0 | 0,3 | 3 | 88 |

3.3 Probenpräparation

Es wurden ausschließlich kommerzielle, nach dem Verneuil-Verfahren hergestellte Einkristalle der Firma Crystec, Berlin verwendet. Bei diesem Verfahren kommt es aufgrund des hohen Dampfdrucks zum Abdampfen von Strontium von der Oberfläche. Aus diesem Grund wird ein Strontiumüberschuß bei der Herstellung verwendet. Damit wird ein Überschuß an Titan umgangen, welcher aufgrund der nur geringen Löslichkeit von Titan im Kristallgitter zu einer Zweitphasenbildung führen würde. Des weiteren werden die Einkristalle unter leicht reduzierenden Bedingungen hergestellt. Man kann deshalb davon ausgehen, dass bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Kristallen ein leichter Strontiumüberschuß vorliegt und dass die Proben sich in einem reduzierten Zustand befinden². Es wurden Einkristallplättchen mit den Abmessungen $5 \times 5 \times 0,5 \text{ mm}^3$ für die Experimente unter oxidierenden Bedingungen sowie die STM-, STS- und AFM-Aufnahmen und $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ unter reduzierenden Bedingungen verwendet. Als Lanthan-Dotierungen wurden 0,1 At.% und 5 At.%³ gewählt, ausserdem wurden auch undotierte Kristalle untersucht. Es wurden Kristalle mit den drei stabilen Oberflächenorientierungen (100), (110) und (111) verwendet.

Experimente unter oxidierenden Bedingungen

Die Probenpräparation wurde ex situ in einem Al_2O_3 -Rohröfen in einem Strom wasserfreier, synthetischer Luft (20 % O_2 , 80 % N_2 , Druck = 1 bar) durchgeführt. Zur Untersuchung mittels MIES, UPS, AFM, STM und STS sowie AES wurden die Kristalle ins UHV eingeführt und zur Entfernung von Oberflächenverschmutzungen 10 Minuten auf $750 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt.

Experimente unter reduzierenden Bedingungen

Die Einkristalle wurden in einer Ultrahochvakuumanlage (UHV, mit einem Basisdruck $p < 10^{-10}$ mbar) geheizt und in situ spektroskopisch bzw. mikroskopisch untersucht. Die Temperatur wurde dabei jeweils durch ein kommerzielles Pyrometer (Impac IGA 120) kontrolliert. Um die gelieferten, unbehandelten Einkristalle vorab mit oberflächensensitiven Messmethoden (MIES, UPS, AFM, STM) untersuchen zu können, mussten Oberflächenkontaminationen entfernt werden.

² Persönliche Mitteilung der Firma Crystec, Berlin.

³ Die Konzentrationen beziehen sich auf den vom Lanthan besetzten Strontiumplatz. Bezogen auf den Gesamtkristall sind die Konzentrationen 0,02 und 1 At.%.

Dafür wurden die Einkristalle zur Reinigung für bis zu 20 Stunden bei 750 °C im UHV getempert. Die Sauberkeit der Oberflächen wurde anschließend mittels MIES und XPS überprüft.

4. Ergebnisse

In diesem Kapitel werden spektroskopische Untersuchungen mittels MIES, UPS, XPS sowie AES und mikroskopische Untersuchungen mittels Auflichtmikroskopie, STM sowie AFM der unter reduzierenden wie auch unter oxidierenden Bedingungen geglühten SrTiO_3 -Oberflächen vorgestellt. Die hier gezeigten STM- und AFM-Bilder der (100)- und (110)-Oberflächen wurden aus (BEUERMANN 2005) übernommen, die Auswertung der Bilder (siehe Kap. 3.2.2.3) wurden von mir ausgeführt.

4.1 $\text{SrTiO}_3(100)$

Strontiumtitanatkristalle mit einer (100)-Oberflächenorientierung bestehen aus alternierenden SrO- und TiO_2 -Lagen. Die Oberfläche ist unpolar und kann prinzipiell SrO- oder TiO_2 -terminiert sein. Abb. 4.1 stellt die beiden möglichen SrTiO_3 -(100)-Oberflächen dar.

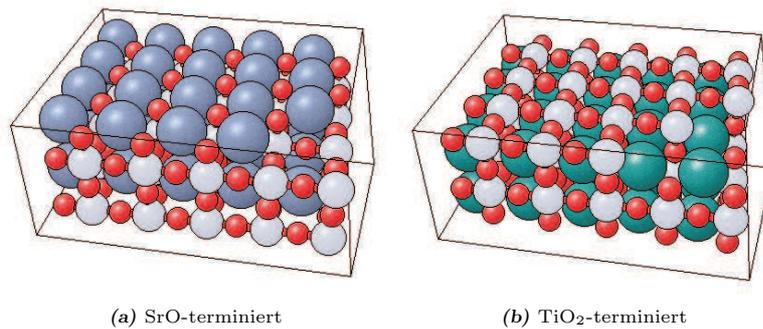


Abb. 4.1: Darstellung der $\text{SrTiO}_3(100)$ Oberflächen (bei (a) Sr: dunkelblaue Kugeln, Ti: hellblaue Kugeln, O: rote Kugeln; bei (b) Sr: grüne Kugeln, Ti: hellblaue Kugeln, O: rote Kugeln (Quelle: K. Hermann, BALSAC picture gallery, <http://www.fhi-berlin.mpg.de>)).

4.1.1 Niedrig- und undotiertes SrTiO₃

4.1.1.1 Oxidierende Bedingungen

Hochtemperaturbehandlung von SrTiO₃(100) unter oxidierenden Bedingungen führt zur Ausbildung von Zweitphasen auf der Oberfläche (SZOT & SPEIER 1999, SZOT et al. 2000). Schon nach kurzem Heizen ist die gesamte Oberfläche von Inseln bedeckt. Abb. 4.2 zeigt ein Auflichtmikroskopiebild einer SrTiO₃(100)-Probe, die in synthetischer Luft geglüht wurde. Es sind neben der großen dreieckigen Insel kleinere leistenförmige Inseln auf der Oberfläche zu sehen, die sich im 45°-Winkel zu den Probenkanten ausbilden. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente zeigten zusätzlich, dass länger andauerndes Heizen zu einer Agglomeration der Inseln bevorzugt an Stufenkanten führt. Abb. 4.3 zeigt AFM-Bilder einer SrTiO₃(100) Oberfläche, die in einer Atmosphäre aus synthetischer Luft bei Normaldruck für unterschiedlich lange Zeitperioden bei 1300 °C geglüht wurde. Die drei Bilder zeigen einen vergleichbaren Ausschnitt von 1000 × 1000 nm² Größe. Während in Abb. 4.3 (a) nach zweistündigem Glühen eine sehr große Anzahl kleiner Inseln auf der gesamten Oberfläche zu sehen ist, zeigt Abb. 4.3 (b) nach fünfstündigem Heizen deutlich weniger Inseln, die nun aber bevorzugt an Stufenkanten zu finden sind und einen Volumenzuwachs aufweisen. Nach über 40-tägigem Glühen finden sich nur noch vereinzelte, sehr große Inseln an Stufenkanten wie in Abb. 4.3 (c) zu sehen. Es ist neben der beobachteten Inselbildung auch eine Aufrauung und Facettierung der gesam-

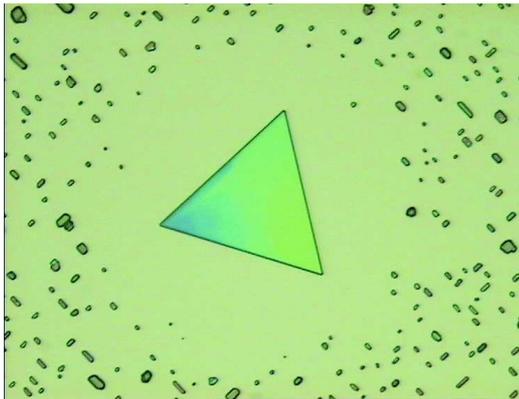


Abb. 4.2: Auflichtmikroskopiebild einer SrTiO₃(100)-Oberfläche, die unter oxidierenden Bedingungen geglüht wurde.

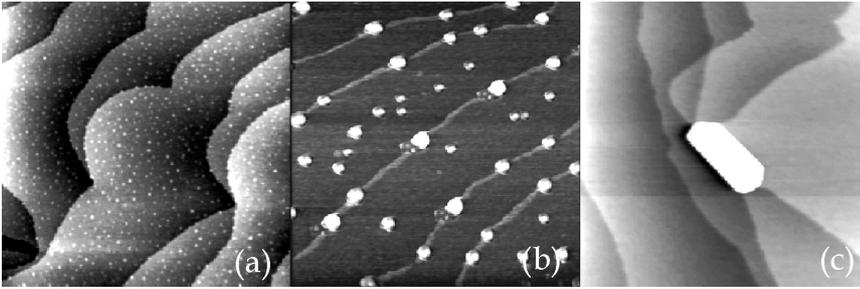


Abb. 4.3: AFM-Bilder einer 5 At.% La-dotierten $\text{SrTiO}_3(100)$ -Oberfläche nach (a) 2 Stunden, (b) 5 Stunden und (c) 40,5 Tagen bei $1300\text{ }^\circ\text{C}$ in synthetischer Luft ($1000 \times 1000\text{ nm}^2$) (aus BEUERMANN (2005)).

ten Oberfläche zu finden, eine Vielzahl von Stufen und Kanten zeigten sich auf allen untersuchten Proben. Eine detaillierte Auswertung der AFM- und STM-Bilder ist in Tab. 4.1 dargestellt. Es wurden dazu verschiedene AFM-Bilder einer SrTiO_3 -Probe nach unterschiedlich langen Glühexperimenten verwendet und die darauf zu findenden Stufen mittels der Software „*SPIP - Scanning Probe Imaging Processor*“ von *Image Metrology A/S* vermessen. Anzahl der ausgewerteten Stufen ($N^{(1)}$) sowie die Anzahl an Messungen ($N^{(2)}$), Stufenhöhe und statistische Verteilung werden aufgelistet. Es zeigt sich, dass je nach Heizdauer charakteristische Stufen auf der Oberfläche gebildet werden, die jeweils ein n-faches

Tab. 4.1: Stufenhöhenauswertung (siehe Kap. 3.2.2.3) verschiedener AFM-Bilder von 5 At.% La-dotierten $\text{SrTiO}_3(100)$ -Oberflächen geheizt unter oxidierenden Bedingungen (s = Standardabweichung; $N^{(1)}$ = Anzahl der ausgewerteten Stufen; $N^{(2)}$ = Anzahl der ausgewerteten Einzelmessungen).

| Temperatur[K] | Heizdauer [h] | Stufe [\AA] | s [\AA] | $N^{(1)}$ | $N^{(2)}$ |
|---------------|---------------|------------------------|----------------------|-----------|-----------|
| 1573 | 1 | 4,0 | 0,2 | 3 | 35 |
| 1573 | 2 | 3,9 | 0,2 | 23 | 339 |
| | | 7,9 | 0,2 | 2 | 8 |
| 1573 | 25 | 3,7 | 0,4 | 31 | 293 |
| | | 8,3 | 0,5 | 3 | 20 |
| | | 12,2 | 0,9 | 2 | 14 |
| | | 16,1 | 0,8 | 1 | 7 |
| | | 19,6 | 1,2 | 1 | 8 |

Tab. 4.2: Vergleich der Gitterkonstanten von $n\text{SrTiO}_3$ und RP-Phasen ($\text{SrO}+n\text{SrTiO}_3$) (wo bei n = Anzahl der SrTiO_3 -Stufen und d = Gitterkonstante).

| SrTiO_3 | n | $n \cdot d$ [Å] | RP-Phasen | n | d [Å] |
|------------------|-----|-----------------|---------------------------------------|-----|---------|
| | 1 | 3,91 | Sr_2TiO_4 | 1 | 12,48 |
| | 2 | 7,81 | $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_5$ | 2 | 20,38 |
| | 3 | 11,72 | $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ | 3 | 28,10 |
| | 4 | 15,62 | $\text{Sr}_5\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ | 4 | 35,40 |
| | 5 | 19,53 | $\text{Sr}_6\text{Ti}_5\text{O}_{16}$ | 5 | 43,16 |

Vielfaches (mit $n = 1 \dots 5$) der Gitterkonstanten von reinem Strontiumtitanat (3,905 Å) sind (siehe Tab.4.1). Es werden keine Stufen mit $n = 0,5, 1,5 \dots$ auf der Oberfläche gefunden. Daraus lässt sich schließen, dass nur eine der beiden möglichen Oberflächenterminierungen (SrO oder TiO_2) stabil ist. Das unterstützt die Aussagen von VAN DER HEIDE et al. (2000), dass unter den hier gewählten Versuchsparametern die TiO_2 -Terminierung energetisch bevorzugt ist. Die Stufenhöhen von 12 oder 20 Å können auch den RP-Phasen¹ Sr_2TiO_4 und $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_5$ zugeordnet werden (siehe Tab.4.2). Es sollten sich dann jedoch auch Stufen von 6 oder 10 Å auf der Oberfläche finden lassen, die Sr_2TiO_4 bzw. $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_5$ entsprechen würden, oder RP-Phasen mit größeren Gitterkonstanten. Da aber nur Stufen zu finden sind, die ganzzahligen Vielfachen der SrTiO_3 -Einheitszelle entsprechen, spricht das gegen die Bildung von RP-Phasen. Eigene AES-Analysen (hier nicht vorgestellt) bestätigen Beobachtungen von SZOT & SPEIER (1999) und SZOT et al. (2000), dass die Inseln unter diesen Präparationsbedingungen vollständig aus SrO bestehen. Nach langen Heizperioden finden sich Inseln mit typischen Inselhöhen von bis zu 100 nm auf der Oberfläche.

Die chemische Zusammensetzung der Oberflächenbereiche zwischen den Inseln wurde ebenfalls mittels AES untersucht. Es wurden von der Probenoberfläche AES Spektren aufgenommen und die relativen Intensitäten aufgeschrieben, anschließend wurde die Oberfläche gesputtert und wiederum ein AES-Spektrum aufgenommen und die Intensitäten der einzelnen Elemente vermerkt. Abschließend wurden die ermittelten Werte mit den relativen Sensitivitäten verrechnet und in einem Diagramm aufgetragen. Das daraus resultierende Tiefenprofil ist in Abb. 4.4) dargestellt. Es zeigt, dass sich im oberflächennahen Bereich

¹ Ruddlesden-Popper-(RP-) Phasen besitzen zusätzliche SrO -Lagen, die in das SrTiO_3 -Gitter eingeschoben werden. Allgemein habe sie die Form: $\text{SrO}+n \text{SrTiO}_3$ mit $n = 1 \dots 5$ (RUDDLESSEN & POPPER 1958, RUDDLESSEN & POPPER 1957)

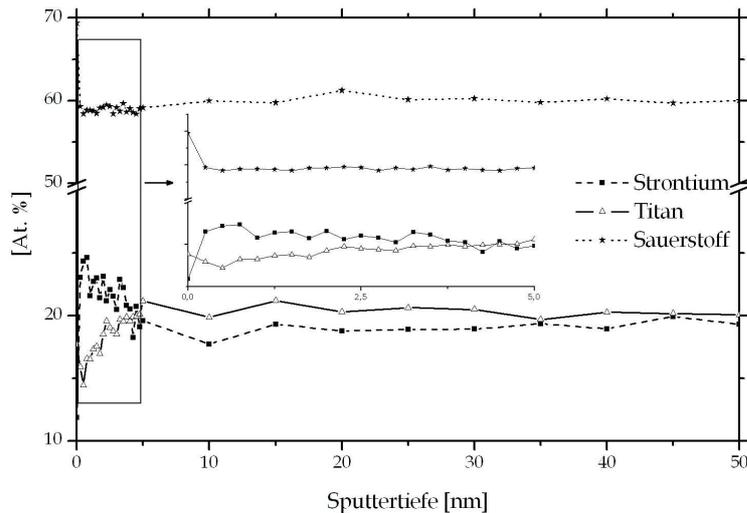


Abb. 4.4: AES-Tiefenprofil einer 0,1 At.% La-dotierten SrTiO_3 -Probe nach 40,5 Tagen Glühung bei $1300\text{ }^\circ\text{C}$ in synthetischer Luft.

(ungefähr 0 bis 10 nm Tiefe) Sr anreicht und eine Verarmung an Ti festzustellen ist. Der Gehalt an O bleibt weitgehend unverändert, lediglich direkt an der Oberfläche ist eine starke Anreicherung festzustellen, die auf Oberflächenverschmutzungen zurückzuführen ist.

4.1.1.2 Reduzierende Bedingungen

Bei den Einkristallen, die unter reduzierenden Bedingungen gegläht wurden, konnte ebenfalls die Bildung von Inseln auf der Oberfläche beobachtet werden. Dabei sind die Inselgrößen weniger einheitlich als unter oxidierenden Bedingungen. Es finden sich nach 5 Stunden bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ Inseln mit Durchmessern von 10 bis 70 nm und Höhen von 0,5 bis 3 nm auf der gesamten Oberfläche. Vergleichbar mit den Beobachtungen unter oxidierenden Bedingungen kommt es auch hier zu einer Agglomeration der Inseln mit fortschreitender Heizdauer. Abb. 4.5 zeigt AFM-Bilder gleicher Größe einer niedrig dotierten $\text{SrTiO}_3(100)$ -Probe nach verschiedenen Präparationsdauern bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Ebenso wie bei den Kristallen, die unter oxidierenden Bedingungen getempert wurden, verändern sich die Stu-

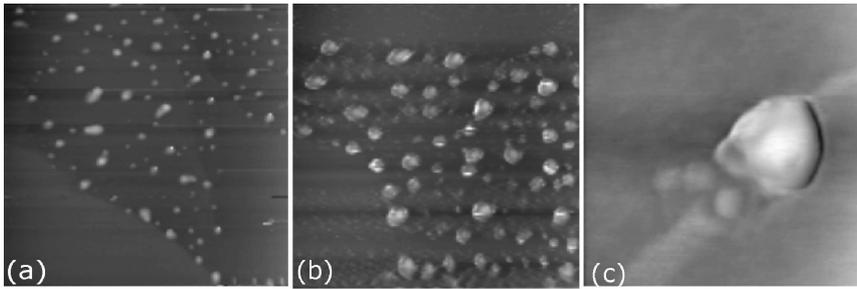


Abb. 4.5: AFM-Bilder von 0,1 At.% La-dotiertem $\text{SrTiO}_3(100)$ nach (a) 5 h, (b) 15 h und (c) 50 h bei 1000°C im UHV ($1000\text{-}1000\text{ nm}^2$) (übernommen aus: BEUERMANN (2005)).

fenhöhen nicht entscheidend auch nach längeren Präparationsdauern. Tab. 4.3 zeigt die Stufen-Auswertung verschiedener STM- und AFM-Bilder unterschiedlicher Proben, die im UHV präpariert wurden. Selbst nach längeren Heizperioden sind im Wesentlichen keine großen Abweichungen der Gitterkonstanten von reinem ungeheiztem Strontiumtitanat zu finden. Abb. 4.6 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen mittels AES. Gezeigt werden SEM-Bilder in verschiedenen Auflösungen von 0,1 At.% La-dotiertem $\text{SrTiO}_3(100)$ nach Glühung im UHV für 32 Stunden (Abb. 4.6 (a) und (b)). Neben den Inseln in Abb. 4.6 (b) sind auch hier die schon unter oxidierenden Bedingungen gefundenen Verarmungszonen um die Inseln gut zu erkennen. Eine AES-Analyse der Insel, wie in Abb. 4.6 (c) zu sehen, zeigt aber, dass diese nicht wie unter oxidierenden Bedingungen aus Sr und O besteht, sondern vielmehr aus Ti und O, wobei der Anteil an Ti rund

Tab. 4.3: Stufenhöhenauswertung (siehe Kap. 3.2.2.3) verschiedener STM- und AFM-Bilder von niedrig- oder undotierten SrTiO_3 -Proben geheizt unter reduzierenden Bedingungen (s = Standardabweichung; $N^{(1)}$ = Anzahl der ausgewerteten Stufen; $N^{(2)}$ = Anzahl der ausgewerteten Einzelmessungen).

| Temperatur[K] | Heizdauer [h] | Stufe [\AA] | s [\AA] | $N^{(1)}$ | $N^{(2)}$ |
|---------------|---------------|------------------------|----------------------|-----------|-----------|
| 1173 | 3 | 4,0 | 0,3 | 6 | 290 |
| 1173 | 10 | 4,0 | 0,3 | 10 | 210 |
| 1173 | 20 | 5,3 | 1,0 | 16 | 178 |
| 1173 | 10 | 4,2 | 0,9 | 7 | 37 |
| 1173 | 20 | 3,9 | 0,8 | 11 | 63 |

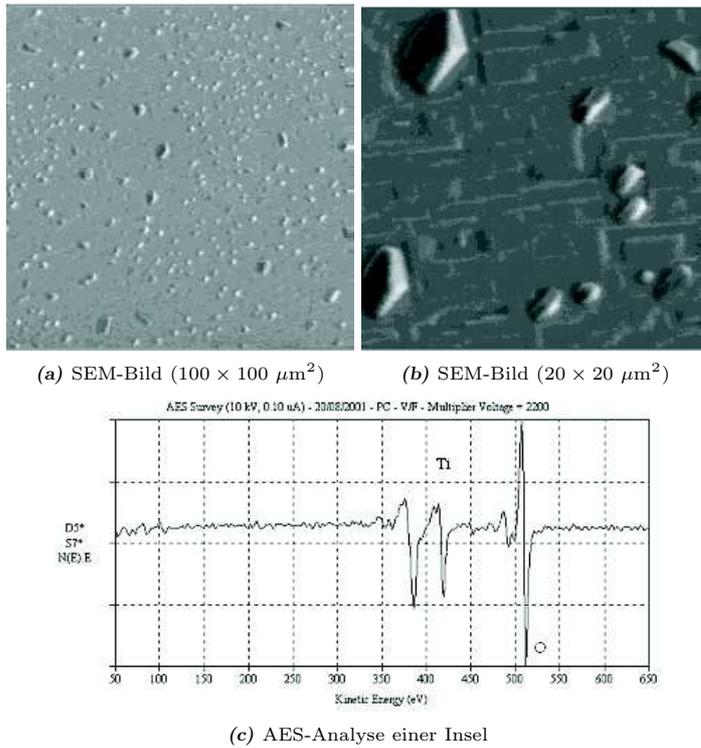
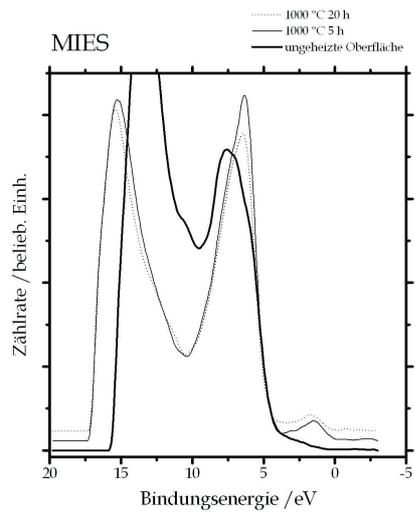


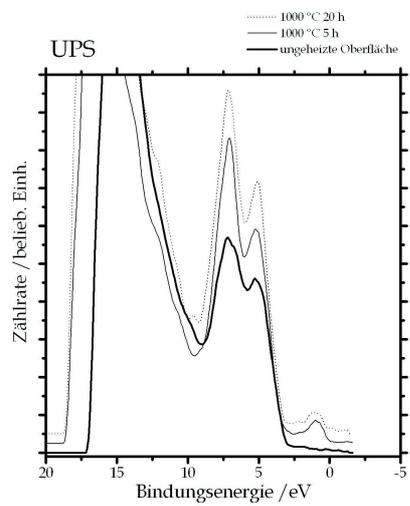
Abb. 4.6: 0.1 At.% La-dotierte $\text{SrTiO}_3(100)$ -Oberfläche nach 32 Stunden Glühung bei $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ im UHV.

