

13 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.0-1: Größenanpassung von fünf Titandioxidoberflächen auf links: der Re(10-10) und rechts: der hexagonalen Ru(0001)-Oberfläche	11
Abbildung 2.1-1: Die Rheniumkristallstruktur, links im Aufriss mit primitiver und symmetrieadaptierter Elementarzelle sowie zwei Schnittmöglichkeiten für die Re(10-10)-Oberfläche (rot bzw. grün gestrichelt), rechts die resultierenden Re(10-10)-Oberflächen, die rechte entspricht dem grün gestrichelten Schnitt und ist die tatsächlich vorkommende.....	12
Abbildung 2.4-1: Das Phasendiagramm für Ti/Re (aus [24], S. 261).....	14
Abbildung 2.4-2: Das Phasendiagramm für Ti/Ru (aus [24], S. 271).....	15
Abbildung 2.5-1: Titan-Sauerstoff-Phasendiagramm (aus [24] S. 212)	16
Abbildung 3.1-1: Elementarzelle von Rutil, links in Zentralperspektive, rote Kugeln sind Sauerstoff, blaue Kugeln Titan, rechts in der Oktaeder-Darstellung	17
Abbildung 3.2-1: Elementarzelle von Anatas, links in Zentralperspektive, rote Kugeln sind Sauerstoff, blaue Kugeln Titan, rechts in der Oktaeder-Darstellung	18
Abbildung 3.3-1: Elementarzelle von Brookit, rote Kugeln sind Sauerstoff, blaue Kugeln Titan, rechts in der Oktaeder-Darstellung	19
Abbildung 4.1-1: Die drei thermodynamischen Wachstumsmodi	23
Abbildung 4.2-1: Potentialverlauf der Ehrlich-Schwoebel-Barriere.....	24
Abbildung 4.4-1: Schichtdickenverteilung für das Wachstum ohne Diffusion	28
Abbildung 4.4-2: Verlauf der exponierten und Gesamtfläche der ersten Lage für $m = 5$. Die Anzahl simultan wachsender Lagen (S_w) ist immer aufzurunden, der Beginn des Wachstums einer neuen Lage ist mit Pfeilen markiert.....	29
Abbildung 4.4-3: Schichtdickenverteilungsmodell für $m = 8$, schwarz gezeichnet sind die bereits entstandenen Inseln mit $S_w = 6$, rot die neu aufgedampfte Stoffmenge innerhalb eines bestimmten Zeitintervalls zu $S_w = 7$ führend.	30
Abbildung 4.4-4: Für drei verdampfte Monolagenäquivalente sind die Schichtdickenverteilungen mit $m = 5$ (grün, erste Lage ist gefüllt, $S_w = m = 5$) und $m = 10$ (blau, $S_w = 8$) für das gleichmäßige simultane Multilagenwachstum und zum Vergleich für die Poisson-Verteilung (schwarz, $S_w = 8$) gezeigt.	30
Abbildung 5.1-1: Links: Beugung an eindimensionaler Kette aus Atomen und rechts: schematisches LEED - Experiment.....	34
Abbildung 5.1-2: Ewaldkugel für eindimensionale Atomkette mit dem Ursprung (0,0)	36

Abbildung 5.1-3: links Realraumstruktur mit Gleitspiegellinie g , rechts schematisches LEED-Bild mit Auslöschungen der Reflexe der Form $(2n+1,0)$	37
Abbildung 5.1-4: LEED-Facettenreflexe im Realraum- und Reziprokbild	39
Abbildung 5.1-5: Beispiel eines zweidimensionalen, rechteckigen Gitters aus [64].....	40
Abbildung 5.1-6: Das Beispiel von Tucker im Real- (fett gezeichnet) und Reziprokraum (dünn gezeichnet), zur Erklärung – siehe Text.	42
