

Wachstum und Struktur von Titandioxid auf den Übergangsmetalloberflächen Re(10-10) und Ru(0001)

**Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**

**eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin**

vorgelegt von

**Dirk Rosenthal
aus Karl-Marx-Stadt**

im März 2007

- 1. Gutachter: Prof. Dr. Klaus Christmann**
- 2. Gutachter: Prof. Dr. Helmut Baumgärtel**

Disputation am 31.05.2007

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	9
2	TITAN, RHENIUM UND RUTHENIUM	11
2.1	Rhenium	11
2.1.1	Die Re(10-10)-Oberfläche	12
2.1.2	Die verwendeten Rheniumkristalle	12
2.2	Ruthenium	13
2.3	Titan	13
2.4	Legierungen von Titan mit Rhenium und Ruthenium	14
2.5	Sauerstoffadsorbatsysteme auf Rhenium und Ruthenium.....	15
3	TITANOXIDE	16
3.1	Rutil.....	17
3.2	Anatas	18
3.3	Brookit	18
3.4	Zur Thermodynamik der Titandioxidmodifikationen	19
3.5	Oberflächen der Titandioxide.....	19
3.6	Filmwachstum von Titanoxiden	20
4	FILMWACHSTUM	22
4.1	Thermodynamische Betrachtung des Filmwachstums	22
4.2	Mikroskopisch kinetische Betrachtung des Filmwachstums	23
4.3	Volumendiffusion im Rutil.....	25
4.4	Modelle zum Schichtwachstum	25
4.4.1	Wachstumsmodell ohne Diffusion: Poisson-Verteilung	26
4.4.2	Wachstumsmodell „Gleichmäßiges simultanes Multilagenwachstum“	28
4.4.2.1	Beispiele für das gleichmäßige simultane Multilagenwachstum	29
4.4.2.2	Mathematische Formulierung des gleichmäßigen simultanen Multilagenwachstums.....	31
5	METHODEN	34
5.1	Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)	34
5.1.1	Überstrukturen und Auslöschungen	36
5.1.2	LEED-Intensitäten	38
5.1.3	Transferweite und Reflexprofile	38
5.1.4	Facetten	39
5.2	Streuung langsamer Heliumionen (LEIS)	43
5.2.1	Das Einfachstoßmodell	44

5.2.2	Mehrfachstreuung	44
5.2.3	Quantifizierung	45
5.2.4	Die Intensitätsauswertung in LEIS.....	45
5.3	Rumpfelektronenspektroskopie (XPS)	49
5.3.1	Kugelschalenanalysator	52
5.3.2	Spektrenaufnahme.....	52
5.3.3	Zur Analyse des XP-Spektrums	54
5.3.3.1	Untergrundabzug	55
5.3.3.2	Bindungsenergie.....	56
5.3.3.3	Spin-Bahn Aufspaltung	57
5.3.3.4	Halbwertsbreite	57
5.3.3.5	Bindungsenergieverschiebung.....	58
5.3.4	XPS-Signalanpassung der Titanoxide.....	58
5.3.4.1	Titan-2p XP-Spektren von TiO	59
5.3.4.2	Titan-2p XP-Spektren von Ti ₂ O ₃	59
5.3.4.3	Titan-2p XP-Spektren von TiO ₂	60
5.3.4.4	Sauerstoff-1s XP-Spektren	60
5.3.4.5	Signalanpassung	61
5.3.5	Quantifizierung	61
5.3.5.1	Intensitäten in der X-ray Photoelektronenspektroskopie als Funktion der Aufdampfzeit	63
5.3.5.1.1	Intensitäten des Wachstums ohne Diffusion (Poisson-Verteilung).....	64
5.3.5.1.2	Intensitäten des gleichmäßigen simultanen Multilagenwachstums	64
5.4	Rastertunnelmikroskopie (STM).....	68
5.4.1	Tunneleffekt und Tunnelstrom.....	68
5.4.2	Messmodus und Höhenmessung (Kontrast).....	69
5.4.3	Kalibrierung des STM.....	70
5.5	Röntgenbeugung (XRD)	72
5.5.1	Dreidimensionale Darstellung von Kristallen – die stereografische Projektion und die Polfigur	72
5.5.2	Wulff-Konstruktion.....	73
5.5.3	Röntgenbeugung	73
6	DIE UHV-APPARATUREN, EXPERIMENTELLES	76
7	ERGEBNISSE	80
7.1	Titan auf Re(10-10).....	80
7.1.1	LEIS.....	80
7.1.2	LEED	85
7.1.3	XPS	86
7.2	Das System TiO_x/Re(10-10).....	87
7.2.1	Filmpräparationsbedingungen.....	87
7.2.2	Die pg(2x2)-LEED-Phase bezüglich Re(10-10)	88
7.2.2.1	Dicke Titanoxidschichten oberhalb 7,5 Titan-Monolagen	88
7.2.2.1.1	LEED	88
7.2.2.1.2	LEED nach Heizen im UHV	93
7.2.2.1.3	XPS.....	94
7.2.2.1.4	XRD.....	97
7.2.2.2	Dünne Titanoxidschichten bis zu 7,5 Titanmonolagen.....	98
7.2.2.2.1	LEED	98
7.2.2.2.2	XPS.....	99
7.2.2.2.3	LEIS.....	101
7.2.3	Variation der Aufdampfparameter – das Auftreten der Pseudo(1x1)-LEED-Phase	102
7.2.3.1	Aufdampfen auf eine Titanmonolage statt der (1x3)-2O/Re(10-10) Sauerstoffphase	102
7.2.3.1.1	Präparationsbedingungen und XPS.....	102
7.2.3.1.2	LEED	102