41 % und der von O rund 59 % beträgt. Die Stöchiometrie der Inseln ergibt sich damit zu Ti_2O_3 . In dieser Zusammensetzung aber liegt das Titan nicht als Ti^{4+} vor, sondern vielmehr als Ti^{3+} mit zusätzlichen Elektronen im Leitungsband vor. Die Beiträge bei 80 – 100 eV, die im Spektrum zu sehen sind, können Strontium zugeordnet werden und erklären sich damit, dass der Durchmesser des Elektronenstrahls größer ist als der der Inseln, weshalb bei der Analyse auch Bereiche der umgebenden SrTiO_3 -Oberfläche mit analysiert werden.

Abb. 4.7 zeigt MIES- (a) und UPS- (b) Spektren einer $\text{SrTiO}_3(100)$ -Oberfläche nach Heizen bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ im UHV für unterschiedliche Glühdauern. Es finden sich deutliche Beiträge in der Bandlücke bei rund 1,7 eV Bindungsenergie. Diese lassen darauf schließen, dass unter reduzierenden Bedingungen Sauer-



(a) MIES



(b) UPS

Abb. 4.7: Spektroskopische Untersuchung einer niedrig dotierten SrTiO₃(100)-Oberfläche nach Glühung bei 1000 °C im UHV.

stofflerstellen im Kristall produziert werden. Bei ihrer Bildung verbleiben die überschüssigen Elektronen im Kristall und werden an das Titan-Leitungsband übertragen, was die Aussagen der AES-Analysen unterstützt, dass es sich bei den gefundenen Inseln um Ti_2O_3 handeln könnte. Die Absenkung der Austrittsarbeit lässt sich möglicherweise auf die freien Elektronen im Titanleitungsband zurückführen. Abgesehen von diesen Beiträgen hat sich die Struktur der Spektren sowohl bei MIES als auch bei UPS nicht wesentlich geändert. Die Zusammensetzung der Oberfläche scheint sich also neben der Ausbildung der Inseln nicht geändert zu haben.

Zusätzliche AES-Tiefenprofile in inselreifen Bereichen der Oberfläche zeigen, dass wiederum nur im oberflächennahen Bereich (0 - 10 nm) eine veränderte Stöchiometrie zu finden ist. Abb. 4.8 zeigt, dass an der Oberfläche eine leichte Anreicherung an Titan und gleichzeitig eine leichte Verarmung an Strontium festzustellen ist. Auch hier hat sich der Gehalt an Sauerstoff im Kristall kaum verändert.

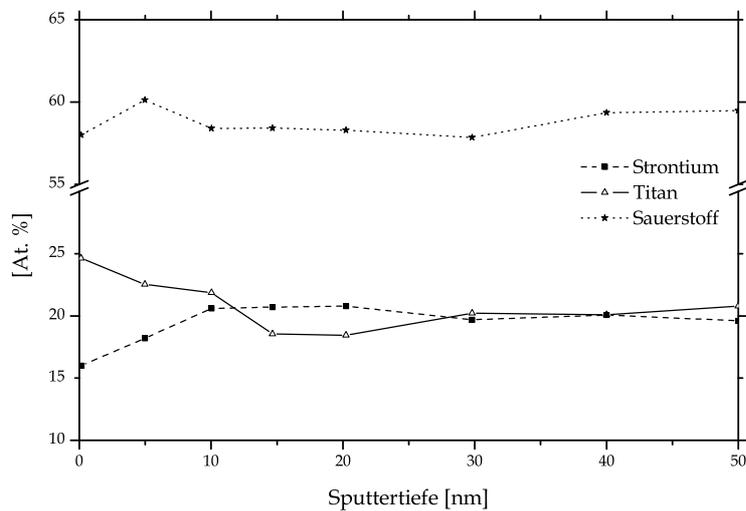


Abb. 4.8: AES-Tiefenprofil einer 0,1 At.% La-dotierten SrTiO_3 -Probe nach Glühung für 25 h bei 1000 °C im UHV.

4.1.2 5 At.% Lanthan-dotiertes SrTiO_3

4.1.2.1 Oxidierende Bedingungen

Auch bei den hochdotierten $\text{SrTiO}_3(100)$ -Kristallen zeigt sich, dass schon nach kurzem Glühen in synthetischer Luft die Bildung von Zweitphasen einsetzt. Jedoch werden nicht nur vereinzelte große Inseln auf der Oberfläche gefunden, sondern es bildet sich eine wesentlich größere Anzahl und Dichte an Zweitphasen auf der Oberfläche aus. Abb. 4.9 zeigt Auflichtmikroskopiebilder einer hochdotierten $\text{SrTiO}_3(100)$ -Probe nach verschiedenen Glühexperimenten bei $1300\text{ }^\circ\text{C}$ unter oxidierenden Bedingungen. Bei 1, 2 und 4 h wurden je 2 typische Bildausschnitte für Bereiche mit kleinen dreieckigen und leistenförmigen Inseln ausgewählt. Bereits nach 1 h finden sich auf der Oberfläche xenomorphe Kristallite mit Kantenlängen von ca. $0,5\text{ }\mu\text{m}$ und Höhen von etwa 50 nm. Diese wachsen mit zunehmender

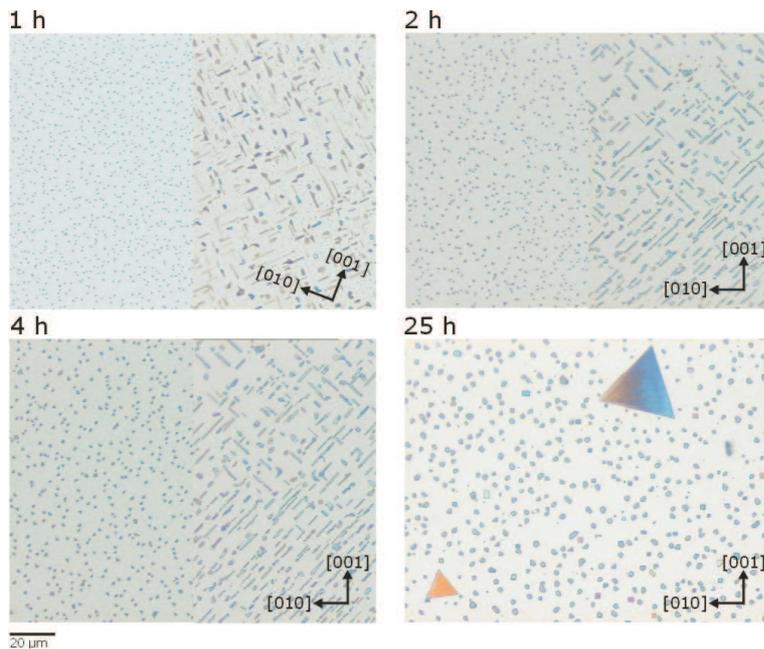


Abb. 4.9: Auflichtmikroskopie von 5 At.% La-dotiertem $\text{SrTiO}_3(100)$ nach 1, 2, 4 sowie 25 h Glühung bei $1300\text{ }^\circ\text{C}$ in synthetischer Luft. Bei 1, 2 und 4 h wurden je 2 typische Bildausschnitte für Bereiche mit kleinen dreieckigen und leistenförmigen Inseln ausgewählt. Die Lage der [010]- bzw. [001]-Achsen des unterliegenden kubischen SrTiO_3 -Kristallgitters ist eingezeichnet.

Glühdauer epitaktisch weiter und nach 2 h sind bereits deutlich große Inseln mit dreieckiger Form zu finden. Die Orientierung der Inseln im Winkel von 45° zu den [010]- bzw. [001]-Achsen des unterliegenden kubischen SrTiO_3 -Gitters ist gut zu erkennen. Die Kristallite sind hier bereits zu groß für AFM- oder STM-Messungen. Verunreinigungen oder Beschädigungen der Oberfläche dienen als Keime für das Wachstum bis zu $100\ \mu\text{m}$ langer, idiomorpher oder leistenförmiger Kristalle bzw. wie im Bild nach 25 h zu erkennen, in Form gleichseitiger Dreiecke. Große Kristalle wachsen hierbei auf Kosten von kleineren und sind immer von einem Bereich ohne Sekundärphasen umgeben. Nach 25 h sind die leistenförmigen Kristalle im Mittel $3,5\ \mu\text{m}$ lang und $0,3\ \mu\text{m}$ hoch. Das Kristallwachstum scheint jetzt weitgehend abgeschlossen zu sein, denn nach 40 Tagen Glühdauer sind keine großen Veränderungen zum Zustand nach 25 Stunden zu erkennen. Zusätzlich ist nach längerem Heizen auch ein Materialverlust auf der Oberfläche zu beobachten. Abb. 4.10 zeigt AFM-Aufnahmen einer 5 At.% La-dotierten $\text{SrTiO}_3(100)$ -Oberfläche nach Glühung für 25 h bei 1300°C in oxidierender Atmosphäre. Neben den Stufen, die sich dabei auf der gesamten Oberfläche finden, sind auch Löcher zu beobachten. Es finden sich auch bei diesen Proben zahlreiche Stufen und Kanten in den Bereichen zwischen den Inseln. Eine detaillierte Auswertung der AFM-Aufnahmen wie in Tab. 4.4 zeigt, dass ein Stufenhöhen mit ganzzahligem Vielfachen ($n = 1 \dots 5$) der Gitterkonstanten von reinem Strontiumtitanat ($3,905\ \text{\AA}$) zu finden ist. Es werden auch bei diesen Proben keine Stufen mit $n = 0,5, 1,5 \dots$ auf der Oberfläche gefunden. Das bestätigt die Vermutung, dass auch bei den hochdotierten Proben nur eine der beiden möglichen Oberflächenterminierungen stabil ist. Es finden sich auch hier keine sicheren Hinweise darauf, dass es zur Bildung von Ruddlesden-Popper-Phasen kommt.

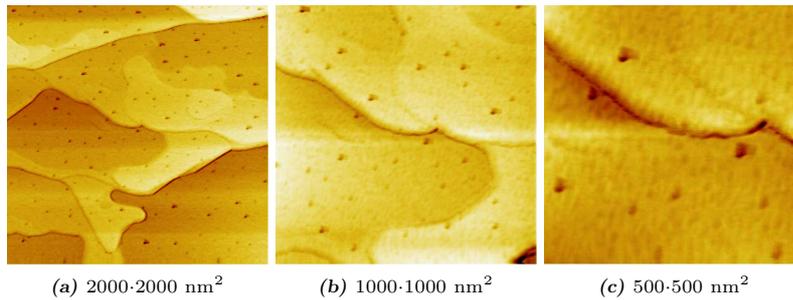


Abb. 4.10: AFM-Bilder einer 5 At.% La-dotierten $\text{SrTiO}_3(100)$ -Probe nach Glühung für 25 h bei 1300°C in oxidierender Atmosphäre (aus BEUERMANN (2005)).

Tab. 4.4: Stufenhöhenauswertung (siehe Kap. 3.2.2.3) verschiedener AFM-Bilder von 5 At.% La-dotierten $\text{SrTiO}_3(100)$ -Proben geheizt unter oxidierenden Bedingungen (s = Standardabweichung; $N^{(1)}$ = Anzahl der ausgewerteten Stufen; $N^{(2)}$ = Anzahl der ausgewerteten Einzelmessungen).

| Temperatur[K] | Heizdauer | Stufe [\AA] | s [\AA] | $N^{(1)}$ | $N^{(2)}$ |
|---------------|-----------|------------------------|----------------------|-----------|-----------|
| 1573 | 1 h | 3,9 | 0,2 | 5 | 62 |
| 1573 | 5 h | 3,9 | 0,4 | 12 | 129 |
| | | 8,0 | 0,3 | 1 | 6 |
| 1573 | 25 h | 3,9 | 0,4 | 28 | 301 |
| | | 7,8 | 0,5 | 2 | 12 |
| | | 11,8 | 0,7 | 2 | 9 |
| | | 16,0 | 0,9 | 2 | 7 |
| | | 19,8 | 1,4 | 1 | 3 |
| 1573 | 40,5 d | 3,7 | 0,4 | 18 | 141 |
| | | 6,8 | 0,9 | 7 | 40 |
| | | 14,4 | 1,9 | 2 | 6 |
| | | 19,0 | 0,2 | 1 | 3 |

Die chemische Zusammensetzung der Inseln wurde mittels AES bestimmt (hier nicht gezeigt). Wiederum wurden Sr und O in den Inseln mit einer typischen Stöchiometrie von SrO gefunden. Um Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung im Kristall und im oberflächennahen Bereich feststellen zu können, wurden Tiefenprofile mittels AES aufgenommen. Abb. 4.11 zeigt das AES-Tiefenprofil einer hochdotierten SrTiO_3 -Probe nach 25 Stunden Glühung bei 1300 °C. Man findet einen vermehrten Gehalt an O an der Probenoberfläche, was vermutlich auf Oberflächenkontaminationen zurückzuführen ist. In tieferen Schichten ist der Sauerstoffgehalt weitgehend unverändert bei 60 At.%. Der Gehalt an Sr hingegen zeigt im Bereich von 0 bis 10 nm Tiefe eine Anreicherung auf bis zu 24 At.%. In tieferen Bereichen ist aber auch hier der Sr-Gehalt weitgehend konstant bei rund 20 At.%. Der Gehalt an Ti zeigt ein gegenläufiges Verhalten: im oberflächennahen Bereich ist eine Verarmung an Ti um bis zu 5 At.% festzustellen und ebenfalls erst ab 10 nm Tiefe erreicht der Gehalt wieder den Wert von ungeheiztem SrTiO_3 . Diese Ergebnisse finden sich analog bei den niedrig dotierten Proben. Zusätzlich jedoch findet sich bei den hochdotierten Proben auch eine Anreicherung an La zur Oberfläche hin. Man findet hier einen Gehalt

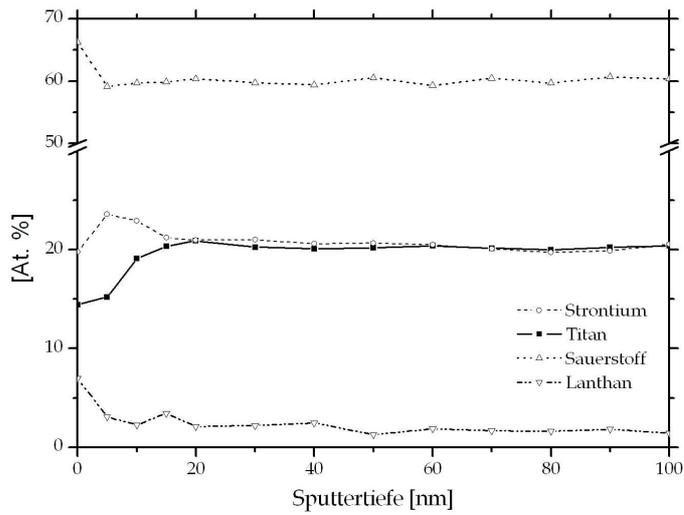


Abb. 4.11: AES-Tiefenprofil einer 5 At.% La-dotierten $\text{SrTiO}_3(100)$ -Probe nach 25 h Glühung bei $1300\text{ }^\circ\text{C}$ unter oxidierenden Bedingungen.

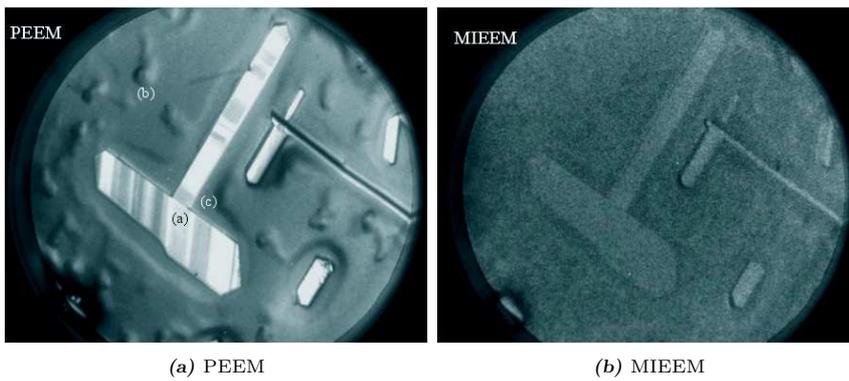


Abb. 4.12: Untersuchung von 5 At.% La-dotiertem $\text{SrTiO}_3(100)$ nach 120 h Glühung bei $1300\text{ }^\circ\text{C}$ in synthetischer Luft ($200 \cdot 200\ \mu\text{m}$, aus WEI et al. (2002)).