Abbildung 5.2-1: Prinzipieller Aufbau eines LEIS-Experiments mit dem Streuwinkel ϑ und dem Einfallswinkel Ψ (gemessen zur Oberfläche).....	43
Abbildung 5.2-2: LEIS Spektren von 1000 eV He^+ -Ionen auf $\text{Re}(10\text{-}10)$ in Richtung $[0001]$ (senkrecht zu den Gräben) unter Variation des Einfallswinkels Ψ (gemessen zur Oberfläche).....	46
Abbildung 5.2-3: LEIS Spektrum von Gold auf Titandioxid, der Einfallswinkel beträgt 45°	47
Abbildung 5.3-1: Prinzipieller Aufbau eines XPS-Experiments	49
Abbildung 5.3-2: Energiediagramm der Spektrenbreiten nach Austritt aus der Probe und bei Eintritt in den Analysator, grün entspricht dem Beschleunigen, schwarz dem Abbremsen auf dem Weg in den Analysator	51
Abbildung 5.3-3: XPS-Energiediagramm (grün mit Vorspannung, schwarz ohne)	51
Abbildung 5.3-4: XP-Übersichtsspektrum des verwendeten Rheniumkristalls.....	54
Abbildung 5.3-5: XP-Übersichtsspektren von Titandioxid (rot) und Rhenium (schwarz)	55
Abbildung 5.3-6: XPS-Signalintensitätsverläufe für Lagenwachstum unter Variation der mittleren inelastischen freien Weglänge λ , weitere Parameter – siehe Text.....	66
Abbildung 5.3-7: XPS-Signalintensitätsverläufe des gleichmäßigen simultanen Multilagenwachstum unter Variation von m sowie der Poisson-Verteilung	67
Abbildung 5.4-1: Prinzipieller Aufbau eines STM-Experimentes, die atomare Struktur der STM-Spitze ist angedeutet.	68
Abbildung 5.4-2: Energieniveaudiagramm für das Tunnelereignis	69
Abbildung 5.4-3: Die $(2 \times 2)\text{O-Ru}(0001)$ -Phase mit Abstandsmessung parallel zur x -Achse ($I = 0,18 \text{ nA}$, $U = 0,6 \text{ V}$, 50 \AA^2)	70
Abbildung 5.4-4: Links STM-Bild Titanoxid auf $\text{Ru}(0001)$, (380 \AA^2 , $I = \text{nA}$, $U = \text{V}$), rechts Höhenprofil entlang der schwarzen Linie im STM-Bild – siehe Text.	71
Abbildung 5.5-1: Links die stereografische Projektion mit Nord-, Südpol (N, S) sowie der Projektionsebene (PE) und rechts die Auftragung eines Flächenpols P in die Polfigur ..	72

Abbildung 5.5-2: Messanordnung für $\theta/2\theta$ Aufnahmen: Röntgenstrahl, Detektor und die Normale der gemessenen Ebenen liegen in einer Ebene.....	73
Abbildung 5.5-3: Links das Goniometer mit dem 2D-Detektor und dem Re-Kristall, rechts die Geometrie des Goniometers und die zugehörigen Winkelbezeichnungen.....	74
Abbildung 5.5-4: Schematische Darstellung der Texturmessung: gemessen werden alle Ebenen mit dem fest eingestellten $\theta/2\theta$ -Wert, deren Oberflächennormale um den Winkel χ gegen die Kristallnormale verkippt ist.....	75
Abbildung 6.0-1: Die Berliner UHV-Kammer ESCA-Lab V (Bezeichnungen – siehe Text).	77
Abbildung 6.0-2: Blick durch das große UHV-Kammer-Fenster	78
Abbildung 6.0-3: Seitenansicht der UHV-Kammer und Blick durch das mit rotem Pfeil gekennzeichnete Fenster	78
