

Dissertation

Mikroskopische und spektroskopische Untersuchungen an SrTiO₃-Oberflächen

Bearbeiter: Lars Beuermann
Zeitraum: August 2008 bis Juli 2009
Methodik: AFM, STM, STS und MIES/UPS
Betreuer: Prof. W. Maus-Friedrichs



Motivation:

Strontiumtitanat (SrTiO₃) wurde in den letzten Jahren wegen seiner Bedeutung als Modellsubstanz für Perowskite und seiner zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten intensiver erforscht. Im Bereich der Hochtemperatur-Sauerstoff-Sensoren ist es als vielversprechendes Material im Gespräch. Auf der Oberfläche des SrTiO₃-Sensors kommt es jedoch unter typischen Einsatzbedingungen (bei ca. 1300 K) zur Bildung von Zweitphasen, die den Sensor blind werden lassen. Die Erforschung dieser Zweitphasenbildung mittels mikroskopischer (AFM und STM) und spektroskopischer (STS und MIES/UPS) Meßmethoden bildet den Schwerpunkt dieser Arbeit.

Meßergebnisse

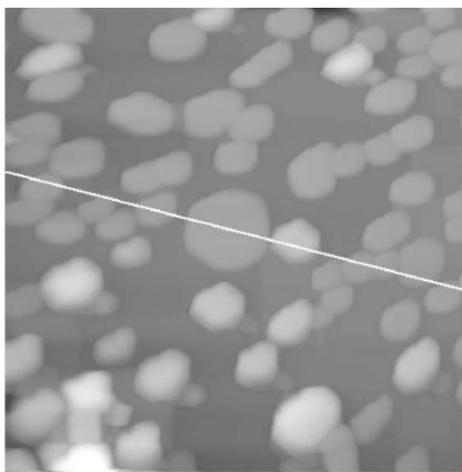


Fig. 1: SIM-Bild für 0,1 at.% La-dotiertes SrTiO₃(100) geheizt bei 1300 °C für 25 h im UHV

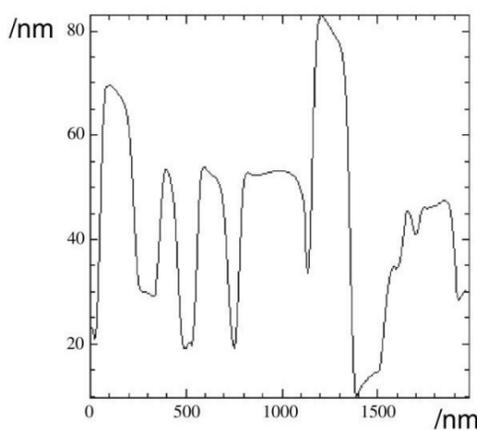


Fig. 2: Höhenprofil entlang der weißen Linie (Fig. 1)

Für eine systematische Erforschung der SrTiO₃-Oberflächen wurden Einkristalle mit (100)- und (110)-Orientierung, die niedrig (0,1 at.%) oder hoch (5 at.%) mit La dotiert waren, verwendet. Nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen im UHV oder an Luft sind die Oberflächen anschließend auf den Mechanismus zur Bildung von Zweitphasen hin untersucht worden.

Die AFM- und STM-Messungen bestätigen die Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Messungen und zeigen bei atomarer Auflösung gut die einzelnen Atomreihen der rekonstruierten Oberfläche. Die STS-Messungen wurden während einer STM-Messung regelmäßig an ausgewählten Punkten durchgeführt (Punkteraster). Die so erhaltenen Strom-Spannung-Kurven ($I_T U_T$) für die Bereiche zwischen den Inseln zeigen den Verlauf eines Isolators mit einer Bandlücke von 3,2 eV. Die gemessenen STS-Kurven auf den Inseln zeigen dagegen eher metallisches Verhalten.

Heizt man die Proben unter oxidierenden Bedingungen, so führt dies zur Bildung von SrO_x-Inseln ($x \approx 1$) und zur Segregation von Sr an die Oberfläche. Wird die Probe dagegen unter reduzierenden Bedingungen geheizt, dann bilden sich Ti_yO_z-Zweitphasen ($y \approx 2$ und $z \approx 3$) mit einer Segregation von Ti zur Oberfläche hin. Für hoch dotierte Kristalle aller Orientierungen erhöhen sich Anzahl und Dichte der Zweitphasen. Unabhängig davon, ob die Wärmebehandlung unter reduzierenden oder oxidierenden Bedingungen durchgeführt wurde, kommt es zu einer Segregation von La zur Oberfläche.