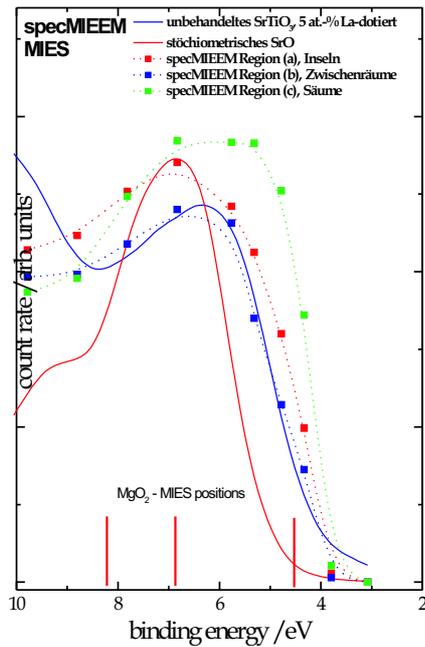


Abb. 4.13: Integrierte Flächen der drei unterscheidbaren Regionen der specMIEEM-Bilder in Abb. 4.14 im Vergleich mit MIES-Spektren von reinem 5 At.-% La-dotiertem $\text{SrTiO}_3(100)$ und stöchiometrischem, polykristallinem SrO (aus WEI et al. (2002)).

an La von bis zu 6 At.% und in einer Tiefe von ca. 20 nm erreicht er wieder seinen stöchiometrischen Wert von 1 At.%. Langandauernde Glühexperimente, bei denen die SrTiO_3 -Kristalle 40,5 d bei $1300\text{ }^\circ\text{C}$ gegläht wurden, haben gezeigt, dass sich dieser Effekt fortsetzt und weiteres La zur Oberfläche segregiert (GÖMANN et al. 2003). Eine Untersuchung der Inseln und der sie umgebenden Bereiche durch WEI et al. (2002) mittels PEEM (Photoelectron Emission Microscopy), MIEEM (Metastable Impact Electron Emission Microscopy) ist in Abb. 4.12 dargestellt. Es sind drei unterschiedliche Bereiche erkennbar. Bei (a) handelt es sich um die bereits beschriebenen SrO -Kristallite. Die ringartigen Strukturen im PEEM-Bild entstehen durch Interferenzen des anregenden UV-Lichts. Bestimmte Bereiche zwischen den Inseln (b) sind nur mit PEEM er-

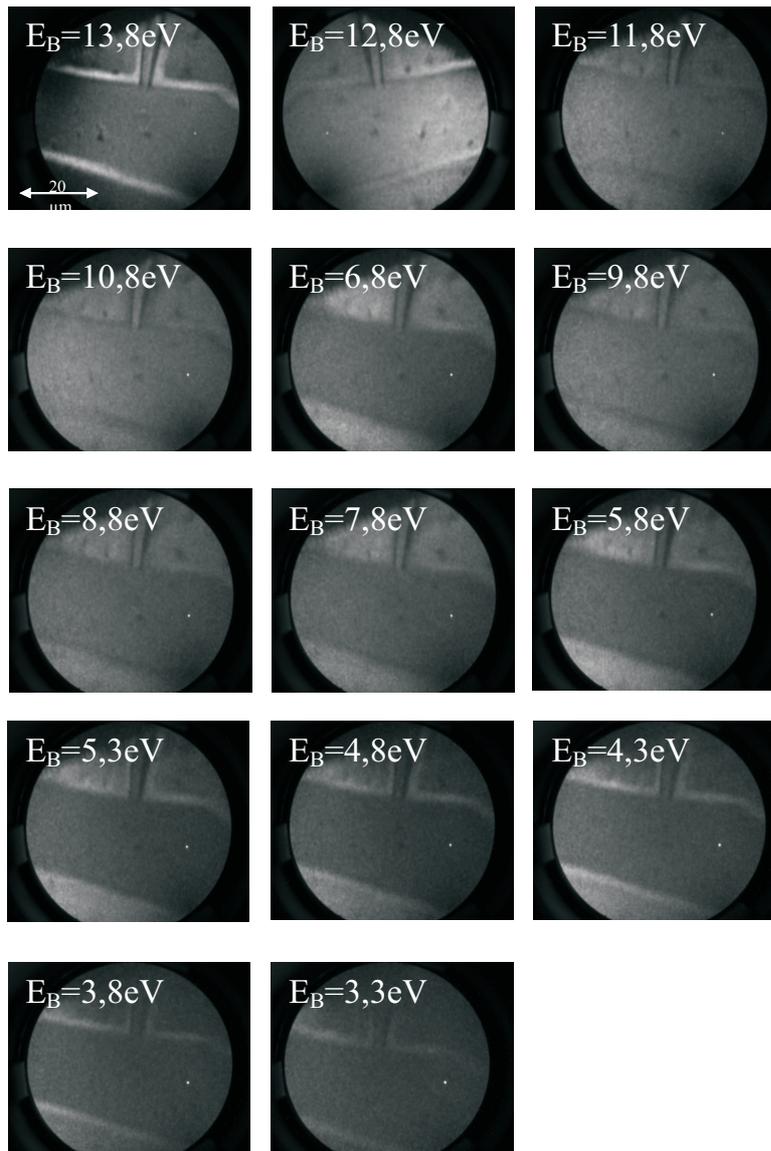


Abb. 4.14: SpecMIEEM-Bilder für verschiedene Bindungsenergien (E_B) von 5 At.% La-dotiertem $\text{SrTiO}_3(100)$ nach 120 h Glühung bei $1300\text{ }^\circ\text{C}$ in Luft (aus WEI et al. (2002)). In der Bildmitte ist eine große Insel zu sehen.

kennbar, das eine höhere Informationstiefe besitzt. Es handelt sich daher wohl um Strukturen unterhalb der Oberfläche. Die Inseln sind von 2 – 4 μm breiten Säumen umgeben (c), die offenbar auf Zonen mit Materialverlust zurückzuführen sind. Es wurden darüber hinaus Analysen im spektroskopischen MIEEM-Modus (specMIEEM) durchgeführt. Hierbei werden Bilder für verschiedene, spezifische Bindungsenergien aufgenommen. Aus den zugehörigen Intensitäten kann dann wiederum ein Spektrum rückgerechnet werden. Abb. 4.14 stellt einen Vergleich eines solchen specMIEEM-Spektrums der verschiedenen Bereiche der Oberfläche mit einem MIES-Spektrum einer 5 At.% La-dotierten SrTiO_3 -Probe dar.

Die Ergebnisse zeigen im Vergleich mit MIES-Spektren von stöchiometrischem SrO (Abb. 4.13), dass die Oberfläche der Inseln zumindest teilweise von einer anderen Spezies bedeckt ist, da das Spektrum deutlich breiter ist als das von SrO (Region (a)). Als wahrscheinlich erscheint die Bildung von Peroxiden auf der Oberfläche, die die beobachtete breite elektronische Struktur erwarten lassen. Darauf deuten „Ab-initio“-Rechnungen für MgO_2 hin (KANTOROVICH et al. 1999). Die die Inseln umgebenden Säume (Region (c)) unterscheiden sich in ihrer elektronischen Struktur ebenfalls deutlich von SrTiO_3 und SrO, gleichen jedoch TiO_2 oder Ti_2O_3 . In diesen Bereichen bleibt daher vermutlich nur TiO_x zurück, da das Sr vollständig bei der Bildung der SrO_x -Inseln verbraucht wird. Diese Ergebnisse unterstützen auch die Vermutungen von SZOT & SPEIER (1999) und SZOT et al. (2000), dass es bei lang andauerndem Heizen zu einer Entmischung der Kristalloberfläche kommt.

4.1.2.2 Reduzierende Bedingungen

Auch für die hochdotierten Proben, die im UHV geätzt wurden, konnte eine Inselbildung gefunden werden. Abb. 4.15 (a) zeigt beispielhaft ein STM-Bild einer SrTiO_3 -Oberfläche nach 72 Stunden bei 1000 °C unter reduzierenden Bedingungen und (b) das zugehörige Linienprofil einer Insel. Die Inseln haben typischerweise einen Durchmesser von 20 nm und eine Höhe von 9 nm. Fortgesetztes Heizen führt nicht zu einer Vergrößerung und einem Zusammenwachsen der Inseln wie bei den schwach dotierten Proben beobachtet, lediglich die Anzahl und Dichte der Inseln auf der Oberfläche nimmt zu. Auf der geätzten Oberfläche finden sich neben den Inseln aber auch Bereiche, die einen Materialverlust aufweisen wie schon unter oxidierenden Bedingungen beobachtet. Die AFM-Bilder in Abb. 4.16 einer für 32 Stunden bei 1000 °C im UHV geätzten Probe zeigen quadratische und rechteckige Löcher auf der gesamten Oberfläche. Diese Löcher haben Durchmesser von bis zu 10 nm. Es wurden zusätzliche Experimente zur

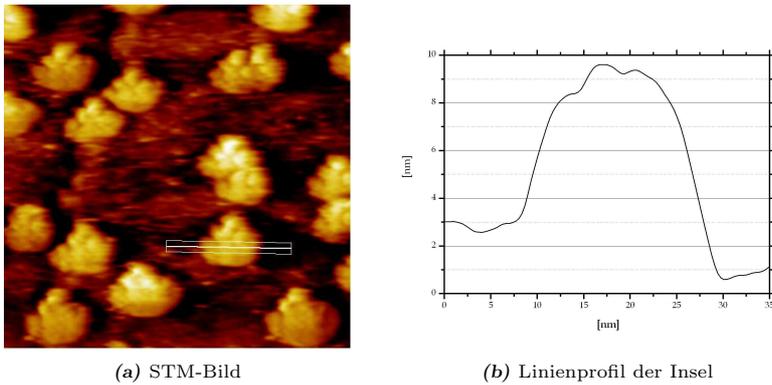


Abb. 4.15: STM-Bild ($100 \cdot 100 \text{ nm}^2$) einer 5 At.% La-dotierten $\text{SrTiO}_3(100)$ -Oberfläche nach Glühung für 72 h bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ im UHV (aus BEUERMANN (2005)).

Untersuchung dieses Materialverlusts durchgeführt. Eine Molybdänplatte mit einem Durchmesser von 1,5 cm wurde während der Heizexperimente in einem Abstand von 3 cm vor der Probe platziert und anschließend mittels AES untersucht. Auf der Molybdänoberfläche konnten lediglich Spuren von Ti nachgewiesen werden, jedoch liegt die Empfindlichkeit von Sr im AES unter der für Titan².

² Die relative Empfindlichkeit bei einer Anregungsenergie von 3 keV liegt für Titan bei 0,45 und für Sr bei 0,025. Damit müsste wenigstens die 20-fache Menge an Sr vorhanden sein, um vom AES detektiert zu werden.

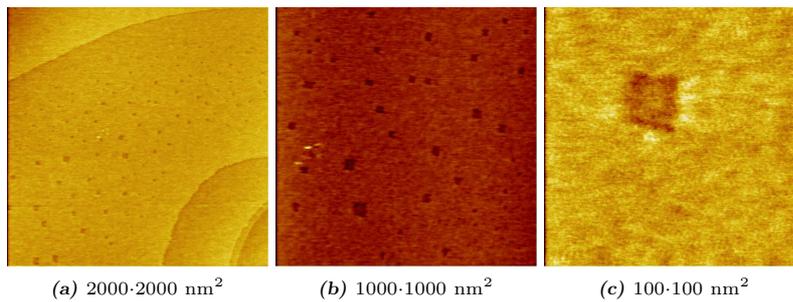


Abb. 4.16: AFM-Bilder einer 5 At.% La-dotierten $\text{SrTiO}_3(100)$ -Oberfläche nach Glühung für 25 h bei $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ im UHV (aus BEUERMANN (2005)).

Tab. 4.5: Stufenhöhenauswertung (siehe Kap. 3.2.2.3) verschiedener AFM-Bilder von 5 At.% La-dotierten SrTiO₃-Proben geheizt unter reduzierenden Bedingungen (s = Standardabweichung; $N^{(1)}$ = Anzahl der ausgewerteten Stufen; $N^{(2)}$ = Anzahl der ausgewerteten Einzelmessungen).

| Temperatur[K] | Heizdauer | Stufe [\AA] | s [\AA] | $N^{(1)}$ | $N^{(2)}$ |
|---------------|-----------|------------------------|----------------------|-----------|-----------|
| 1273 | 4 h | 4,0 | 0,8 | 8 | 196 |
| 1273 | 10 h | 4,3 | 0,9 | 10 | 115 |

Das bedeutet, dass beim Heizen im UHV Ti, möglicherweise auch Sr von der Oberfläche desorbiert. Auch unter reduzierenden Bedingungen finden sich auf der Oberfläche zahlreiche Stufen und Kanten. Eine detaillierte Auswertung der AFM-Bilder zeigt nur Werte, die der Gitterkonstanten von reinem SrTiO₃ ($a = 3,905 \text{ \AA}$) entsprechen (siehe Tab. 4.5).

Die Untersuchung der Oberfläche mittels MIES (a) und UPS (b) ist in Abb. 4.17 zu sehen. Erst bei etwa 200-facher (UPS) bzw. 500-facher (MIES) Vergrößerung sind die schon bei den niedrig dotierten Kristallen beobachteten Beiträge in der Bandlücke zu finden. Wiederum ist anzunehmen, dass diese zusätzlichen Beiträge durch die Bildung von Sauerstoffleerstellen und damit der bertragung zusätzlicher Elektronen in das Titan-Leitungsband verursacht werden. Da diese Beiträge in der Bandlücke jedoch wesentlich geringer sind als bei den niedrig dotierten SrTiO₃(100) Proben, kann man auf deutlich weniger Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche und damit freie Elektronen im Titanleitungsband schließen.

Die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche und des oberflächennahen Bereichs wurde mittels AES analysiert. Abb. 4.18 zeigt das aufgenommene Tiefenprofil. Wiederum ist eine Verarmung an Sr und eine Anreicherung an Ti bis zu einer Tiefe von rund 13 nm sowie ein weitgehend unveränderter Anteil an O festzustellen. Zusätzlich beobachtet man ebenso wie unter oxidierenden Bedingungen eine deutliche Anreicherung an La auf bis zu 7 At.% zur Oberfläche hin. Die laterale Ausdehnung des AES-Spots ist wesentlich größer als die Inseln bzw. der inselfreien Bereiche der Oberfläche, so dass man hier immer eine Mischanalyse beider erhält. Geht man davon aus, dass die typischen Inselgrößen bei rund 10 – 12 nm liegen, ist anzunehmen, dass die gemessenen Stöchiometrieänderungen hauptsächlich auf die Inseln zurückzuführen sind. Damit liegt die Vermutung nahe, dass die Anreicherung an La vor allem in den Inseln zu finden ist. Berücksichtigt man die Ergebnisse der chemischen Analyse der Inseln auf den niedrig dotierten SrTiO₃ Proben, so ist wahrschein-

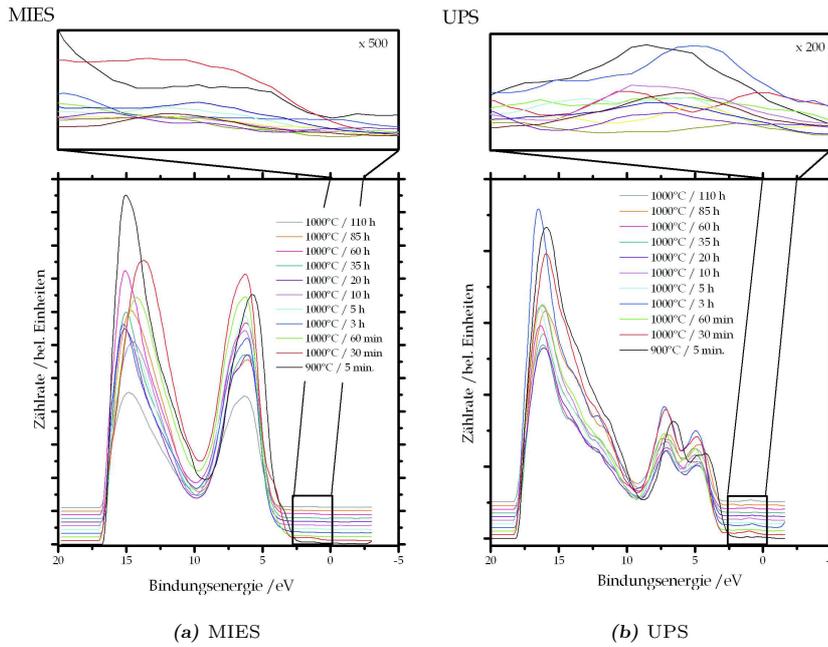
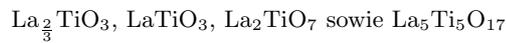


Abb. 4.17: Spektroskopische Untersuchung der elektronischen Struktur einer 5 At.% La-dotierten $\text{SrTiO}_3(100)$ -Oberfläche nach Heizen im UHV für unterschiedliche Zeitdauern (wie in der Abb. angegeben).

lich, dass sich die Inseln aus La, Ti und Sauerstoff aufbauen. Zu den möglichen, stabilen Verbindungen zählen folgende Lanthantitanate:



In diesen Verbindungen ist der Anteil an reduziertem, trivalenten Titan deutlich niedriger als in Ti_2O_3 , was die Beobachtung erklärt, dass bei den hochdotierten Proben ein deutlich geringerer Anteil an freien Elektronen im Titan-Leitungsband zu finden ist.

Abb. 4.19 zeigt zusätzliche SEM und SAM-Aufnahmen einer 5 At.% La-dotierten SrTiO_3 -Probe, die für 20 Stunden im UHV geheizt wurde. Abb. 4.19 (a) zeigt Inseln auf der Oberfläche. Der gleiche Bildausschnitt im Scanning Auger-Modus (Abb. 4.19 (b)) zeigt, dass in den Inseln kein Strontium, auf der restlichen

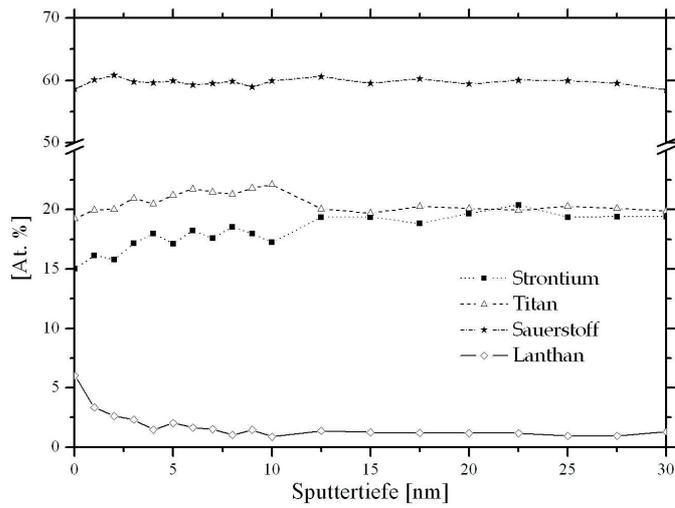


Abb. 4.18: AES-Tiefenprofil einer 5 At.% La-dotierten SrTiO_3 -Probe nach 150 h Glühung bei 1000 °C unter reduzierenden Bedingungen.

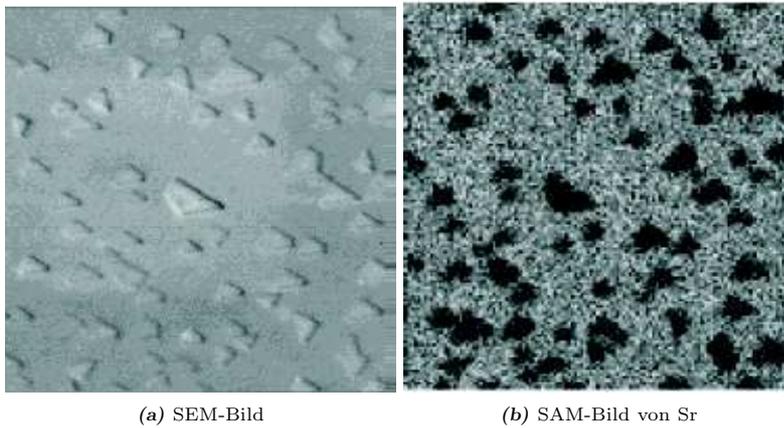


Abb. 4.19: Mikroskopische Untersuchung einer 5 At.% La-dotierten SrTiO_3 -Probe nach 20 h Glühung bei 1000 °C unter reduzierenden Bedingungen.

Oberfläche zwischen den Inseln aber ein Anteil an Strontium messbar ist.

In Abb. 4.20 sind XPS-Messungen an einer hochdotierten $\text{SrTiO}_3(100)$ -Probe nach unterschiedlichen Glühdauern im UHV dargestellt. Eine Auswertung der Peakflächen von O, Sr und Ti zeigt, dass schon nach 30 Minuten bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ eine Änderung der Stöchiometrie im oberflächennahen Bereich festzustellen ist. Während nach einer Glühung von 5 Min. bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ keine Änderung in der Stöchiometrie zu erkennen ist, zeigt sich nach 30 Minuten bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ schon eine leichte Anreicherung an Titan. Die Beiträge bei 232 eV und 398 eV sind auf Molybdän zurückzuführen und werden vom Probenträger verursacht. Der Durchmesser des Röntgenstrahls ist größer als der Hut, der die Probe auf dem Halter befestigt, weshalb in den XPS-Spektren immer Anteile an Molybdän zu sehen sind. Neben den Beiträgen von Sr, Ti, O sowie Mo findet sich kein C oder N, was eine Kontamination der Oberfläche mit Restgas ausschließt.

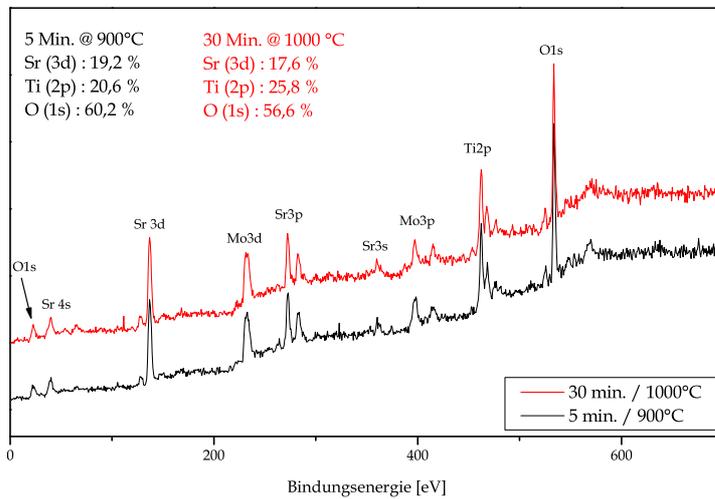


Abb. 4.20: XPS-Spektren einer 5 At.% La-dotierten $\text{SrTiO}_3(100)$ -Probe nach unterschiedlichen Glühdauern im UHV.