Abbildung 6.0-4: Aufbau des STM in Ulm (mit freundlicher Genehmigung des Autors aus [115]).....	79
Abbildung 7.1-1: LEIS-Geometrie bezüglich der Re(10-10)-Oberfläche	80
Abbildung 7.1-2: Verlauf der LEIS-Spektren bei senkrechtem Einfall und einem Inkrement von 10s außer den letzten beiden Spektren, welche bei 120 s und 150 s entstanden (statt 110 s und 120 s bei fortschreitendem Inkrement). Die Spektren von reinem Rhenium und Aufdampfzeiten von 50 s und 100 s sind in der Legende extra bezeichnet.	81
Abbildung 7.1-3: Prinzipielles Beispiel für die Auswertung nach Punkt a1: linearer Untergrundabzug für das Titansignal und Fit mit einem Gaußsignal mit einer Halbwertsbreite von 1,4% der energetischen Signallage (senkrechter Einfall nach 40s Ti-Aufdampfen)	82
Abbildung 7.1-4: Beispiel für die Differenzbildung mit dem Re-Signal (Methode b).....	82
Abbildung 7.1-5: Auftragung der integralen Signale nach den verschiedenen Methoden (in der Legende gekennzeichnet, Rohdaten aus Abbildung 7.1-2).....	83
Abbildung 7.1-6: Verlauf der LEIS-Spektren bei parallelem Einfall und einem Inkrement von 8s. Die Spektren von reinem Rhenium und Aufdampfzeiten von 40, 80 und 120 s sind in der Legende extra bezeichnet.	84
Abbildung 7.1-7: Auftragung der integralen Signale nach den Methoden a1 und b (in der Legende gekennzeichnet, Rohdaten aus Abbildung 7.1-6).....	85
Abbildung 7.1-8: LEED Bilder eines Titanfilms von 120s Aufdampfzeit bei links 78 eV und rechts 86 eV nach kurzem Heizen auf 500K (verstärkte Reflexe gegenüber nicht Heizen). Die Rheniumelementarzelle ist grün markiert, die Verdopplung des (1,0) Reflexes ist gut zu sehen, die der (1, \pm 1) Reflexe hingegen nur schwach.	86
Abbildung 7.1-9: XP-Spektren der Re 4p, Ti 2p und O1s-Signale eines Titanfilms nach 120s Aufdampfzeit, unmittelbar nach der kumulativen LEIS-Messung	87

Abbildung 7.2-1: Runder Re-Kristall mit sichtbarer TiO ₂ -Schicht (mehrere Aufdampfpositionen), die dunkelbraune Stelle in der Mitte entspricht einer Aufdampfzeit von 90 Minuten bei einem Titanfluss von 1,5 Titanmonolagen pro Minute.....	88
Abbildung 7.2-2: LEED-Bilder links Re(10-10), rechts pg(2x2) bzgl. Re (beide 86 eV).....	89
Abbildung 7.2-3: Schema zur pg(2x2)-LEED-Phase (schwarz) bzgl. Re(10-10) (grün).....	89
Abbildung 7.2-4: LEED-Bilder Sequenz beim Durchlaufen von Facettenreflexen durch die pg(2x2) (0,±3/2)-Reflexe	91
Abbildung 7.2-5: Schema der pg(2x2)-Struktur mit den Richtungen der „laufenden“ Reflexe	92
Abbildung 7.2-6: LEED-Bild (73 eV) mit laufenden und zusätzlichen Reflexen sowie Schema der c(10x4)-Struktur bzgl. Re(10-10) der zusätzlichen Reflexe (EZ von Re(10-10) ist eingezeichnet).....	94
Abbildung 7.2-7: XP-Spektren der Ti 2p und O1s Region mit Signalanpassung.....	95
Abbildung 7.2-8: XPS Ti 2p und Re 4p _{3/2} Signale nach 30min (schwarz) und Heizen 45s bei 1200K (rot).....	95