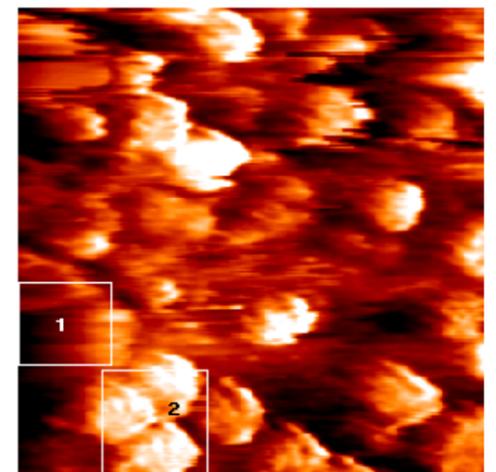


Fig. 3: STM-Bild (100 x 100 nm²) von 5 at.% La-dotiert. SrTiO₃(100) geheizt bei 1000 °C für 150 h im UHV

Spektroskopie: 1=violett; 2=rot

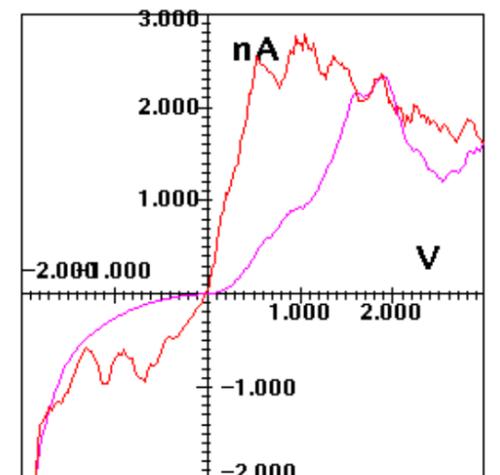


Fig. 4: I-U-Kurven der STS-Messungen (Gebiete 1 und 2 aus Fig. 3)

Veröffentlichungen

- **Study of SrO segregation on SrTiO₃(100) surfaces.** Han Wei, L. Beuermann, J. Helmbold, G. Borchardt, V. Kempter, G. Lilienkamp, W. Maus-Friedrichs. Journal of the European Ceramic Society 21 (2001) 1677-1680
- **Geometric structure and chemical composition of SrTiO₃ surfaces heated under oxidizing and reducing conditions.** A. Gunhold, K. Gömann, L. Beuermann, M. Frerichs, G. Borchardt, V. Kempter, W. Maus-Friedrichs. Surface Science 507-510 (2002) 447-452
- **Island formation on 0.1 at.% La-doped SrTiO₃(100) at elevated temperatures under reducing conditions.** Gunhold, L. Beuermann, M. Frerichs, V. Kempter, K. Gömann, G. Borchardt, W. Maus-Friedrichs. Surface Science 523 (2003) 80-88
- **Nanostructures on La-doped SrTiO₃ surfaces.** Gunhold, K. Gömann, L. Beuermann, V. Kempter, G. Borchardt, W. Maus-Friedrichs. Analytical and Bioanalytical Chemistry 375 (2003) 924-928
- **Study of the electronic and atomic structure of thermally treated SrTiO₃(110) surfaces.** A. Gunhold, L. Beuermann, K. Gömann, G. Borchardt, V. Kempter, W. Maus-Friedrichs, S. Piskunov, E. A. Kotomin and S. Dorfman. Surface and Interface Analysis 35 (2003) 998-1003
- **Changes in the surface topography and electronic structure of SrTiO₃(110) single crystals heated under oxidizing and reducing conditions.** A. Gunhold, K. Gömann, L. Beuermann, V. Kempter, G. Borchardt, W. Maus-Friedrichs. Surface Science 566-568 (2004) 105-110

Ausblick

Als sinnvolle Alternative könnte sich nanokristallines SrTiO₃ erweisen, da es einerseits billiger zu produzieren ist und andererseits interessante Perspektiven bietet. Möglicherweise werden auch bei den Nanokristalliten die Kanten von Ti-Atomen gebildet, die unter reduzierenden Bedingungen nicht vollständig abgesättigt sind. Das erhöht die Dissoziationswahrscheinlichkeit von auftreffenden Sauerstoffmolekülen. Außerdem zeigte sich, daß die Zweitphasen besonders an Stufenkanten und Terrassen angelagert werden. Bei Nanokristalliten könnte dieser Umstand dazu führen, daß sie an den Korngrenzen zusammenwachsen, verbunden durch die Zweitphasen. Über den La-Anteil ließe sich dann die Menge an Zweitphasen steuern. Außerdem sollte die Wirkung umweltrelevanter Gase (z.B. O₂, CO₂ etc.) bei Normaldruck und hohen Temperaturen auf die Nanokristallite erforscht werden.