4.1.3 Zusammenfassung für SrTiO₃(100)

Kapitel 4.1 zeigt die Ergebnisse der mikroskopischen und spektroskopischen Untersuchungen der SrTiO₃(100)-Proben. Für beide Präparationsbedingungen kann eine Inselbildung auf der SrTiO₃(100)-Oberfläche beobachtet werden. Diese Zweitphasen orientieren sich bevorzugt im 45 ° Winkel zu den Probenkanten und damit auch zu den [010]- und [001]-Achsen des unterliegenden Perowskitgitters. Unter reduzierenden Bedingungen weisen die Inseln einen Gehalt an Titan und Sauerstoff auf und für die hochdotierten Proben auch einen großen Anteil an Lanthan. Unter oxidierenden Bedingungen hingegen bestehen die Inseln aus Strontium und Sauerstoff. Die hochdotierten Proben zeigen sowohl unter reduzie-

Tab. 4.6: Zusammenfassung der beobachteten Änderungen von Topographie und elektronischer Struktur auf geheizten SrTiO₃(100)-Oberflächen (OF).

| Dotierung | oxidierende Bedingungen | reduzierende Bedingungen |
|------------------|--|---|
| 0,1 At.% La | <ul style="list-style-type: none"> ○ SrO-Inseln ○ 45° zum unterliegenden Gitter ○ geringe Anzahl/Dichte ○ Inselagglomeration ○ Stufenbildung auf der OF ○ kaum Änderung der elektronischen Struktur ○ Sr-Anreicherung ○ Ti-Verarmung | <ul style="list-style-type: none"> ○ Ti₂O₃-Inseln ○ 45° zum unterliegenden Gitter ○ geringe Anzahl/Dichte ○ Inselagglomeration ○ Stufenbildung auf der OF ○ Beiträge in der Bandlücke mit deutlichem Ti3d-Peak ○ Sr-Verarmung ○ Ti-Anreicherung |
| 5 At.% La | <ul style="list-style-type: none"> ○ SrO-Inseln ○ große Anzahl/Dichte ○ weniger ausgeprägte Agglomeration ○ Stufenbildung auf der OF ○ kaum Änderung der elektronischen Struktur ○ Sr-Anreicherung zur OF hin ○ Ti-Verarmung zur OF hin ○ La-Anreicherung zur OF hin | <ul style="list-style-type: none"> ○ La-Anreicherung in den Inseln ○ große Anzahl/Dichte ○ weniger ausgeprägte Agglomeration ○ Stufenbildung auf der OF ○ Beiträge in der Bandlücke aber geringe Intensität ○ Sr-Verarmung zur OF hin ○ Ti-Anreicherung zur OF hin ○ La-Anreicherung zur OF hin |

renden wie auch unter oxidierenden Bedingungen eine Segregation von Lanthan zur Oberfläche hin. Zusammenfassend werden in Tab. 4.1.3 diese Beobachtungen sowohl für niedrig- als auch für hochdotierte $\text{SrTiO}_3(100)$ -Kristalle zum einen nach Präparation in synthetischer Luft (oxidierende Bedingungen) und zum anderen im UHV (reduzierende Bedingungen) zusammengestellt.

4.2 $\text{SrTiO}_3(110)$

Strontiumtitanatkristalle mit einer (110)-Oberflächenorientierung bestehen aus alternierenden O_2 - und SrTiO -Lagen. Die Oberfläche ist damit im Gegensatz zur (100)-Oberfläche polar. Abb. 4.21 stellt schematisch die Oberfläche eines SrTiO_3 Kristalls mit Schnitt durch die [110]-Ebene dar. Auch auf dieser Oberfläche kommt es beim Glühen zu einer Bildung von Zweitphasen und Inseln, wie es ähnlich schon auf $\text{SrTiO}_3(100)$ gefunden wurde. Es findet sich auch hier der Zusammenhang zwischen der Konzentration am Dotierelement Lanthan und der Quantität der Zweitphasen: auf hochdotierten Proben sind deutlich mehr Zweitphasen zu finden als auf niedrig- oder undotierten Proben.

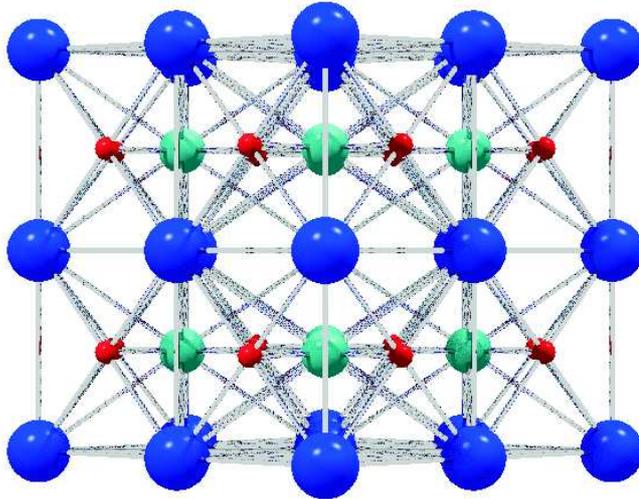


Abb. 4.21: Darstellung der $\text{SrTiO}_3(110)$ -Oberfläche (blaue Kugel - Sr, rote Kugel - O, türkise Kugel - Ti).

Abb. 4.22 zeigt verschiedene Auflichtmikroskopiebilder von (110)-Oberflächen. Während die oberen Abbildung eine niedrig dotierte Probenoberfläche in verschiedenen Auflösungen zeigten, sind in den unteren Abbildung Oberflächen von hochdotierten $\text{SrTiO}_3(110)$ -Proben zu sehen. Es zeigt sich, dass die Zweitphasen in einer Vorzugsrichtung aufwachsen, die parallel zur $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung liegen. Auch der Zusammenhang zwischen der Stöchiometrie der sich bildenden Inseln und dem Sauerstoffpartialdruck der umgebenden Atmosphäre während des Glühexperiments ist hier ähnlich wie schon auf den (100)-Oberflächen. Während es unter oxidierenden Bedingungen zur Bildung von SrO-Zweitphasen auf der Oberfläche kommt, finden sich unter reduzierenden Bedingungen Ti_2O_3 -Inseln. AES-Tiefenprofile an den geglühten Proben zeigen ebenso, dass unter oxidierenden Bedingungen Sr zur Oberfläche segregiert. Bei den hochdotierten Proben segregiert zusätzlich auch La. Wohingegen die unter reduzierenden Bedingungen

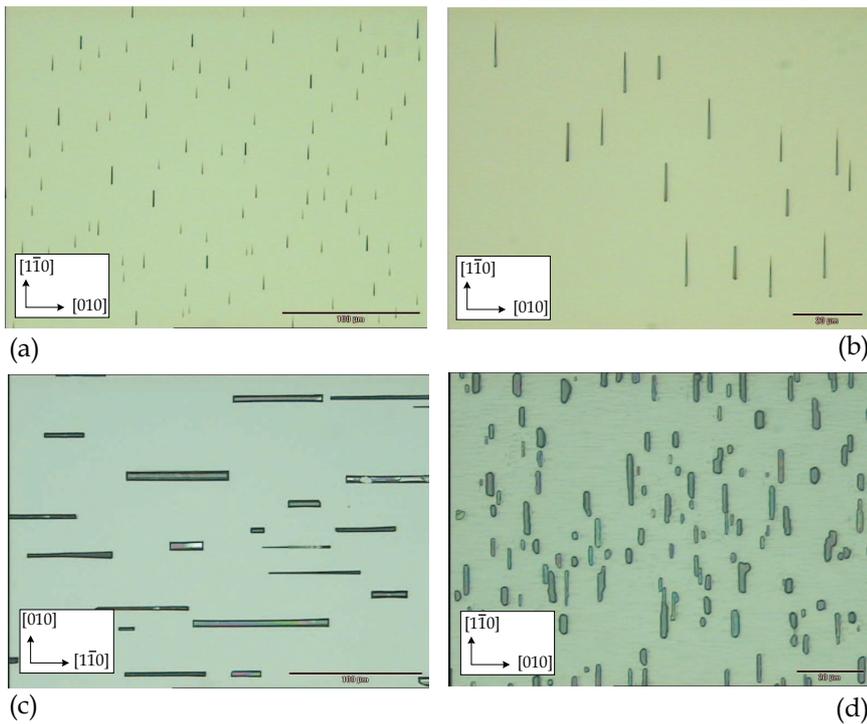


Abb. 4.22: Auflichtmikroskopiebilder von verschiedenen $\text{SrTiO}_3(110)$ -Proben ((a) 0,1 At.% La-dotiert ($240\text{-}315\ \mu\text{m}$), (b) 0,1 At.% La-dotiert ($125\text{-}100\ \mu\text{m}$), (c) 5 At.% La-dotiert ($240\text{-}315\ \mu\text{m}$), (d) 5 At.% La-dotiert ($125\text{-}100\ \mu\text{m}$)).

geglühten Proben eine Anreicherung von Ti zur Oberfläche hin aufweisen. Neben diesen Beobachtungen kommt es auch auf den (110)-Oberflächen zu einer typischen Anordnung der Zweitphasen.

4.2.1 Oxidierende Bedingungen

Die AFM- wie auch STM-Bilder der Oberfläche zeigen schon nach kurzem Heizen bei 1000 °C in synthetischer Luft neben den schon auf den (100)-Oberflächen beobachteten Inseln und Löchern eine Microfacettierung der Oberfläche. Auf den Terrassen finden sich Reihen und dachartige Strukturen. Abb. 4.23 zeigt zwei AFM-Bilder einer unter oxidierenden Bedingungen geheizten SrTiO₃(110)-Probe nach einstündiger Glühung bei 1000 °C in synthetischer Luft. Es finden sich zahlreiche Löcher und Inseln auf der Oberfläche, wie in Abb. 4.23 (b) zu erkennen ist. Der sichtbare Ausschnitt beträgt hier 1000 × 1000 nm². Auf den Terrassen zwischen den Zweitphasen und Löchern ist jedoch noch eine zusätzliche Microfacettierung zu erkennen. Betrachtet man AFM-Aufnahmen in kleiner Auflösung wie in Abb. 4.23 (a), so sieht man dachartige Strukturen auf der Oberfläche der Terrassen. Abb. 4.24 zeigt weitere AFM- und STM-Bilder mit unterschiedlicher Auflösung von SrTiO₃(110)-Proben, die ebenfalls für 1 Stunde bei 1000 °C unter

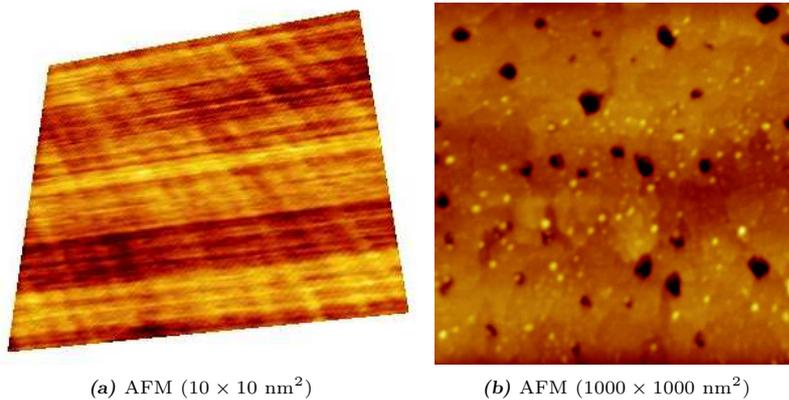


Abb. 4.23: Mikroskopische Untersuchung einer unter oxidierenden Bedingungen bei 1000 °C für 1 Stunde geglühten 0,1 At.% La-dotierten SrTiO₃(110)-Probe: a stellt Bereiche mit den dachartigen Strukturen dar, b stellt Bereiche mit Zweitphasen und Löchern dar, aus BEUERMANN (2005)).

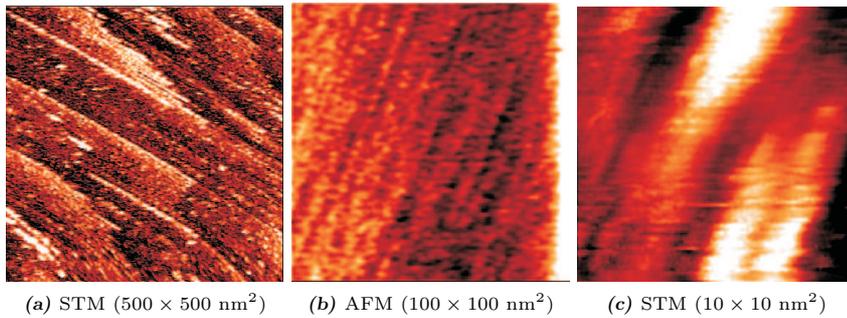


Abb. 4.24: Mikroskopische Untersuchung der Oberflächen von $\text{SrTiO}_3(110)$ -Proben geheizt bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ unter oxidierenden Bedingungen für 1 Stunde (aus BEUERMANN (2005)).

oxidierenden Bedingungen geheizt wurden. In Abb. 4.24 (a) ist die Facettierung der Stufen gut zu erkennen, die Bilder (b) und (c) zeigen in größerer Auflösung die sich bildenden Dächer. Typischerweise finden sich dabei hauptsächlich Abstände von $5,5$ sowie 11 \AA zwischen den Dachfirsten und nur wenige mit Abständen von 22 \AA . Längere Heizzauern hingegen führen dazu, dass aufgrund der sich bildenden Zweitphasen die Microfacettierung immer schlechter zu sehen ist.

In Abb. 4.25 sind ein MIES- und UPS-Spektrum von $5\text{ At.}\%$ La-dotierten $\text{SrTiO}_3(110)$ dargestellt. Die Probe wurde eine Stunde bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ unter oxidierenden Bedingungen geheizt und nach Einführen in die Messapparatur zur Reinigung nochmals 10 Minuten bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Die spektroskopische Untersuchung der an Luft geheizten Probe zeigt, dass sich die Spektren im wesentlichen nicht von denen der (100)-Oberfläche unterscheiden. Jedoch findet man eine deutliche Struktur an der Fermikante im Bereich von rund $0,63\text{ eV}$ mit einer Halbwertsbreite von $0,7\text{ eV}$. Das ist besonders auffällig, da bei den (100)-Oberflächen unter oxidierenden Heizbedingungen im Bereich der Bandlücke keine Beiträge zu finden waren. Dieser Peak lässt sich nicht mit trivalentem Ti erklären, dessen Beiträge eher bei $1,2\text{ eV}$ zu finden sind. Auch lässt sich ausschließen, dass dieser Beitrag vom Probenhalter kommt, da diese Beiträge ebenfalls bei höheren Bindungsenergien zu finden wären. Eine Reduktion des Dotierelements La ist ausgeschlossen, da neben der Tatsache, dass nur die Oxidationsstufe $+3$ stabil ist, der mögliche Anteil daran an der Oberfläche zu gering wäre, als dass er ein solch prominenten Peak hervorrufen könnte. Daher bleibt nur die Reduktion von Ti zu bivalentem oder monovalentem Ti.

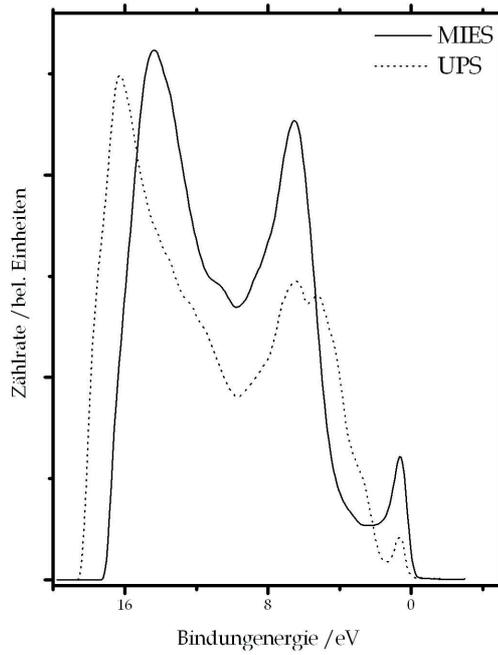


Abb. 4.25: MIES- und UPS-Spektrum einer 5 At.% La-dotierten $\text{SrTiO}_3(110)$ -Probe nach 1 Stunde Glühung bei 900°C unter oxidierenden Bedingungen.

4.2.2 Reduzierende Bedingungen

Auch auf den (110)-Oberflächen wurden bei längerem Glühen unter reduzierenden Bedingungen Inseln aus Ti_2O_3 gefunden. Ebenso weist die Oberfläche einen massiven Materialverlust auf: es finden sich auch hier eine große Anzahl von Löchern auf der gesamten Oberfläche. Abb. 4.26 zeigt eine SEM-Aufnahme einer 5 At.% La-dotierten $\text{SrTiO}_3(110)$ Probe, die 15 Stunden bei 1000°C im UHV geheizt wurde. Sowohl die Löcher mit Abmessungen von bis zu $2 \times 2 \mu\text{m}$ und Inseln mit Längen von bis zu $3 \mu\text{m}$ und einer Breite von rund $0,2 \mu\text{m}$ sind auf der Oberfläche zu finden. Die mikroskopischen Untersuchungen der $\text{SrTiO}_3(110)$ -Proben, die unter reduzierenden Bedingungen geglüht wurden, zeigen die gleichen Microfacetten, die auch auf den Proben zu finden sind, die unter oxidierenden Bedingungen gefunden wurden. Die Abbildung dieser Microfacetten gestaltete sich aber deutlich schwieriger, wahrscheinlich weil das Heizen unter UHV-Bedingungen viele zusätzliche Defekte auf der Oberfläche erzeugt, die

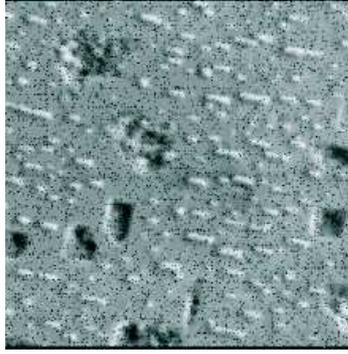


Abb. 4.26: SEM-Bild einer 5 At.% La-dotierten $\text{SrTiO}_3(110)$ -Probe nach 15 Stunden Glühung im UHV bei 1000 °C ($20 \times 20\ \mu\text{m}$).

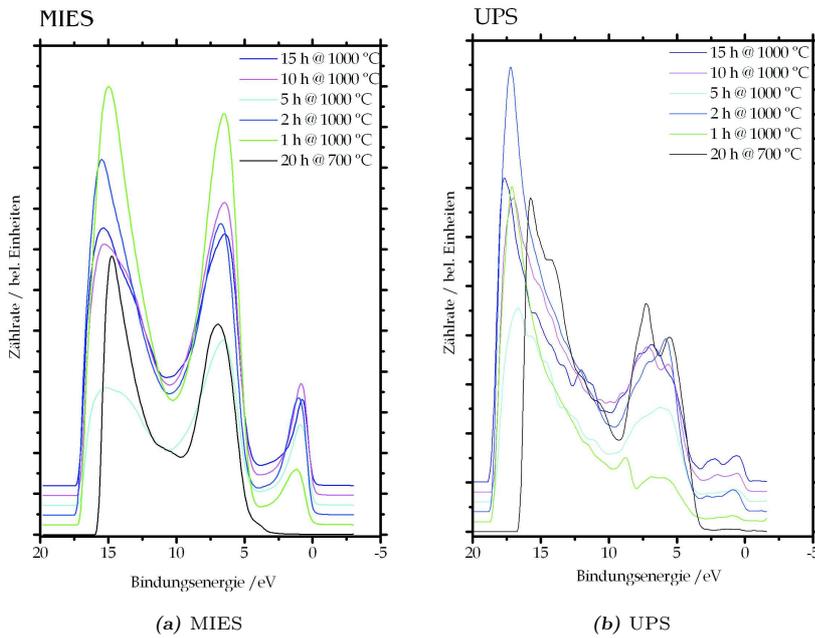


Abb. 4.27: Spektroskopische Untersuchung einer 0,1 At.% La-dotierten $\text{SrTiO}_3(110)$ -Probe, die unter reduzierenden Bedingungen im UHV geheizt wurde (wie in der Abbildung angegeben).

eine qualitativ gute Abbildung deutlich erschweren. Hingegen geben die spektroskopischen Untersuchungen mittels MIES und UPS noch deutlichere Hinweise auf die Reduktion von vierwertigem Ti, wie es im ungestörten Kristall vorliegt, zu Ti^{2+} . Dazu wurde ein niedrig dotierter $\text{SrTiO}_3(110)$ -Kristall im UHV bei 1000°C für verschieden lange Zeitperioden gegläht und jeweils ein MIES- und UPS-Spektrum aufgenommen. Abb. 4.27 stellt die Spektren dar. Man kann sehr gut sehen, wie der schon beschriebene Peak in der Bandlücke mit fortschreitender Heizdauer an Intensität zunimmt. Auffällig ist jedoch besonders, dass in den UPS-Spektren mit zunehmender Präparationsdauer noch ein weiterer Peak bei höheren Bindungsenergien auftaucht. Vergleicht man auch diese Spektren unter reduzierenden Bedingungen mit Spektren von $\text{TiO}(100)$ so zeigt sich, dass die Peak-Position gut übereinstimmt. Abb. 4.28 stellt diesen Vergleich anhand von MIES-Spektren dar. Betrachtet man die Ausschnittsvergrößerung in Abb. 4.28 (b), so ist zu erkennen, dass der Peak, der unter reduzierenden Bedingungen

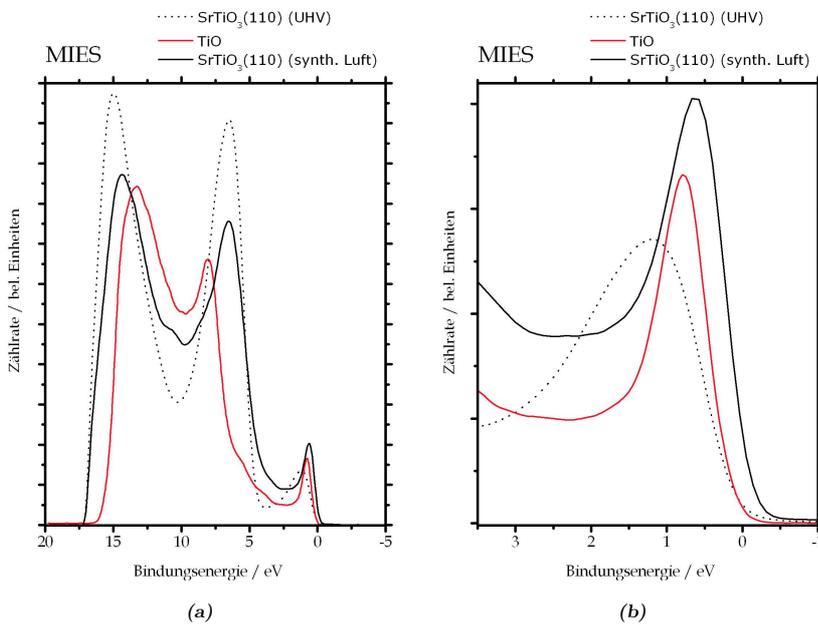


Abb. 4.28: Vergleich von MIES-Spektren geheizter $\text{SrTiO}_3(110)$ -Proben mit TiO . Abbildung (b) stellt eine Ausschnittsvergrößerung dar.

geheizten SrTiO₃(110)-Probe, breiter ist (FWHM = 1,5 eV) als der Probe, die unter oxidierenden Bedingungen gegläht wurde. Sonst sind die Peakpositionen aber gut mit der des TiO vergleichbar.