Abbildung 7.2-9: Entwicklung der XPS Titan-2p und Re 4f und 4p _{3/2} Signale während des Aufdampfens.	96
Abbildung 7.2-10: XPS O 1s/Ti 2p-Signalintensitätsverhältnis als Funktion der Aufdampfzeit. Der Fehler im Vergleich unterschiedlicher Messungen liegt innerhalb der Symbolgröße.	96
Abbildung 7.2-11: Partielle Polfigur (vgl. Kap. 5.5.1) mit links) den gemessenen Rutil(110) Reflexen und rechts) die theoretische partielle Polfigur mit den {110} Reflexen für zwei Domänen (● und ○) von Rutil(011) sowie für Rutil(100) (■), die Polarwinkel von 45° und 67° sind mittels gestrichelter Kreise gekennzeichnet.....	97
Abbildung 7.2-12: LEED-Bilder einer kumulativen Aufdampfreihe (81 eV) mit den angegebenen Zeiten des Titanverdampfens	98
Abbildung 7.2-13: Entwicklung der Titan-2p und Re 4p _{3/2} XPS-Signale als Funktion des Aufdampfens von Titan (Inkrement 30s), das untere (schwarz gezeichnete) Spektrum zeigt das Signal der (1x3)-2O/Re Sauerstoffphase	99
Abbildung 7.2-14: Die Änderung des XPS Signalintensitätsverhältnis von O 1s zu Ti 2p während des Aufdampfens.	100
Abbildung 7.2-15: Ergebnis der Zerlegung des XPS O 1s-Signals in zwei Signale, aufgetragen ist das Verhältnis des Signals der (1x3)-2O/Re Sauerstoffphase zum Gesamtsauerstoffsignal	100

Abbildung 7.2-16: LEIS-Spektren der Rheniumoberfläche, der (1x3)-2O/Re Sauerstoffphase sowie eines Titanoxidfilms nach 40 s Titanaufdampfen, jeweils bei senkrechtem He-Ioneneinfall.....	101
Abbildung 7.2-17: LEIS-Spektren verschiedener Aufdampfzeiten	102
Abbildung 7.2-18: LEED-Bilder mit pg(2x2)-Struktur und zugehörigen Facettenreflexen sowie zusätzlichen Reflexen, die zur eingezeichneten EZ führen; im zugehörigen Schema sind die Reflexe der neuen Struktur rot eingezeichnet und die Richtungen der neuen Facettenreflexe durch Pfeile gekennzeichnet.	103
Abbildung 7.2-19: LEED-Bild Sequenz (mit ansteigender Primärelektronenenergie) zeigt das Durchlaufen der (0,±1) und (-1,0) Reflexe.....	106
Abbildung 7.2-20: Abb XP-Spektren der Re 4p, Ti 2p und O1s Regionen direkt nach dem Aufdampfen (schwarze Kurve) und nach Oxidation in 5×10^{-7} mbar Sauerstoff.....	107
Abbildung 7.2-21: Anpassung der XPS Ti 2p und O1s-Signale (direkt nach dem Aufdampfen), die dunkelblauen Signale gleichen denen der pg(2x2)-Struktur.....	108
Abbildung 7.2-22: LEED Bilder direkt nach dem Aufdampfen (entsprechend 30min. Titanaufdampfen), links bei 66 eV, rechts bei 76 eV, mit Re(10-10) EZ.....	109
Abbildung 7.2-23: LEED Bilder nach zusätzlichen 25 min. Oxidation in 1×10^{-7} mbar Sauerstoff, (links bei 66 eV, rechts bei 76 eV)	109
Abbildung 7.2-24: LEED Bilder nach zusätzlichen 20 min. Oxidation in 5×10^{-7} mbar Sauerstoff, (links bei 66 eV, rechts bei 76 eV)	110