7.2.3.2	Sauerstoffpartialdruck zwischen 9×10^{-8} und 1×10^{-7} mbar – das alleinige Auftreten einer streifigen Pseudo(1x1)-Struktur	107
7.2.3.2.1	XPS	107
7.2.3.2.2	LEED	108
7.2.4	Experimente bei niedrigeren Aufdampftemperaturen und Zusammenfassung	111
7.3	Das System $\text{TiO}_x/\text{Ru}(0001)$	112
7.3.1	Filmpräparation	112
7.3.2	Die erste Lage Titanoxid (Monolage)	112
7.3.2.1	Rastertunnelmikroskopie (STM)	112
7.3.2.2	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	115
7.3.3	Die Kalibrierung der Titan-Aufdampftrate mit Hilfe der Titanoxid-Monolagenbestimmung	116
7.3.4	Präparation und Eigenschaften der zweiten Lage	117
7.3.5	Filme mit mehr als zwei Monolagen	118
8	DISKUSSION	123
8.1	Das System $\text{TiO}_x/\text{Re}(10-10)$	123
8.1.1	Titan auf $\text{Re}(10-10)$, die Monolageneichung	123
8.1.2	Strukturen und Morphologie der Filme	126
8.1.2.1	Die $pg(2 \times 2)$ -LEED-Phase – Rutil(011)-(2x1)/ $\text{Re}(10-10)$	126
8.1.2.2	Die Pseudo(1x1)-LEED-Phase – Rutil(100)/ $\text{Re}(10-10)$	133
8.1.2.3	Die streifige Pseudo(1x1)-LEED-Phase	136
8.1.3	Filmwachstum	137
8.2	Das System $\text{TiO}_x/\text{Ru}(0001)$	141
8.2.1	Die Monolageneichung	141
8.2.2	Struktur und Morphologie der Filme	142
8.3	Vergleich beider Systeme untereinander und mit der Literatur	147
9	AUSBLICK: GOLD AUF RUTIL(110)/RU(0001) UND RUTIL(011)-(2X1)/RE(10-10)	149
9.1	Gold auf Rutil(110)/Ru(0001)	149
9.2	Gold auf Rutil(011)-(2x1)/Re(10-10)	150
10	ZUSAMMENFASSUNG	153
11	SUMMARY	156
12	LITERATURVERZEICHNIS	158
13	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	165
14	TABELLENVERZEICHNIS	173
	PUBLIKATIONSLISTE	174
	KONFERENZBEITRÄGE	174
	DANKSAGUNG	176