4.2.3 Zusammenfassung für SrTiO₃(110)

Man beobachtet auf der SrTiO₃(110)-Oberfläche eine Microfacettierung in Form von dachartigen Strukturen, die sich auf den einzelnen Stufen mittels AFM und STM finden lassen. Darüber hinaus ergeben die spektroskopischen Untersuchungen, dass sich schon nach kurzer Glühdauer reduziertes bivalentes Ti auf der Oberfläche findet. Dieses Ti²⁺ ist vermutlich hauptsächlich direkt an der Oberfläche lokalisiert, da der Anteil im MIES-Spektrum deutlicher zu sehen war als im UPS-Spektrum.

Daraus ergibt sich folgendes Modell der Rekonstruktion der Oberfläche: Abb. 4.29 (a) stellt die unrekonstruierte, gereinigte SrTiO₃(110)-Oberfläche dar. Kurzes Heizen der Probe auf Temperaturen zwischen 800 und 900 °C sorgt für eine Desorption von Strontium und Sauerstoff von der Oberfläche, sodass es zu einer Microfacettierung der Oberfläche kommt (Abb. 4.29 (b)). Fortgesetztes Heizen bei Temperaturen oberhalb 900 °C führt zu weiterem Materialverlust (Abb. 4.29 (c)) (AIURA et al. 1994, BANDO et al. 1995, BANDO et al. 2001). Die im AFM und STM gefundenen Abstände zwischen den dachartigen Strukturen entsprechen dabei einer (1×1) (Abb. 4.29 (b)) bzw. (1×2) (Abb. 4.29 (c)) Periodizität. Es handelt sich um TiO₂(100)- und TiO₂(010)-Ebenen des zugrundeliegenden SrTiO₃-Gitters. Der Abstand von 5,5 bzw. 11 Å ergibt sich dabei aus $n \cdot \sqrt{2a^2}$ mit $a = 3,905$ Å als der Gitterkonstanten von SrTiO₃ und $n = 1$ oder 2. Die mit MIES und UPS gemessenen Beiträge in der Bandlücke, die auf bivalentes Titan schließen lassen, erklären sich aus der in Abb. 4.29 dargestellten Rekonstruktion der Oberfläche: die Titanatome, die hierbei die Firste der dachartigen Strukturen darstellen, sind nicht vollständig mit Sauerstoff abgesättigt. Die dabei freierwerdenden Elektronen bleiben beim Titan und wechseln in dessen Leitungsband.

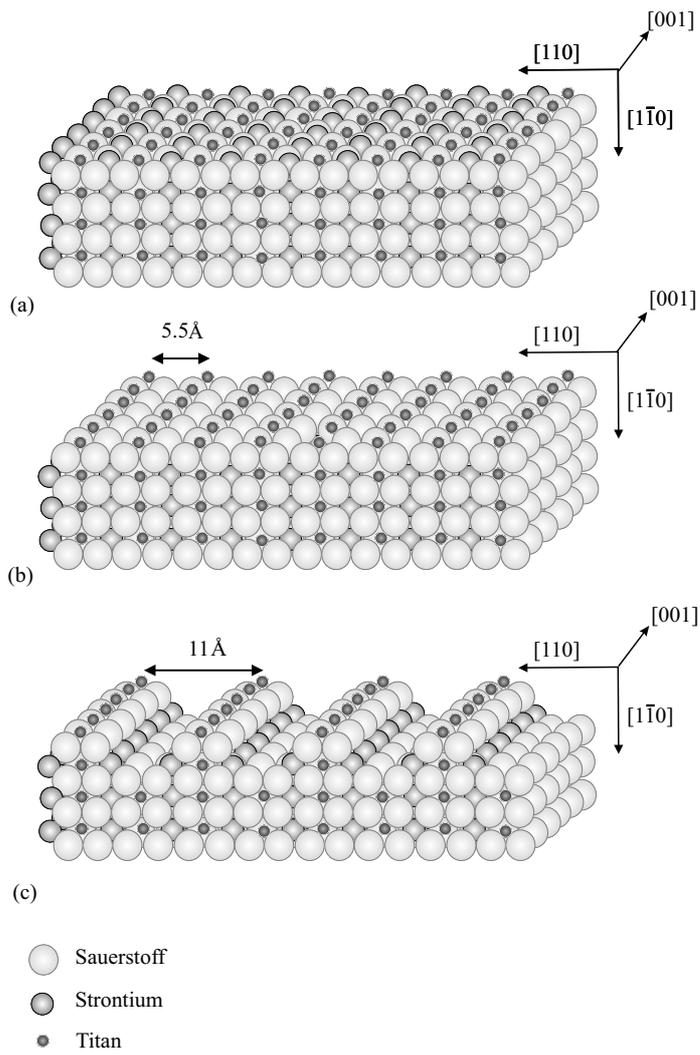


Abb. 4.29: Modell der Rekonstruktion der $\text{SrTiO}_3(110)$ -Oberfläche nach kurzem Heizen: (a) stellt die unrekonstruierte (110) -Oberfläche dar, (b) nach nur kurzem Tempern bei Temperaturen unterhalb $800\text{ }^\circ\text{C}$ und (c) nach Tempern oberhalb von $900\text{ }^\circ\text{C}$.

4.3 SrTiO₃(111)

Auch bei SrTiO₃(111) handelt es sich wie auch bei SrTiO₃(110) um eine polare Oberfläche. Sie setzt sich aus alternierenden SrO₃⁴⁻- und Ti⁴⁺-Lagen zusammen. Abb. 4.30 stellt schematisch eine solche Oberfläche dar. Obwohl diese Oberfläche für eine Vielzahl von Substraten als Wafer dient (ASTHAGIRI et al. 2003, ZURBUCHEN et al. 2001), ist über das Verhalten unter Hochtemperaturbehandlung wenig bekannt. Einige wenige theoretische Studien existieren über die unrekonstruierte (111)-Oberfläche (POJANI et al. 1999a, POJANI et al. 1999b)

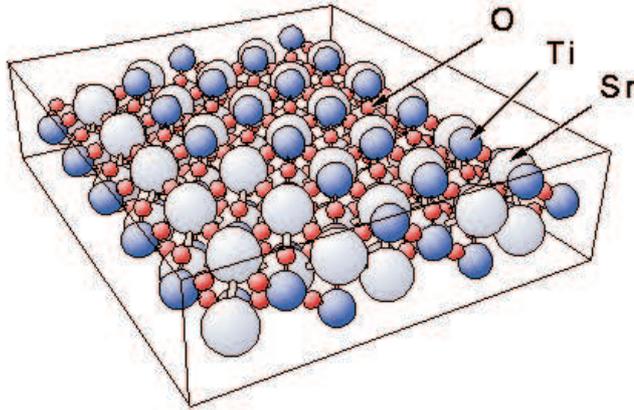


Abb. 4.30: Schematische Darstellung einer SrTiO₃(111)-Oberfläche (Quelle: K. Hermann, BALSAC picture gallery, <http://www.fhi-berlin.mpg.de>).

4.3.1 Oxidierende Bedingungen

Es kommt auch auf der SrTiO₃(111)-Oberfläche beim Heizen zu einer Bildung von Zweitphasen, deren Stöchiometrie auch hier vom Sauerstoffpartialdruck der Umgebungsatmosphäre bestimmt wird. Unter oxidierenden Bedingungen bilden sich SrO-Inseln. Dabei weisen auch auf der (111)-Oberfläche diese Zweitphasen eine typische Orientierung und Struktur auf. Abb. 4.31 zeigt Auflichtmikroskopiebilder von SrTiO₃(111)-Proben mit niedriger sowie hoher La-Dotierung nach unterschiedlich langer Glühung in synthetischer Luft. Auf 5 At.% La-dotiertem SrTiO₃(111) (Abb. 4.31 (c) und (d)) finden sich zahlreiche dreieckige Inseln, die sich wiederum in Vorzugsrichtung anordnen. Da das unterliegende SrTiO₃-Gitter

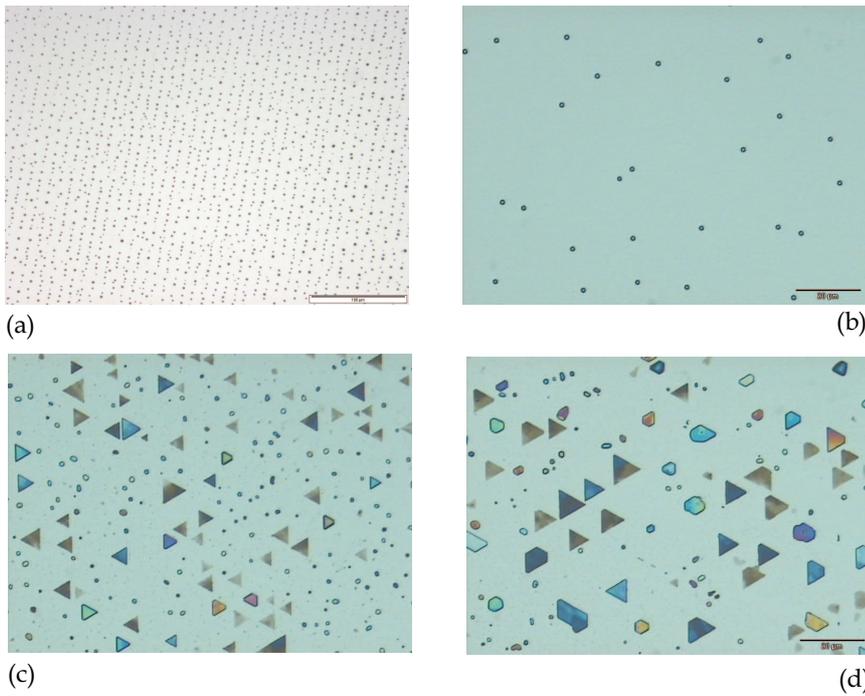


Abb. 4.31: Auflichtmikroskopiebilder von verschiedenen $\text{SrTiO}_3(111)$ -Proben ((a) 0,1 At.% La-dotiert ($240\text{-}315\ \mu\text{m}$), (b) 0,1 At.% La-dotiert ($125\text{-}100\ \mu\text{m}$), (c) 5 At.% La-dotiert ($125\text{-}100\ \mu\text{m}$), (d) 5 At.% La-dotiert ($125\text{-}100\ \mu\text{m}$))

in der $[111]$ -Richtung eine dreizählige Symmetrie aufweist, ist die Bildung dreieckiger Inseln bevorzugt. Diese ordnen sich parallel (bzw. die beiden anderen Seiten im 45° -Winkel) zu den Probenkanten an. Leistenförmige Inseln sind kaum auf der Oberfläche zu finden. Die niedrig dotierten Proben (Abb. 4.31 (a) und (b)) zeigen nur wenige, punktförmige Inseln auf der gesamten Oberfläche, erst nach sehr langen Glühperioden (bei Abb. (a) ca. 29 Tage bei $1400\ \text{°C}$) zeigt sich eine etwas größere Menge an Inseln, die sich aber wiederum in Vorzugsrichtung anordnen. Dieser Zusammenhang zwischen Inseldichte und Konzentration des Dotierelements Lanthan wurde auch schon auf der (100) - wie auch auf der (110) -Oberfläche beobachtet. Darüber hinaus findet man auch auf der (111) -Oberfläche eine Stufenbildung unter Hochtemperaturbehandlung. Abb. 4.32 zeigt ein STM-Bild einer 0,1 At.% La dotierten $\text{SrTiO}_3(111)$ -Probe nach einstündiger Glühung unter oxidierenden Bedingungen bei $900\ \text{°C}$. Die Facettierung der Oberfläche ist gut zu erkennen, zahlreiche Stufen und Kanten haben sich gebildet. Dabei zeigt

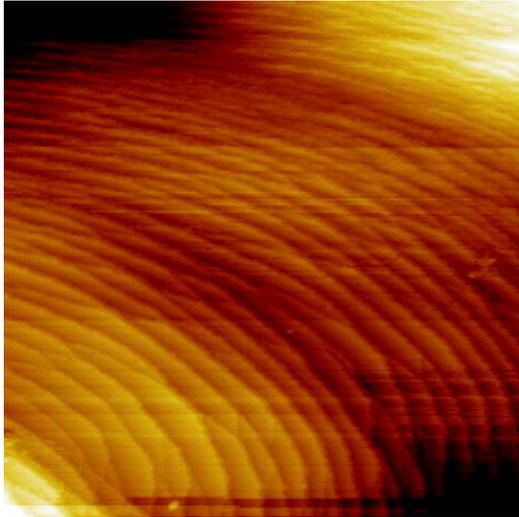


Abb. 4.32: STM-Bild von 0,1 At.% La-dotiertem SrTiO₃(111) nach 1 h Glühung bei 900 °C in synthetischer Luft (300·300 nm²) (aus GÖMANN et al. (2005)).

eine detaillierte Auswertung (siehe Tab. 4.7) selten Stufen von 3,8 bis 3,9 Å, aber es finden sich häufig Abstände von 8, 11 und 16 Å, was etwa dem 2-, 3- und 4-fachen der Gitterkonstanten von SrTiO₃ ($a = 3,905 \text{ \AA}$) entspricht. Darin unterscheidet sich diese Oberfläche deutlich von den (100)- und (110)-Oberflächen. Diese Stufenabstände sind auf (111)-Oberflächen ungewöhnlich, da vielmehr Stufen von $6,76 \text{ \AA}$ ($\sqrt{3} \cdot a^2$) auf dieser Oberfläche zu erwarten wären.

Tab. 4.7: Auswertung der Stufenhöhen verschiedener STM-Bilder von 0,1 At.% La-dotierten SrTiO₃(111)-Proben in syn. Luft geheizt (s = Standardabweichung; $N^{(1)}$ = Anzahl der ausgewerteten Stufen; $N^{(2)}$ = Anzahl der ausgewerteten Einzelmessungen).

| Temperatur[K] | Heizdauer | Stufe [Å] | s [Å] | $N^{(1)}$ | $N^{(2)}$ |
|---------------|-----------|-----------|---------|-----------|-----------|
| 1173 | 1 h | 3,9 | 0,6 | 18 | 144 |
| | | 8,0 | 0,8 | 18 | 144 |
| | | 11,9 | 0,4 | 18 | 144 |
| | | 15,6 | 0,9 | 18 | 144 |

4.3.2 Reduzierende Bedingungen

Auch unter reduzierenden Bedingungen kommt es bei Glühung von $\text{SrTiO}_3(111)$ zur Bildung von Zweitphasen auf der Oberfläche, deren Menge vom Gehalt des Dotierelements Lanthan bestimmt wird. Ihre Stöchiometrie ist, wie schon auf den (100)- und (110)-Oberflächen beobachtet, Ti_2O_3 . Auch hier findet man bei den hoch dotierten Proben einen hohen Anteil an Lanthan in den Inseln. Es kommt auch auf dieser Oberfläche unter reduzierenden Bedingungen zu einer Stufenbildung und Aufrauung der Oberfläche durch die Hochtemperaturbehandlung. In Abb. 4.33 sind STM-Bilder einer Oberfläche von 0,1 At.% La-dotiertem $\text{SrTiO}_3(111)$ nach kurzem Heizen auf 900 °C im UHV gezeigt. Man erkennt in Abb. 4.33 (a) die Stufenbildung auf der Oberfläche schon nach dieser kurzen Heizdauer (30 Min. bei 900 °C). Abb. 4.33 (b) zeigt den Beginn des Zweitphasenwachstums und die damit verbundenen Änderungen der Topographie nach zweistündigem Glühen bei 900 °C. Besonders im unteren Teil des Bildes ist der mit dem Inselwachstum zusammenhängende Materialverlust an der Oberfläche gut zu erkennen, es bilden sich Verarmungszonen im direkten Umfeld der kleineren Inseln. Auch hier zeigt eine detaillierte Auswertung verschiedener STM-Bilder (siehe Tab. 4.8), dass man auf der $\text{SrTiO}_3(111)$ -Oberfläche selten Stufen mit 3,9 Å Abstand findet, aber häufig Stufen mit 8, 12 bzw. 16 Å.

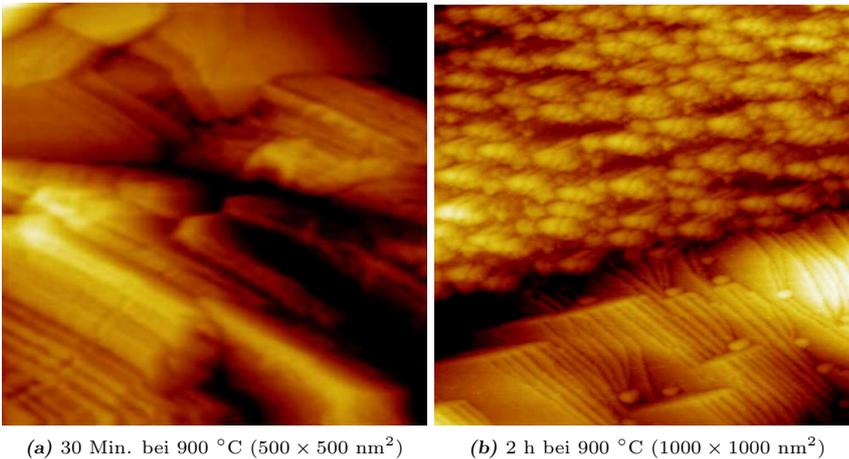


Abb. 4.33: STM-Bilder einer 0,1 At.% La-dotierten $\text{SrTiO}_3(111)$ -Oberfläche nach Tempern im UHV (aus GÖMANN et al. (2005)).

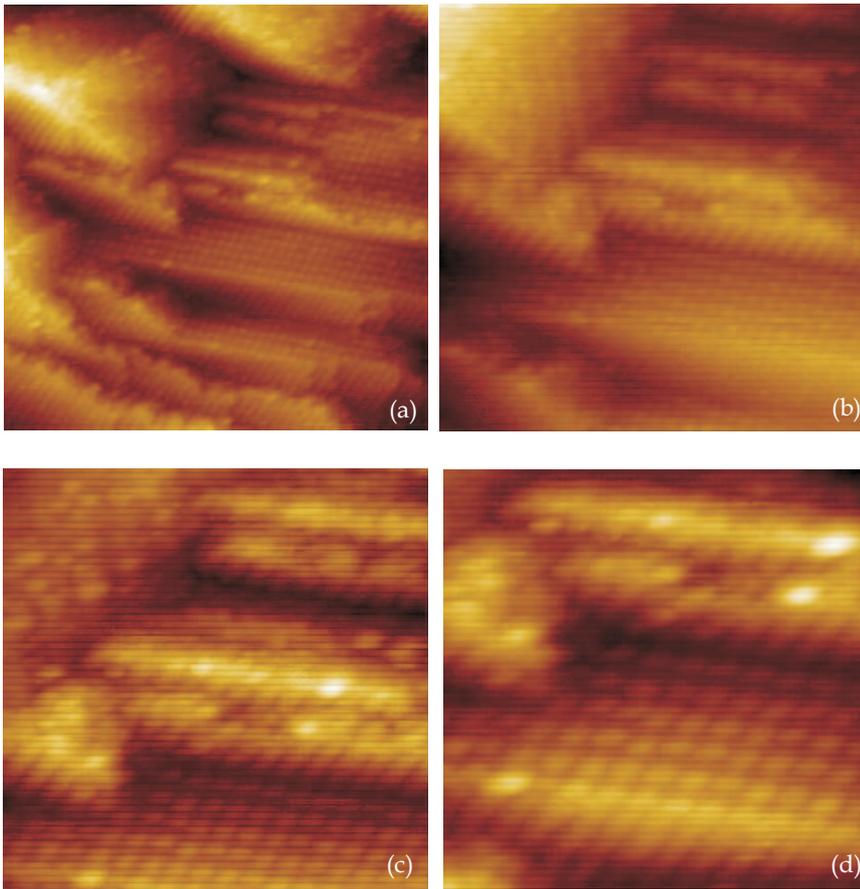


Abb. 4.34: STM-Bilder einer 0,1 At.% La-dotierten $\text{SrTiO}_3(111)$ -Oberfläche nach 5 Stunden Glühung bei 900 °C im UHV ((a) $50 \times 50\text{ nm}^2$, (b) $30 \times 30\text{ nm}^2$, (c) $20 \times 20\text{ nm}^2$, (d) $10 \times 10\text{ nm}^2$) (aus GÖMANN et al. (2005)).