Abbildung 7.2-25: LEED-Bilder eines anderen Titanoxidfilms (entsprechend 30 min. Titanaufdampfen): links nach Oxidation bei 830 K (57 eV), rechts nach 15 min. Heizen in 1×10^{-6} mbar Sauerstoff bei 970 K (64eV) jeweils mit mehreren Pseudo(1x1) EZ....	110
Abbildung 7.3-1: Eine fast vollständige Lage Titanoxid, oben links sind zwei tiefer liegende, ebenfalls mit Titanoxid bedeckte Ru(0001)-Terrassen zu sehen ($I = 0,18$ nA, $U = 1,5$ V, $1400 \times 1200 \text{ \AA}^2$).	113
Abbildung 7.3-2: Atomare Auflösung der Titanoxidmonolage mit vergrößertem Ausschnitt ($I = 0,178$ nA, $U = 0,9$ V, 100 \AA^2).	113
Abbildung 7.3-3: Unrotiertes Moiré von Titanoxid der Gitterkonstante $3,0 \text{ \AA}$ (orange gezeichnet) auf der Ru(0001)-Oberfläche (Gitterkonstante $2,7 \text{ \AA}$, grün gezeichnet) ...	114
Abbildung 7.3-4: Links ein XP-Spektrum der Titan-2p und Ruthenium $3p_{3/2}$ Niveaus, rechts das zugehörige Spektrum des Sauerstoff-1s Niveaus.	115
Abbildung 7.3-5: Flusseichung	116
Abbildung 7.3-6: Beginnende zweite Lage auf der Monolage Titanoxid ($I = 0,178$ nA, $U = 2,0$ V, 1000 \AA^2).	117

Abbildung 7.3-7: Vergrößertes Bild einer beginnenden zweiten Lage auf der Monolage Titanoxid ($I = 1,585 \text{ nA}$, $U = 0,8 \text{ V}$, 400 \AA^2).....	118
Abbildung 7.3-8: Mehrlagige Titanoxidinseln mit Höhenprofilinie und vergrößertem Ausschnitt mit atomarer Auflösung ($I = 0,178 \text{ nA}$, $U = 2,7 \text{ V}$, 1000 \AA^2 , Inset bei $U = 2,0 \text{ V}$).....	118
Abbildung 7.3-9: Moiré und Reihenbildung auf der Insel ($I = 0,178 \text{ nA}$, $U = 1,5 \text{ V}$, 400 \AA^2), rechts in einer dreidimensionalen Darstellung	119
Abbildung 7.3-10: Titanoxid mit dem langen Einheitszellenvektor parallel zur x-Achse, rechts das Höhenprofil entlang der schwarzen Linie ($I = 0,562 \text{ nA}$, $U = 1,5 \text{ V}$, 76 \AA^2)	120
Abbildung 7.3-11: Titanoxid dem kurzen Einheitszellenvektor parallel zur x-Achse, rechts das Höhenprofil entlang der schwarzen Linie ($I = 0,562 \text{ nA}$, $U = 1,5 \text{ V}$, 76 \AA^2).....	120
Abbildung 7.3-12: Mehrlagige Titanoxidfilme zur Flächenstatistik: Links 4,2 MLE, ($I = 0,178 \text{ nA}$, $U = 3,1 \text{ V}$, 2300 \AA^2). Rechts 3,2 MLE ($I = 0,562 \text{ nA}$, $U = 1,5 \text{ V}$, 2000 \AA^2).	121
Abbildung 7.3-13: Links verschiedene Defekte auf einer Terrasse ($I = 0,562 \text{ nA}$, $U = 1,5 \text{ V}$, 270 \AA^2), rechts atomar aufgelöste Stufenkante ($I = 0,178 \text{ nA}$, $U = 2,0 \text{ V}$, $80 \times 40 \text{ \AA}^2$)... 122	
Abbildung 8.1-1: Kugelmodell (rot: Sauerstoff, blau: Titan) der zwei (1x1)-Rutil(011) Domänen mit grauer Elementarzelle und die Gleitspiegelebenen zeigen eine zick-zack und eine zack-zick Sauerstoffreihe (zum Vergleich schwarz die Re(10-10)-Einheitsmasche)	127
Abbildung 8.1-2: Schematische Darstellung des LEED-Bildes von Rutil(011)-(2x1) mit laufenden Reflexen und den Re(10-10) Reflexen (Beschreibung siehe Text).....	128