Dieses wurde auch bei den (111)-Proben gefunden, die unter oxidierenden Bedingungen gegläht worden sind. Abb. 4.34 stellt dieselbe Oberfläche nach rund 5 Stunden bei 900 °C in unterschiedlichen Ausschnitten dar. Hier ist die für die (111)-Oberfläche typische Mikrofacettierung gut zu erkennen. Auf den nach oben gerichteten Oberflächen der einzelnen Stufen sind diese von kleinen Erhebungen bedeckt. Diese zeigen eine sehr regelmässige Anordnung mit Abständen von rund $10,8\text{ Å}$ in beiden Raumrichtungen und einer Höhe von $3,8\text{ Å}$ sowie einer Fläche von

Tab. 4.8: Auswertung der Stufenhöhen verschiedener STM-Bilder einer im UHV geheizten 0,1 At.% La-dotierten $\text{SrTiO}_3(111)$ -Probe (s = Standardabweichung; $N^{(1)}$ = Anzahl der ausgewerteten Stufen; $N^{(2)}$ = Anzahl der ausgewerteten Einzelmessungen).

| Temperatur[K] | Heizdauer | Stufe [\AA] | s [\AA] | $N^{(1)}$ | $N^{(2)}$ |
|---------------|-----------|------------------------|----------------------|-----------|-----------|
| 1173 | 1 h | 3,9 | 0,8 | 20 | 186 |
| | | 7,9 | 1,2 | 20 | 186 |
| | | 11,8 | 0,6 | 20 | 186 |
| | | 16,1 | 0,7 | 20 | 186 |
| 1173 | 5 h | 4,1 | 0,6 | 13 | 72 |
| | | 8,2 | 0,9 | 13 | 72 |
| | | 12,0 | 0,8 | 13 | 72 |
| | | 15,9 | 0,7 | 13 | 72 |

$11,1 \times 8,8 \text{ \AA}^2$. Auf den seitlichen Oberflächen der Stufen finden sich ähnliche dachartige Strukturen, wie schon auf den (110)-Oberflächen gefunden wurden. Hier sind die Abstände ebenfalls bei etwa ca. 11 \AA , was einer (1×2) -Periodizität entspricht.

Die MIES- und UPS-Untersuchungen geben wiederum zusätzliche Hinweise auf die Microfacettierung der Oberfläche, wie es ähnlich schon auf den (110)-Oberflächen beobachtet wurde. Abb. 4.35 zeigt MIES- und UPS-Messungen an einer 5 At.% La-dotierten $\text{SrTiO}_3(111)$ -Probe, die im UHV für verschiedene Zeitspannen getempert wurde. Man kann in der Bandlücke sowohl der MIES- als auch der UPS-Spektren erkennen, dass mit zunehmender Heizdauer Beiträge zu finden sind. Diese sind möglicherweise auch auf reduziertes Ti mit Elektronen im Leitungsband zurückzuführen. Auch auf den (100)-Oberflächen führte das Glühen der SrTiO_3 -Kristalle zur Produktion von Sauerstofffehlstellen, welche nicht durch Umgebungsaerstoff wieder besetzt werden können. Die dabei freiwerdenden Elektronen führen zu einer Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} und Beiträgen in der Bandlücke. Simultan mit dem Transfer der Elektronen in das Titan-Leitungsband kommt es auch hier zu einem Absinken der Austrittsarbeit. Darüberhinaus weichen sowohl die MIES- als auch die UPS-Spektren nicht wesentlich von denen der sauberen, ungeheizten SrTiO_3 -Oberfläche ab. Der Peak bei rund 11 eV im MIES-Spektrum ist auf Oberflächenkontaminationen zurückzuführen, da die (111)-Oberflächen wesentlich schwieriger zu reinigen waren und sich als sehr anfällig für Restgasverschmutzungen erwiesen. Die übliche Reini-

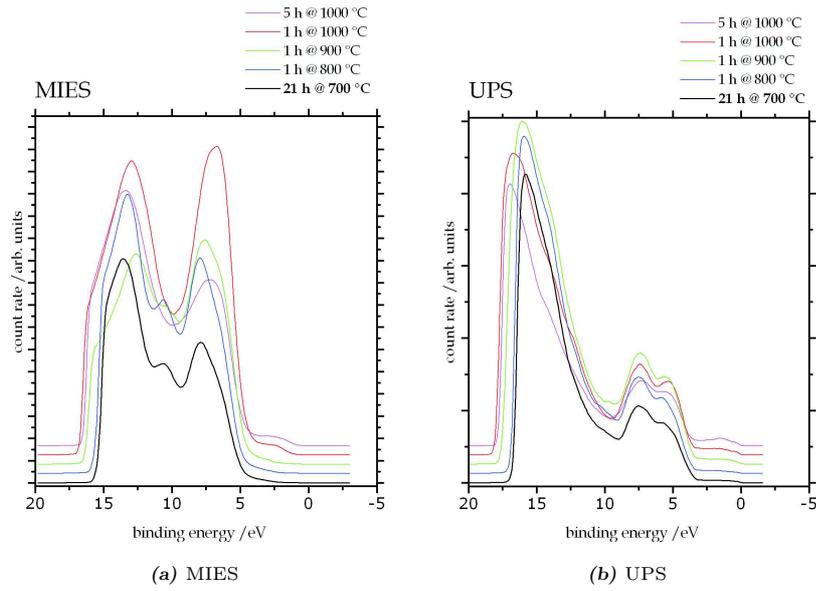


Abb. 4.35: MIES- und UPS-Messungen einer 5 At.% La-dotierten $\text{SrTiO}_3(111)$ -Probe mit unterschiedlichen Glühdauern im UHV wie im Bild gekennzeichnet.

Tab. 4.9: Positionen und FWHM der $\text{Ti}3d$ -Beiträge im SrTiO_3 -Leitungsband in den MIES- und UPS-Spektren.

| Titanvalenz | Peakposition | FWHM | Peakposition | FWHM |
|------------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| | MIES [eV] | MIES [eV] | UPS [eV] | UPS [eV] |
| Ti^{3+} | 1,5 | 1,2 | 1,1 | 0,9 |
| Ti^{2+} | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,7 |
| Ti^{+} | 0,6 | 0,55 | 0,4 | 0,5 |

gungsprozedur von 20-stündigem Tempern bei 700 °C reichte nicht aus, um alle Adsorbate von der Oberfläche zu entfernen. Der Vergleich der Peak-Position des Bandlücken-Beitrags, ersichtlich aus Tab. 4.9, mit den Spektren der (110)-Oberfläche und TiO zeigt, dass die Peak-Position vom SrTiO₃(111) bei noch niedrigeren Bindungsenergien liegt als bei SrTiO₃(110) und TiO. Das lässt sich damit erklären, dass vermutlich auf dieser Oberfläche neben dem bivalenten Titan auch monovalentes Titan mit drei zusätzlichen Elektronen im Leitungsband vorhanden ist. Längeres Heizen der Probe unter reduzierenden Bedingungen führt zu einer deutlichen Verbreiterung des Peaks und zu einer Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien. Man kann das mit der Bildung von Defekten und Sauerstofffehlstellen erklären. Bei der Erzeugung einer Sauerstoffleerstelle werden die überschüssigen Elektronen an das Ti-Leitungsband abgegeben und Ti⁴⁺ zu Ti³⁺ reduziert. Der zugehörige Beitrag von trivalentem Titan liegt aber bei höheren Bindungsenergien als der von zwei- oder dreiwertigem Titan (siehe Tab. 4.9).

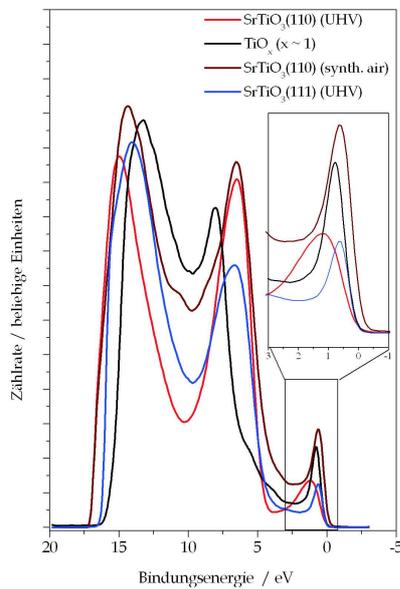


Abb. 4.36: Vergleich der MIES-Spektren von SrTiO₃(110), SrTiO₃(111) und TiO.

4.3.3 Zusammenfassung für SrTiO₃(111)

Auch die SrTiO₃(111)-Oberfläche zeigt unter Hochtemperaturbehandlung eine Stufenbildung. Es finden sich dabei aber weniger Stufen, die der Gitterkonstanten von SrTiO₃ entsprechen, sondern vielmehr Abstände von 8, 12 und 16 Å. Auch eine Bildung von Inseln und Zweitphasen auf der Oberfläche ist zu beobachten, und wie schon auf den (100)- und (110)-Oberflächen wird die Stöchiometrie dieser Inseln vom umgebenden Sauerstoffpartialdruck während der Hochtemperaturbehandlung bestimmt. Die Konzentration am Dotierelement La im Kristall steuert die Menge der sich bildenden Zweitphasen unabhängig von der umgebenden Atmosphäre. Nimmt man die Ergebnisse der STM- sowie der MIES-, UPS- und XPS-Messungen zusammen, so ergibt sich für die Rekonstruktion der SrTiO₃(111)-Oberfläche unter Hochtemperaturbehandlung folgendes Modell (siehe Abb. 4.37): Ähnlich wie schon auf den (110)-Oberflächen beobachtet, kommt es auch auf der (111)-Oberfläche zu einer Desorption von Strontium, Titan und Sauerstoff. Dieser Materialverlust führt zu der im STM beobachteten Rekonstruktion der Oberfläche. Es werden pyramidale Strukturen auf der Oberfläche gebildet, deren Seiten jeweils von den unpolaren (100)-, (010)- und (001)-Oberflächen terminiert sind. Die Spitze der Pyramide bildet dabei immer ein Titanatom, welches schon bei relativ niedrigen Temperaturen im UHV benachbarten Sauerstoff abgibt und damit zu monovalentem Titan reduziert wird. Dabei verbleiben die Elektronen des Sauerstoffs beim Titan.

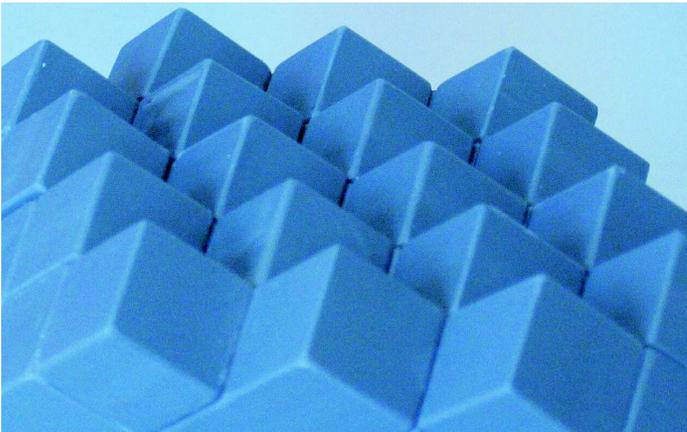
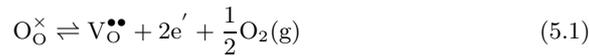


Abb. 4.37: Modell der Rekonstruktion der SrTiO₃(111)-Oberfläche nach Hochtemperaturbehandlung.

5. Defektchemisches Modell zur Zweitphasenbildung

Um die Beobachtungen an den SrTiO₃-Einkristallen unter Hochtemperaturbehandlung zu erklären, erweist sich eine defektchemische Beschreibung kombiniert mit thermodynamischen Überlegungen als hilfreich (MOOS & HÄRDTL 1997). Bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C können die Beobachtungen vornehmlich mit folgendem Gleichgewicht erklärt werden (MOOS & HÄRDTL 1997):



Unter reduzierenden Bedingungen liegt das Gleichgewicht stark auf der rechten Seite, Sauerstoff wird aus dem Gitter ausgebaut und an die umgebende Atmosphäre abgegeben. Zurück bleibt eine relativ zum Gitter zweifach positiv geladene Leerstelle ($\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$) sowie zwei überschüssige Elektronen, die in das Ti-Leitungsband übergehen und dort das Ti^{4+} zu Ti^{3+} reduzieren. Fig. 5.1 (a) stellt schematisch diese Vorgänge dar. Unter oxidierenden Bedingungen hingegen liegt das Gleichgewicht auf der linken Seite. Es werden Sauerstoff Leerstellen durch den Einbau von Sauerstoffatomen in das Gitter konsumiert, wobei gleichzeitig freie Elektronen aus dem Leitungsband verbraucht werden. Fig. 5.1 (b) zeigt ein Modell dieser Vorgänge im Kristall.

5.1 Oxidierende Bedingungen

Von Sauerstoff-Diffusionsexperimenten an SrTiO₃-Einkristallen ist bekannt, dass in undotiertem und schwach dotiertem Strontiumtitanat zwischen 825 °C und 1525 °C Sauerstoff Leerstellen die vorwiegend gebildeten Defekte sind (PALADINO et al. 1965, SAKAGUCHI et al. 1997, CLAUS et al. 2000). Die Bildung von Defekten an der Oberfläche und in den oberflächennahen Bereichen führt hier zu einer Zersetzung des Kristalls. Fortdauerndes Glühen bewirkt, dass immer tiefere Schichten zersetzt werden. Dotiert man den Kristall mit größeren Mengen an Donatoren, wie hier Lanthan (La^{3+}), so wird dabei ein relativ zum Gitter positiv geladener Defekt erzeugt, der auf zwei möglichen Wegen kompensiert werden kann:

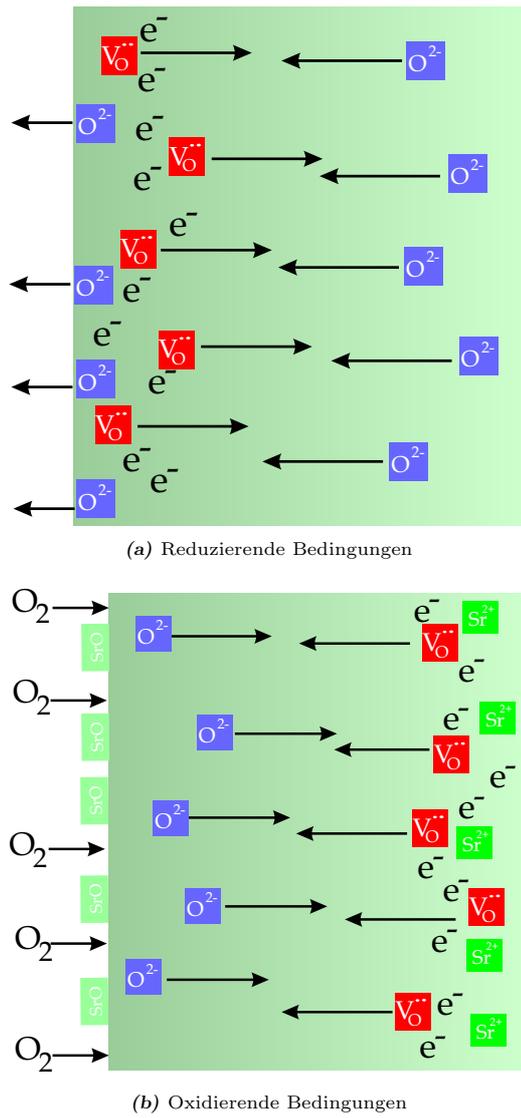


Abb. 5.1: Schematische Darstellung der Vorgänge im SrTiO₃-Kristall.

- einerseits durch zusätzliche Elektronen im Leitungsband, deren Konzentration gleich der überschüssigen positiven Ladung ist, oder
- andererseits mit der Bildung von Kationenleerstellen.

Mit steigendem Lanthan-Gehalt steigt also auch die Anzahl freier Elektronen im Kristall, was auch zu einer Verbesserung der Leitfähigkeit führt. Die Elektroneutralitätsbedingung (ENB) mit eingebauten Donatoren ergibt sich dann zu:

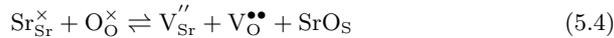
$$n + 2 \cdot [V_{\text{Sr}}''] = 2 \cdot [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + [D^{\bullet}] \quad (5.2)$$

Die Entstehung von Titanleerstellen (V_{Ti}'''') wird nicht berücksichtigt, da diese sehr unwahrscheinlich sind, denn die Bildungsenergie liegt etwa beim 4-fachen einer Strontiumleerstelle (siehe Tab. 5.1) (DANIELS & HÄRDTL 1976). Ist der Sauerstoffpartialdruck der Umgebung hinreichend hoch, kann die überschüssige Ladung des Lanthans durch die Bildung von Defekten kompensiert werden. Die Kompensation läuft dabei hauptsächlich über die Bildung von Strontium-Leerstellen (BALACHANDRAN & EROR 1981). Die ENB ergibt sich damit zu:

$$[D^{\bullet}] = 2 \cdot [V_{\text{Sr}}''] \quad (5.3)$$

Diese Gleichung erklärt den beobachteten Zusammenhang zwischen der Konzentration an Lanthan im Kristall und der Menge der sich bildenden Zweitphasen (siehe Abb. 6.1).

Folglich führen die oxidierenden Bedingungen zu einem Wechsel des Kompensationsmechanismus. Das überschüssige Strontium wandert an die Oberfläche und bildet dort Zweitphasen (SrO_x mit $x \approx 1$) (SZOT et al. 2000, WEI et al. 2002):



Das Massenwirkungsgesetz (MWG) ergibt sich damit zu:

$$[V_{\text{Sr}}''] \cdot [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = K_s(T) = \text{const.} \quad (5.5)$$

Man kann diese Gleichung auch als vereinfachtes Schottky-Gleichgewicht betrachten, bei dem Titanleerstellen ignoriert werden (DANIELS & HÄRDTL 1976), da der Energiebedarf für deren Erzeugung zu groß wäre und damit unwahrscheinlich ist. Ebenso ist die Einlagerung von ausgebauten Ionen aus dem Kristall auf Zwischengitterplätzen unwahrscheinlich, da auch in diesem Fall der Energiebedarf zu groß wäre. Tab 5.1 gibt dafür zum Vergleich die Bildungsenergien der verschiedenen Defekt-Reaktionen in einem SrTiO_3 -Kristall an (AKHTAR

Tab. 5.1: Bildungsenergien typischer Defektreaktionen im SrTiO₃-Gitter (Quelle: AKHTAR et al. (1995)).

| Defekt-Reaktion | Energie [eV] |
|--|--------------|
| $\text{SrTiO}_3 \rightleftharpoons V_{\text{Sr}}'' + \text{Sr}_i^{\bullet\bullet}$ | 3,94 |
| $\text{SrTiO}_3 \rightleftharpoons V_{\text{Ti}}'''' + \text{Ti}_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ | 7,10 |
| $\text{SrTiO}_3 \rightleftharpoons V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + \text{O}_i''$ | 2,57 |
| SrO „Schottky-artig“ | 1,53 |
| TiO ₂ „Schottky-artig“ | 2,48 |
| SrTiO ₃ „Schottky-artig“ | 1,61 |

et al. 1995). Gleichung 5.5 erlaubt damit eine grobe Abschätzung der Strontium-Leerstellenkonzentration, wobei angenommen wird, dass nur zweifach geladene Strontium-Leerstellen bei dieser Temperatur vorliegen (BALACHANDRAN & EROR 1982, HELMBOLD et al. 2000, HELMBOLD 2001, SMYTH 2000). Eine Erweiterung dieses Modells findet sich in MEYER et al. (2002) und MEYER et al. (2003): Hier wird eine Raumladungszone in der oberflächennahen Region postuliert, die auf die großen Unterschiede in der Beweglichkeit der Punktdefekte zurückzuführen ist. An der Oberfläche eines ionischen Kristalls entsteht auch im Gleichgewicht eine Oberflächenladung, welche aber durch eine entgegengesetzte Ladungswolke im Kristallinneren kompensiert wird. In Konsequenz kommt es zu unterschiedlichen Bildungsenergien von Defekten in diesen Zonen. Das bedeutet also, dass in einem Kristall, der vornehmlich Schottky-Defekte produziert, sich die eine Defektsorte bei hinreichend hohen Temperaturen bevorzugt an Grenzflächen, Versetzungen oder Korngrenzen wie auch an Oberflächen bildet und damit in dieser Zone mehr Leerstellen dieser Ionensorte produziert. Dadurch entsteht ein elektrisches Feld, was wiederum die Bildung weiterer Leerstellen dieser Ionensorte verhindert und die der anderen bevorzugt. Dabei kann die Potentialdifferenz zwischen Oberfläche und Kristallvolumen einen Betrag von bis zu einem Volt erreichen (CHIANG et al. 1997, KLIEWER & KÖHLER 1965). Diese Potentialdifferenz zwischen dem Volumen und der Oberfläche des Kristalls ist eine Funktion der Temperatur, des Sauerstoffpartialdrucks und auch der Dotierung.

5.2 Reduzierende Bedingungen

Unter reduzierenden Bedingungen wird Sauerstoff aus dem Kristallgitter und an die Umgebung abgegeben, das Gleichgewicht der Gleichung 5.1 liegt auf der

rechten Seite. Sauerstoffleerstellen sind die überwiegenden Defekte und werden durch zusätzliche Elektronen im Leitungsband ausgeglichen. Über den Zusammenhang zwischen Dotierelementkonzentration und Bildung von Strontiumleerstellen (siehe Gleichung 5.3) können $[D^\bullet]$ und $[V_{Sr}'']$ vernachlässigt werden, da die Konzentration an $[V_{Sr}'']$ wesentlich größer ist als $[D^\bullet]$, und Gleichung 5.2 vereinfacht sich zu:

$$n \approx 2 \cdot [V_O^{\bullet\bullet}] \quad (5.6)$$

Nimmt man dabei an, dass die Konzentration an Sauerstoff im Kristall ($[O_O^\times]$) konstant bleibt, dann ergibt sich das MWG der Gleichung 5.1 zu:

$$K_{\text{Red}}(T) = [V_O^{\bullet\bullet}] \cdot [n]^2 \cdot p(O_2)^{0.5} \quad (5.7)$$

Die Massenwirkungskonstante $K_{\text{Red}}(T)$ steht im Zusammenhang mit der Freien Bildungsenthalpie G_{Red}^0 (SMYTH 2000, MOOS & HÄRDTL 1997):

$$K_{\text{Red}}(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{Red}}^0}{kT}\right) = [V_O^{\bullet\bullet}] \cdot [n]^2 \cdot p(O_2)^{0.5} \quad (5.8)$$

und über den Zusammenhang $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ mit der Entropie des Systems:

$$\exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{Red}}^0}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{Red}}^0}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{Red}}^0}{kT}\right) \quad (5.9)$$

Des Weiteren gilt, dass (ATKINS 1990)

$$K_{\text{Red}}(T) = K_{\text{Red}}^0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{Red}}^0}{kT}\right) \quad (5.10)$$

ist, und damit kann man folgern, dass

$$K_{\text{Red}}^0 =: \exp\left(-\frac{\Delta S_{\text{Red}}^0}{k}\right). \quad (5.11)$$

Aus der Kombination von Gleichung 5.8 und Gleichung 5.10 ergibt sich dann

$$K_{\text{Red}}^0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{Red}}^0}{kT}\right) = [V_O^{\bullet\bullet}] \cdot n \cdot p(O_2)^{0.5} \quad (5.12)$$

Fügt man Gleichung 5.6 in Gleichung 5.12 so erhält man für das MWG

$$K_{\text{Red}}^0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{Red}}^0}{kT}\right) = [V_O^{\bullet\bullet}] \cdot (2 \cdot [V_O^{\bullet\bullet}])^2 \cdot p(O_2)^{0.5}. \quad (5.13)$$

K_{Red}^0 entspricht der Bildungskonstanten einer zweifach geladenen Sauerstoffleer-
stelle ($K_{\text{Red}}^0 = 5 \times 10^{71} \frac{\text{bar}^{0.5}}{\text{cm}^9}$) sowie ΔH_{Red}^0 der Bildungsenthalpie der Sauer-
stoffleerstelle an der Oberfläche ($\Delta H_{\text{Red}}^0 = 6.1 \text{ eV}$) (MOOS & HÄRDTL 1997).
Damit ergibt sich das MWG zu:

$$4 \cdot [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]^3 \cdot p(\text{O}_2)^{0.5} = K_{\text{Red}}^0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{Red}}}{kT}\right) \quad (5.14)$$

$$[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{Red}}^0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{Red}}}{kT}\right)}{4 \cdot p(\text{O}_2)^{0.5}}} \quad (5.15)$$

Geht man also von einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-11} mbar aus, wie er bei
den Experimenten unter reduzierenden Bedingungen typisch ist, sowie 190 mbar
für die Experimente unter oxidierenden Bedingungen, so kann man die jeweiligen
Konzentrationen an Sauerstoffleerstellen berechnen. Tabelle 5.2 zeigt die Werte
für die hier typischen Bedingungen. Man kann anhand dieser Werte erkennen,
dass für die Konzentration an Sauerstoffleerstellen im Kristall der Einfluss des
Sauerstoffpartialdrucks der Umgebung eine wesentlich kleinere Rolle spielt als
die Temperatur, der der Kristall ausgesetzt wird. Denn während eine Tempera-
turänderung von 300 K eine Änderung der Sauerstoffleerstellenkonzentration um
1 Größenordnung an der Oberfläche zur Folge hat, hat die Änderung des Sau-
erstoffpartialdrucks um 13 Größenordnungen wiederum nur eine Änderung der
Sauerstoffleerstellenkonzentration um 1 Größenordnung an der Oberfläche zur

Tab. 5.2: Konzentrationen und prozentualer Anteil an Sauerstoffleerstellen unter reduzie-
renden (UHV) und oxidierenden (syn. Luft) Bedingungen für zwei verschiedene
Präparations-Temperaturen im Volumen (V) und an der Oberfläche (OF) (der
relative Anteil entspricht dabei dem Anteil an Sauerstoffleerstellen an der Kri-
stalloberfläche bezogen auf die Gesamtzahl an Sauerstoffatomen auf einer TiO₂-
terminierten Oberfläche).

| Präp. Bedingungen | Konzentration (V) [cm ⁻³] | Konzentration (OF) [cm ⁻²] | Anteil (OF) [%] |
|----------------------|--|---|----------------------|
| UHV [1273 K] | 2.9×10^{17} | 4.4×10^{11} | 5.1×10^{-3} |
| UHV [1573 K] | 1.0×10^{19} | 4.7×10^{12} | 5.4×10^{-2} |
| Syn. Luft [1273 K] | 3.1×10^{15} | 2.1×10^{10} | 2.4×10^{-4} |
| Syn. Luft [1573 K] | 2.0×10^{17} | 3.3×10^9 | 3.8×10^{-3} |

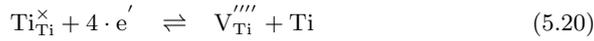
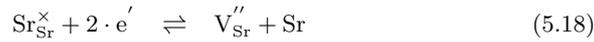
Folge. Ausgehend von der allgemeinen Wandstoßrate (ATKINS 1990)

$$\Gamma_W = \frac{p}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot k_B \cdot T}} = \frac{p}{7,45 \cdot 10^{-23} \frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{s}}} \quad (5.16)$$

ergibt sich die Stoßwahrscheinlichkeit eines Sauerstoffmoleküls mit einer Sauerstoffleerstelle auf der SrTiO₃-Oberfläche zu

$$\Gamma_{\text{OF}} = \frac{\Gamma_W}{\sigma_A} = \frac{p}{9,8 \cdot 10^{-4} \text{Pa} \cdot \text{s}} = \frac{p}{9,8 \cdot 10^{-6} \text{mbar} \cdot \text{s}} \quad (5.17)$$

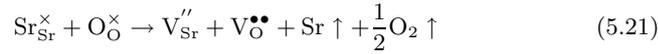
wobei σ_A die mittlere Dichte an Sauerstoffatomen auf einer TiO₂-terminierten SrTiO₃(100)-Oberfläche ist ($1,31 \cdot 10^{19}$ O-Atome pro m²). Daraus kann man folgern, dass bei einem Druck von $9,8 \cdot 10^{-6}$ mbar jede Sauerstoffstelle an der Oberfläche einmal pro Sekunde von einem Restgasmolekül getroffen wird. Bei einem Druck von 10^{-8} mbar, wie er bei den Experimenten unter reduzierenden Bedingungen typisch ist, ergibt sich eine mittlere Lebensdauer von 1000 s für eine Sauerstoffvakanz auf der Oberfläche. Daraus folgt, dass unter reduzierenden Bedingungen die Rekombination von Sauerstoff-Leerstellen mit Sauerstoffatomen aus der Umgebung unwahrscheinlich ist, und die freien Elektronen müssen auf anderem Wege kompensiert werden. Das Kationen-Untergitter wirkt also als Senke oder auch Quelle für freie Elektronen, und durch vollständige oder teilweise Reduktion von Titan oder Strontium kann der Elektronenüberschuss abgebaut werden:



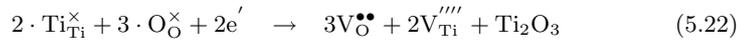
Tab. 5.1 liefert die Energien, die die Reaktionen 5.18, 5.19 und 5.20 erfordern. Es lässt sich folgern, dass die Reaktionen 5.18 und 5.19 zur Kompensation am wahrscheinlichsten sind (AKHTAR et al. 1995, LIDE 1999).

Während unter oxidierenden Bedingungen die Kompensation hauptsächlich über das Strontiumuntergitter läuft und Schottky-artige Defekte erzeugt werden (SZOT et al. 2000, LIANG & BONNELL 1994, SZOT et al. 1997, SZOT & SPEIER 1999, GUNHOLD et al. 2003), kann unter reduzierenden Bedingungen der Elektronenüberschuß nicht auf diese Weise kompensiert werden. Vielmehr wird Strontium vollständig reduziert und dann von der Oberfläche desorbiert. Das führt zu einer kontinuierlichen Zersetzung des SrTiO₃-Kristalls von der Oberfläche aus, die im Kontakt mit der Umgebungsatmosphäre steht. Diese Zersetzung schreitet

mit laufendem Experiment von der Oberfläche aus fort in den Kristall.



Die auf der Oberfläche verbleibenden Elemente Titan, Sauerstoff (Gl. 5.22) und Lanthan (bei den hochdotierten Proben, Gl. 5.23) bilden Inseln und Zweitphasen auf der Oberfläche. Überschüssige Elektronen des ausgebauten O^{2-} führen zu einer Reduktion der Titanatome zu trivalentem Titan.



Eine vollständige Reduktion von Titan mit anschließender Desorption hingegen ist energetisch eher unwahrscheinlich (siehe Tab 5.1).

Mit diesem Modell lassen sich zwanglos die beobachteten Veränderungen der Oberflächen wie Bildung von Zweitphasen und Segregation von Ionen und der damit verbundenen Zersetzung des Kristalls unter Hochtemperaturbehandlung erklären.

6. Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in einen experimentellen Teil, der den Einfluß von Hochtemperaturbehandlung auf La-dotiertes SrTiO_3 zeigt, und einen theoretischen Teil, der anhand defektchemischer Modelle und thermodynamischer Überlegungen ein Modell der beobachteten Vorgänge auf SrTiO_3 -Einkristalloberflächen zu erklären versucht. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf dem Mechanismus zur Bildung der Zweitphasen auf der Oberfläche sowohl unter oxidierenden wie auch unter reduzierenden Bedingungen. Es wurden Studien an SrTiO_3 -Einkristallen durchgeführt. Als experimentelle Parameter wurden Atmosphäre, Temperatur, Zeit der Hochtemperaturbehandlung, Dotierungskonzentration und Oberflächenterminierung variiert. Zur Analyse wurden optische Mikroskopie, AFM, STM, SEM, SAM, AES, MIES, UPS und XPS eingesetzt. Wie man aufgrund der zugrundeliegenden kubischen Kristallstruktur erwarten würde, weisen SrTiO_3 -Einkristalle unabhängig von der Orientierung ihrer Oberfläche unter Hochtemperaturbehandlung ein ähnliches Verhalten auf:

Je nach Sauerstoffpartialdruck kommt es zu einer Bildung von Zweitphasen mit charakteristischer Stöchiometrie. Während man unter oxidierenden Bedingungen die Bildung von SrO_x ($x \approx 1$) Inseln und eine Segregation von Sr an die Kristalloberfläche beobachtet, bilden sich beim Glühen der Kristalle unter reduzierenden Bedingungen Ti_yO_z (mit $y \approx 2$ und $z \approx 3$) Zweitphasen, und es wird eine Segregation von Titan zur Oberfläche hin beobachtet. Hoch dotierte Kristalle aller Orientierungen weisen eine wesentlich höhere Anzahl und Dichte an Zweitphasen auf, und unabhängig vom umgebenden Sauerstoffpartialdruck beim Glühen kommt es zu einer Segregation des La zur Kristalloberfläche. Jedoch zeigen alle drei stabilen Oberflächen (100), (110) wie auch (111) typische Rekonstruktionen (für (110) und (111)) bzw. Stufenbildung (für (100)) nach kurzer Hochtemperaturbehandlung, die dann auch die Anordnung der Inseln auf der Oberfläche beeinflussen (siehe Abb. 6.1). Während sich auf der (100)-Oberfläche dreieckige und leistenförmige Inseln finden, die im 45° Winkel zum unterliegenden Gitter angeordnet sind, findet man auf der (110)-Oberfläche nur Zweitphasen, die parallel zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung liegen. Auf der (111)-Oberfläche wiederum ordnen sich die Zweitphasen im 60° Winkel zu den Probenkanten an. Der Grund dafür liegt in den unterschiedlichen Gitterkonstanten der aufwachsenden Zweitphasen im Vergleich zur unterliegenden SrTiO_3 -Oberfläche. Sowohl bei SrO als auch bei Ti_2O_3 beträgt die Gitterkonstante rund $5,15 \text{ \AA}$. Damit ist ein Aufwachsen paral-

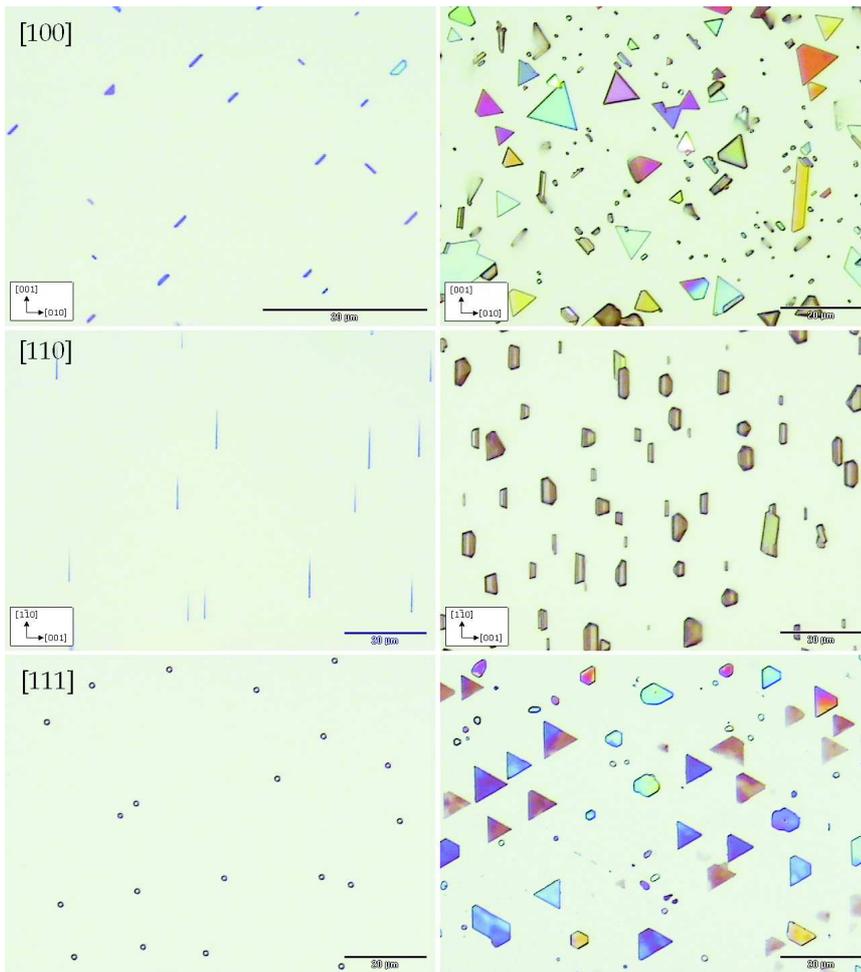


Abb. 6.1: Auflichtmikroskopiebilder von SrTiO_3 -Oberflächen nach 40,5 Tagen Glühung bei 1300 °C in synthetischer Luft: (a) 0,1 At.% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$, (b) 5 At.% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(100)$, (c) 0,1 At.% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(110)$, (d) 5 At.% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(110)$, (e) 0,1 At.% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(111)$, (f) 5 At.% La-dotiertes $\text{SrTiO}_3(111)$.

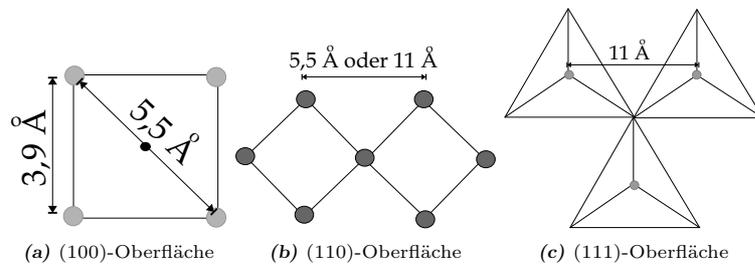


Abb. 6.2: Schematische Darstellung der Geometrie der SrTiO₃-Oberflächen.

lief zu den Probenkanten bzw. dem unterliegenden Gitter auf der (100)-Oberfläche ungünstig (siehe Abb. 6.2 (a)). In einem Winkel von 45° zum unterliegenden Gitter jedoch liegen die Abstände zwischen den Ti-Atomen auf der (100)-Oberfläche bei 5,5 Å, was ein Aufwachsen in dieser Richtung begünstigt. Auf der (110)-Oberfläche betragen die Abstände in paralleler Richtung zwischen den Ti-Atomen der Oberfläche 5,5 Å oder 11 Å, je nach Rekonstruktion, hier ist ein paralleles Aufwachsen bevorzugt (siehe Abb. 6.2 (b)). Wie Abb. 6.2 (c) zeigt, liegen auf der (111)-Oberfläche die Abstände zwischen den Ti-Atomen, welche die Spitzen der Pyramiden bilden, bei 11 Å und bilden gleichseitige Dreiecke mit Kanten, die im 60°-Winkel zu den Probenkanten liegen. Die Stufenbildung und Microfacetierung der Oberfläche ist weitgehend unabhängig von der Umgebungsatmosphäre wie auch Konzentration des Dotierelements La.

6.2 Ausblick

Strontiumtitanateinkristalle wie auch weitgehend epitaktisch gewachsene Dünnschichten zeigen sich damit ungeeignet für den Einsatz als Sauerstoffsensoren, da eine Bildung der Zweitphasen, insbesondere der isolierenden SrO-Schichten, welche sich in oxidierender Atmosphäre bilden, nicht verhindert werden kann. Wahrscheinlich könnte sich jedoch nanokristallines SrTiO₃ als eine funktionellere und kostengünstigere Alternative erweisen, da es in der Produktion nicht nur wesentlich billiger ist, sondern sich auch vielversprechende Perspektiven gezeigt haben. Die Untersuchung der beiden polaren SrTiO₃-Einkristalloberflächen hat gezeigt, dass Hochtemperaturbehandlung dieser Oberflächen zu einer Rekonstruktion führt, bei der die Oberflächen jeweils von unpolaren TiO₂-Oberflächen terminiert sind, und die Kanten und Spitzen auf den Oberflächen jeweils Ti-

Atome bilden, die unter Vakuum-Bedingungen nicht mit Sauerstoff abgesättigt sind. Diese formal reduzierten Ti-Atome führen zu Metall-artigen Zuständen auf der Oberfläche, welche wiederum die Dissoziationswahrscheinlichkeit von Sauerstoff an der Oberfläche deutlich erhöhen. Die Vorstellung bei den Nanokristalliten ist nun, dass auch hier die Kanten jeweils von Ti-Atomen gebildet werden, welche unter reduzierender Atmosphäre nicht vollständig abgesättigt sind und damit die Dissoziation von auftreffenden Sauerstoffmolekülen erhöht. Darüber hinaus zeigten die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit, dass die Zweitphasen besonders an Stufenkanten und Terrassen angelagert werden. Dieser Effekt könnte bei nanokristallinem Material dazu führen, dass die Kristallite an den Korngrenzen zusammenwachsen und durch die Zweitphasen verbunden werden, was eine Selbststabilisierung zur Folge hat. Über den Gehalt an La kann die Menge an Zweitphasen gesteuert werden. Des Weiteren wäre dann auch interessant, wie SrTiO_3 mit umweltrelevanten Gasen (O_2 , NO_2 , NO , CO_2 , CO , CH_4 , H_2O , SO_2 , H_2S) unter Normaldruck ($p \approx 1$ bar) und bei hohen Temperaturen reagiert. Dabei wären die Vorgänge an Einkristalloberflächen im Hinblick darauf interessant, ob vergleichbare defektchemische Prozesse ablaufen. Auf der Grundlage der daraus gewonnenen Erkenntnisse sollte dann auch die Wechselwirkung von nanokristallinem Material mit umweltrelevanten Gasen genauer untersucht werden.

7. Literatur

- AIURA Y, BANDO H, NISHIHARA Y, HARUYAMA Y, KODAIRA S, KOMEDA T, SAKISAKA Y, MARUYAMA T, KATO H (1994). *Adv. Superconduct. VI* **983**: 276.
- AKHTAR MJ, AKHTAR Z, JACKSON RA, CATLOW CRA (1995). *J. Am. Ceram. Soc.* **78**: 421–428.
- ALLERS W, SCHWARZ A, SCHWARZ UD, WIESENDANGER R (1999). *Europhys. Lett.* **48**: 276.
- ASTHAGIRI A, NIEDERBERGER C, FRANCIS AJ, PORTER LM (2003). *Surf. Sci.* **537**: 134–152.
- ATKINS PW (1990): *Physikalische Chemie*. VCH, Weinheim.
- BALACHANDRAN U, EROR NG (1981). *J. Am. Ceram. Soc.* **64**: C75.
- BALACHANDRAN U, EROR NG (1982). *J. Am. Ceram. Soc.* **129**: 1021 – 1026.
- BANDO H, AIURA Y, HARUYAMA Y, SHIMUZU T, NISHIHARA Y (1995). *Vac. Sci. Tech. B* **13**: 1150.
- BANDO H, OCHIAI Y, AIURA Y, HARUYAMA Y, YASUE T, NISHIHARA Y (2001). *Vac. Sci. Tech. B* **19**: 1938–1941.
- BARIN I, KNACKE O (1973): *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. Springer, Berlin.
- BEUERMANN L (voraussichtlich 2005): . Dissertation, Technische Universität Clausthal, Germany.
- BINNING G, ROHRER H (1982). *Helv. Phys. Acta.* **55**: 726.
- BRAUSE M (2000): *Untersuchung zur Wechselwirkung von Metallatomen (Cs, K und Mg) und Molekülen (O₂, CO, CO₂) mit TiO₂-Oberflächen*. Dissertation, Technische Universität Clausthal, Germany.
- CHAN NH, SHARMA RK, SMYTH DM (1981). *J. Am. Ceram. Soc.* **64**: 556 – 562.
- CHAN NH, SHARMA RK, SMYTH DM (1981). *J. Electrochem. Soc.* **128**: 1762–1769.
- CHIANG YM, BIRNIE DP, KINGERY WD (1997): *Physical Ceramics. Principles for Ceramic Science and Engineering*. John Wiley & Sons, New York.
- CLAUS J, LEONARD M, MAIER J (2000). *J. Phys. Chem. Solids* **61**: 1199.
- DANIELS J, HÄRDTL KH (1976). *Philips Res. Rep.* **31**: 489.

- DOYEN G (1982). *Surf. Sci.* **117**: 85.
- ERTL G, KÜPPERS J (1985): Low Energy Electrons and Surface Chemistry. VCH, Weinheim.
- FERGUSON IF (1989): Auger Microprobe Analysis. Adam Hilger, Bristol.
- FUJISAWA S, SUGAWARA Y, MORITA S (1996). *Phil. Mag. A* **75**: 1327.
- FUKUI K, ONISHI H, IWASAWA Y (1997). *Phys. Rev. Lett.* **79**: 4202.
- GÖMANN A, RUDENKIY S, GÖMANN K, BORCHARDT G, MAUS-FRIEDRICHS W (2005). *to be published*.
- GÖMANN A, RUDENKIY S, GÖMANN K, FRERICHS M, BORCHARDT G, MAUS-FRIEDRICHS W (2005). *submitted to Appl. Surf. Sci.*
- GÖMANN K, BORCHARDT G, GUNHOLD A, MAUS-FRIEDRICHS W, LESAGE B, KAITASOV O, BAUMANN H (2003). *Mat. Res. Soc. Proc.* **756**: EE3.1.1–EE3.1.6.
- GONG W, YUN H, NING YB, GREEDAN JE, DATARS WR, STAGER CV (1991). *J. Solid State Chem.* **90**: 320 – 330.
- GUNHOLD A, GÖMANN K, BEUERMANN L, BORCHARDT G, KEMPTER V, MAUS-FRIEDRICHS W (2003). *Anal. Bioanal. Chem.* **375**: 924–928.
- GÜNSTER J (1996): Elektronenspektroskopische Untersuchungen an isolierenden Schichten auf W(110), Al(111) und Si(100). Dissertation, Technische Universität Clausthal, Germany.
- HAGENBECK R, SCHNEIDER-STÖRMANN L, VOLLMANN M, WASER R (1996). *Mat. Sci. Eng.* **B39**: 179.
- HAGSTRUM HD (1978): Studies of adsorbate electronic structure using ion neutralization and photoemission spectroscopy. Plenum Press, New York.
- HAGSTRUM HD, PETRIE P, CHABAN EE (1988). *Phys. Rev. B* **38**(15): 10264.
- HARADA Y, MASUDA S, OZAKI H (1997). *Chem. Rev.* **97**: 1897 – 1952.
- HARADA Y, YAMAMOTO S, AOKI M, MASUDA S, ICHINOKAWA T, KATO M, SAKAI Y (1994). *Nature* **372**: 657.
- HELMBOLD J (2001): Einfluss der Dotierungskonzentration auf den Sauerstofftransport in donatordotiertem SrTiO₃. Dissertation, Technische Universität Clausthal, Germany.
- HELMBOLD J, BORCHARDT G, MEYER R, WASER R, WEBER S, SCHERRER S (2000): Oxygen diffusion in donor doped SrTiO₃: influence of thermal pretreatment, in: BORSTEL G, KRUMINS A, MILLERS D (Hrsg.): *Defects*

- and Surface-Induced Effects in Advanced Perovskites*. Kluwer, Dordrecht: 461–466.
- HEMMEN R, CONRAD H (1991). *Phys. Rev. Lett.* **97**: 1314.
- HENRICH VE, COX PA (1994): *The surface science of metal oxides*. Cambridge University Press, Cambridge.
- HENZLER M, GÖPEL W (1991): *Oberflächenphysik der Festkörper*. J. Teubner Studienbücher, Stuttgart.
- HIGUCHI M, AIZAWA K, YAMAYA K, KODAIRA K (1991). *J. Solid State Chem.* **92**: 573 – 577.
- HÖLSCHER H, RABERG W, SCHWARZ UD, HASBACH A, WIESENDANGER R (1998). *Phys. Rev. B* **57**: 2477.
- HÖLSCHER H, SCHWARZ UD, ZWÖRNER O, WIESENDANGER R (1999). *Phys. Rev. B* **59**: 1661.
- HOWARD SA, YAU JK, ANDERSON HU (1989). *J. Appl. Phys.* **65**(4): 1492 – 1498.
- KANTOROVICH LN, SHLUGER AL, SUSHKO PV, STONEHAM AM (1999). *Surf. Sci.* **444**: 31 – 51.
- KEMPTER V (1998). *Comm. At. Mol. Phys.* **34**: 11 – 26.
- KITAMURA S, IWATSUKI M (1995). *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**: L145.
- KLIEWER JA, KÖHLER JS (1965). *Phys. Rev.* **140**(4A): A1226 – A1240.
- KRISCHOK S (1997): *Untersuchung zur kinetischen Emission beim streifenden Stoß von Ionen (H^+ , He^+ , Ar^+) mit W(110)- und LiF-Oberflächen*. Diplomarbeit, Technische Universität Clausthal, Germany.
- KRISCHOK S (2001): *Wechselwirkung zwischen TiO_2 -Oberflächen und verschiedenen Adsorbatatomen und -molekülen*. Dissertation, Technische Universität Clausthal, Germany.
- KRÖGER FA, VINK HJ (1956). *Solid State Phys.* **3**: 307–435.
- LEE C, YAHIA J, BREBNER JL (1971). *Phys. Rev. B* **3**(8): 2525 – 2533.
- LIANG Y, BONNELL DA (1994). *Surf. Sci.* **310**: 128.
- LIDE DR (Hrsg.) (1999): *Handbook of Chemistry and Physics*, 79th Edition. CRC Press, Boca Raton, Fl.
- MAUS-FRIEDRICHS W (1991): *Charakterisierung der elektronischen Struktur von Alkali-Schichten und Alkali-Gas-Koadsorbat-Systemen auf W(110)*. Dissertation, Technische Universität Clausthal, Germany.

- MAUS-FRIEDRICH W, FRERICHS M, GUNHOLD A, KRISCHOK S, KEMPTER V, BIHLMAYER G (2002). *Surf. Sci.* **515**: 499–506.
- MAYER T (1995): Oxidation von Si(100) und Adsorption von C₆₀-Molekülen auf Silizium: Untersuchungen mit MIES, UPS, XPS und LEED. Diplomarbeit, Technische Universität Clausthal, Germany.
- MERZBACHER E (1970): Quantum Mechanics. Jon Wiley & Sons, New York.
- MEYER R (2002): Modellierung transienter Vorgänge in donatordotiertem Strontiumtitanat. Dissertation, RWTH Aachen, Germany.
- MEYER R, WASER R, HELMBOLD J, BORCHARDT G (2002): Cation surface segregation in donor-doped SrTiO₃ under oxidizing conditions. *J. Electroceram.* **9**: 101–110.
- MEYER R, WASER R, HELMBOLD J, BORCHARDT G (2003): Observation of vacancy defect migration in the cation sublattice of complex oxides by ¹⁸O tracer experiments. *Phys. Rev. Lett.* **90**: 10.
- MOOS R (1994): Donatordotierungen im Strontiumtitanat: Elektrische Eigenschaften und modellhafte Beschreibung. Fortschritt-Berichte VDI 5 362. VDI Verlag, Düsseldorf.
- MOOS R, HÄRDTL KH (1997). *J. Am. Ceram. Soc.* **80**: 2549–2962.
- MORGNER H (2000). *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **42**: 387 – 488.
- MÜLLER J (2000): Kryo-Rasterkraftmikroskopie an biologischen Systemen. Dissertation, Universität Hamburg, Germany.
- OCHS D, BRAUSE M, KRISCHOK S, STRACKE P, MAUS-FRIEDRICH W, PUCHIN V, POPOV A, KEMPTER V (1998). *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* **88 - 91**: 725 – 732.
- OHNESORGE F, BINNING G (1993). *Science* **260**: 1451.
- PALADINO AE, RUBIN LG, WAUGH JS (1965). *J. Phys. Chem. Solids* **26**: 391–397.
- POJANI A, FINOCCHI F, NOGUERA C (1999). *Appl. Surf. Sci.* **142 (1-4)**: 177–181.
- POJANI A, FINOCCHI F, NOGUERA C (1999). *Surf. Sci.* **442 (2)**: 179–198.
- RUDDLESDEN SN, POPPER P (1957). *Acta Cryst.* **10**: 538.
- RUDDLESDEN SN, POPPER P (1958). *Acta Cryst.* **11**: 54–55.
- SAKAGUCHI I, HANEDA H, HISHITA A, WATANABE A, TANAKA J (1997). *Nucl. Instrum. Meth. B* **94**: 411.

- SCHWARZ (1996): Scanning Force Microscopy. VCH Verlag, Weinheim.
- SHANNON RD (1976). *Acta Cryst.* **32**.
- SMYTH DM (2000): The Defect Chemistry of Metal Oxides. Oxford University Press, Oxford.
- STRACKE PR (2000): Elektronenspektroskopische Untersuchungen der Metaladsorption auf MgO. Dissertation, Technische Universität Clausthal, Germany.
- SZOT K, SPEIER W (1999). *Phys. Rev. B* **60**: 5909–5926.
- SZOT K, SPEIER W, BREUER U, MEYER R, SZADE J, WASER R (2000). *Surf. Sci.* **460**: 112–128.
- SZOT K, SPEIER W, HERION J, FREIBURG C (1997). *Appl. Phys. A* **64**: 55.
- TERSOFF J, HAMANN DR (1985). *Phys. Rev. B* **31**: 805.
- VAN DER HEIDE PAW, JIANG QD, KIM YS, RABALAIS JW (2000). *Surf. Sci.* **473**: 59 – 70.
- WEI H, MAUS-FRIEDRICHS W, LILIENKAMP G, KEMPTER V, HELMBOLD J, GÖMANN K, BORCHARDT G (2002). *J. Electroceram.* **8**: 221–228.
- WEST AR (1992): Grundlagen der Festkörperchemie. VCH-Verlag, Weinheim.
- WIEGERSHAUS F (1997): Elektronenemission bei Stoßprozessen leichter Ionen mit Metall- und Isolatoroberflächen. Dissertation, Technische Universität Clausthal, Germany.
- WIESENDANGER R (1994): Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy. Cambridge University Press, Cambridge.
- WORATSCHEK B, SESSELMANN W, KÜPPERS J, ERTL G (1987). *Surf. Sci.* **180**: 187.
- ZANGWILL A (1989): Physics of surfaces. Cambridge University Press, Cambridge.
- ZURBUCHEN MA, LETTIERI J, JIA Y, SCHLOM DG, STREIFFER SK, HAWLEY ME (2001). *J. Mat. Res.* **16** (2): 489–502.

A. Anhang

A.1 Symbolverzeichnis

| | |
|-----------------|--|
| A | Akzeptoren |
| At.-% | Dotierungskonzentration in Atomprozent |
| α | Stöchiometrieabweichungen einer Verbindung |
| d | Abstand |
| D | Diffusionskoeffizient |
| D | Donatoren |
| E | elektrisches Feld |
| E_A | Aktivierungsenergie |
| E_F | Fermienergie |
| E_S | Reaktionsenthalpie einer Strontiumleerstelle |
| e | Elektron |
| e_0 | Elementarladung |
| $e\Phi$ | Austrittsarbeit - work function |
| ϵ_0 | elektrische Feldkonstante |
| ϵ_r | Dielektrizitätszahl |
| Φ, φ | elektrisches Potential |
| $\bar{\Phi}$ | mittlere lokale Barrierenhöhe |
| G | Freie Enthalpie |
| Γ_w | allg. Wandstoßrate |
| h | Defektelektron (Loch) |
| h | Planksches Wirkungsquantum ($6,626 \cdot 10^{-35}$ Js) |
| \hbar | reduziertes Planksches Wirkungsquantum ($\hbar = h/2\pi$) |
| H | Enthalpie |
| H_{if} | Übergangsmatrixelement |
| I_T | Tunnelstrom |
| j_e | einfallende Stromdichte |
| j_t | transmittierte Stromdichte |
| k_B | Boltzmannkonstante ($1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$) |

| | |
|-----------------------------------|--|
| $K(T)$ | Massenwirkungskonstante |
| K^0 | Vorfaktor der Massenwirkungskontanten |
| n | Elektronenkonzentration |
| $N(E)$ | Energieverteilung der Elektronen |
| p | Druck |
| $p(\text{O}_2)$ | Sauerstoffpartialdruck |
| p | Löcherkonzentration |
| R | Widerstand |
| ρ | Raumladung |
| $\rho(E)$ | Oberflächenzustandsdichte |
| σ | spezifischer Widerstand |
| S | Entropie |
| T | Temperatur |
| T | Transmissionskoeffizient |
| t | Zeit |
| V | Gitterfehlstelle |
| Ψ | Wellenfunktion |
| $[]$ | Konzentrationsklammern |
| $[A']$ | Konzentration an Akzeptoren |
| $[D^\bullet]$ | Konzentration an Donatoren |
| $[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ | Konzentration an Sauerstoffleerstellen |
| $[V_{\text{Sr}}^{\prime\prime}]$ | Konzentration an Strontiumleerstellen |

A.2 Abkürzungen

| | |
|------|---------------------------------|
| AES | Auger Electron Spectroscopy |
| AC | Auger Capture |
| AD | Auger Deexcitation |
| AFM | Atomic Force Microscopy |
| AN | Auger Neutralization |
| AU | Autodetachment / Autoionization |
| BDOS | Bulk Density of States |

| | |
|-------|--|
| CBm | Conduction Band minimum |
| CCI | Constant Current Imaging |
| CHI | Constant Height Imaging |
| CVD | Chemical Vapor Deposition |
| DOS | Density of states |
| FWHM | Full Width at Half Maximum |
| HT | Hochtemperaturbereich |
| KEE | Kinetic Electron Emission |
| MIES | Metastable Impact Electron Spectroscopy |
| MIEEM | Metastable Impact Electron Emission Microscopy |
| MT | Mittlerer Temperaturbereich |
| NT | Niedertemperaturbereich |
| PEE | Potential Electron Emission |
| PEEM | Photoelectron Emission Microscopy |
| RC | Resonanter Capture |
| RI | Resonante Ionisation |
| RN | Resonante Neutralisation |
| RP | Ruddlesden-Popper(-Phase) |
| RT | Resonanter Transfer |
| SDOS | Surface Density of States |
| SAM | Scanning Auger Microscopy |
| SEM | Scanning Electron Microscopy |
| STM | Scanning Tunneling Microscopy |
| STS | Scanning Tunneling Spectroscopy |
| UHV | Ultrahigh Vacuum |
| UPS | Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy |
| XPS | X-Ray Photoelectron Spectroscopy |
| VBM | Valence Band Maximum |
| WF | Work Function |

A.3 Publikationen im Rahmen dieser Arbeit

- W. Maus-Friedrichs, A. Gunhold, M. Frerichs, V. Kempter, *The interaction of CO₂ and H₂O with Sr films studied with MIES und UPS (HeI)*, Surface Science **488** (2001) 239-248
- A. Gunhold, K. Gömann, L. Beuermann, M. Frerichs, G. Borchardt, V. Kempter, W. Maus-Friedrichs, *Geometric structure and chemical composition of SrTiO₃ surfaces heated under oxidizing and reducing conditions*, Surface Science **507-510** (2002) 447-452
- W. Maus-Friedrichs, M. Frerichs, A. Gunhold, S. Krischok, V. Kempter, G. Bihlmayer, *The Characterisation of SrTiO₃(001) with MIES, UPS(HeI) and First-Principles Calculations*, Surface Science **515** (2002) 499-506
- A. Gunhold, L. Beuermann, M. Frerichs, V. Kempter, K. Gömann, G. Borchardt, W. Maus-Friedrichs, *Island formation on 0,1 at.-% La-doped SrTiO₃(100) at elevated temperatures under reducing conditions*, Surface Science **523** (2003) 80-88
- A. Gunhold, K. Gömann, L. Beuermann, V. Kempter, G. Borchardt, W. Maus-Friedrichs, *Nanostructures on La-doped SrTiO₃ surfaces*, Analytical and Bioanalytical Chemistry **375** (2003) 924-928
- K. Gömann, G. Borchardt, A. Gunhold, W. Maus-Friedrichs, B. Lesage, O. Kaitasov, H. Baumann, *Cation Transport and Surface Reconstruction in Lanthanum Doped Strontium Titanate at High Temperatures*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **756** (2003) EE3.1.1-EE3.1.6
- A. Gunhold, L. Beuermann, K. Gömann, G. Borchardt, V. Kempter, W. Maus-Friedrichs, S. Piskunov, E. A. Kotomin, S. Dorfman, *Study of the electronic and atomic structure of thermally treated SrTiO₃(110) surfaces*, Surface and Interface Analysis **35**, 12 (2003) 998-1003
- K. Gömann, G. Borchardt, A. Gunhold, W. Maus-Friedrichs, H. Baumann, *Ti-diffusion in La-doped SrTiO₃ single crystals*, Physical Chemistry and Chemical Physics **6** (2004) 3639-3644
- A. Gunhold, K. Gömann, L. Beuermann, V. Kempter, G. Borchardt, W. Maus-Friedrichs, *Changes in the surface topography and electronic structure of SrTiO₃(110) single crystals heated under oxidizing and reducing conditions*, Surface Science **566** (2004) 105-110
- A. Gunhold, K. Gömann, L. Beuermann, M. Frerichs, V. Kempter, G. Borchardt, W. Maus-Friedrichs, *Donor Doped SrTiO₃(100) Under Reducing and Oxidizing Conditions*, eingereicht bei Journal of Electroceramics

- A. Gömann, K. Gömann, M. Frerichs, V. Kempter, G. Borchardt, W. Maus-Friedrichs, *Electronic Structure and Topography of Annealed SrTiO₃(111) Surfaces Studied with MIES and STM*, im Druck Applied Surface Science
- K. Gömann, G. Borchardt, A. Gömann, W. Maus-Friedrichs, B. Lesage, O. Käitsov, S. Hoffmann-Eifert, T. Schneller, *Sr diffusion in undoped and La-doped SrTiO₃ single crystals under oxidizing conditions*, im Druck Physical Chemistry and Chemical Physics

A.4 Konferenzbeiträge im Rahmen dieser Arbeit

- *Electronic and geometric structure of SrTiO₃ surfaces heated under oxidizing and reducing conditions* (European Conference on Surface Science (ECOSS) 20 (2001) in Krakau, Vortrag)
- *Untersuchungen zur elektronischen Struktur von reinem und gasbedecktem Sr und SrTiO₃* (Deutsche Physikalische Gesellschaft (DPG), Frühjahrstagung (2001) in Hamburg, Poster)
- *Kombinierte UPS (HeI), MIES und „ab initio“-Untersuchungen an SrTiO₃* (DPG-Frühjahrstagung (2002) in Regensburg, Poster)
- *Zweitphasen auf geheizten, La-dotierten SrTiO₃(100)-Oberflächen unter oxidierenden Bedingungen* (DPG-Frühjahrstagung (2002) in Regensburg, Poster)
- *Nanostrukturen auf La-dotierten SrTiO₃(100)-Oberflächen* (Angewandte Oberflächenanalytik (AOFA) 12 (2002) in Kaiserslautern, Poster)
- *Electronic structure and topography of heated SrTiO₃(110) surfaces studied with MIES, STM and AFM* (DPG-Frühjahrstagung (2003) in Dresden, Poster)
- *Changes in the surface topography and electronic structure of SrTiO₃(110) single crystals heated under oxidizing and reducing conditions* (ECOSS 22 (2003) in Prag, Poster)
- *Mechanismus zur Bildung von Zweitphasen auf SrTiO₃-Oberflächen: Einfluss von Dotierung, Sauerstoffpartialdruck und Oberflächenpräparation* (eingeladener Vortrag der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) an der TU Ilmenau (2004))
- *Electronic structure and topography of annealed SrTiO₃(111) surfaces studied with MIES and STM* (AOFA 13 (2004) in Dresden, Poster)