Abbildung 8.1-3: Konstruktion des reziproken Raumes mit den LEED-Stangen von links beginnend:	129
Abbildung 8.1-4: Links ist die Schnittebene durch die dunkelblauen und orangefarbenen LS aufgespannt, die hellblaue LS liegt in dieser Schnittebene. Das Ergebnis ist das rechte Bild, die durchgezogenen LS entsprechen der gerade beschriebenen Schnittebene, die gestrichelten LS der zweiten Domäne. Zusätzlich sind die reziproken Gitterpunkte der Brookit(001) _N eingezeichnet.	129
Abbildung 8.1-5: Schnittebene durch die (0,3/2) _N LS mit Ewaldkugelschnitt und schwarz gezeichnetem LEED-Schirm für eine Elektronenenergie von 49 eV, braun sind die (2x1)-{011} _F LS der zwei Domänen.....	130
Abbildung 8.1-6: Kugelmodell eines Rutil(011) _N Nanokristallits mit vier Facetten und der nominalen Oberfläche im Parallelogramm (blau – Titan, rot – Sauerstoff): links sind steile {110}, rechts {011}-Facetten. Die {011} OF sind der Übersichtlichkeit halber in der (1x1) unrekonstruierten Form dargestellt. Zusätzlich sind im vergrößerten Ausschnitt der Verlauf der Gleitspiegelebene und die Re(10-10) EZ gezeigt.	131

- Abbildung 8.1-7: Kugel-Stab-Modelle (rot: Sauerstoff, blau: Titan) von Phasen der (2x1)-Rekonstruktion: oben wurden zur Rutil(011)-(1x1) Terminierung aus Abbildung 8.1-1 zwei Reihen Sauerstoff hinzugefügt, unten noch vier TiO-Reihen, entsprechend zwei TiO₂-Reihen 132
- Abbildung 8.1-8: Kugelmodelle (rot: Sauerstoff, blau: Titan) zur Bildung der Rutil(011)-(2x1)-Rekonstruktion, a) wie aus Abbildung 8.1-7 erhalten, b) weiß gezeichnete vierfach-koordinierte Titanatome „rutschen“ einen halben Rutil(011)-(2x1)-Einheitsmaschenvektor entlang [0-11] nach unten, Kreuze kennzeichnen die alten Plätze 133
- Abbildung 8.1-9: Schnittebene durch die (0,0)_N und (0,1)_N LS mit Ewaldkugelschnitt und schwarz gezeichnetem LEED-Schirm für eine Elektronenenergie von 48 eV, orange sind die {110}_F LS gezeichnet 134
- Abbildung 8.1-10: Kugelmodell eines Rutil(100)_N Nanokristallits mit vier Facetten und der nominalen Oberfläche im Rechteck (blau – Titan, rot – Sauerstoff): links und rechts die {110}, oben und unten die {011}-Facetten jeweils mit EZ. Die Rutil{011}-Facetten sind in der (1x1) unrekonstruierten Form dargestellt. 135
- Abbildung 8.1-11: Schnittebenen durch die (1,0)_N und (1,1)_N LS mit Ewaldkugelschnitt und violett gezeichnetem LEED-Schirm für Elektronenenergien von 66 und 76 eV, links für Rutil(100), rechts für Rutil(110) mit jeweils zwei um sieben Grad gegen die nominale Oberfläche verkippten Mosaikfacetten (der jeweilige (1,0) Reflex ist gekennzeichnet)137
- Abbildung 8.1-12: Mittels der Modelle des gleichmäßigen simultanen Multilagenwachstums (verschieden Parameter m) bzw. des Wachstums ohne Diffusion (Poisson) modellierte und gemessen XPS Intensitäten als Funktion der Aufdampfzeit 139
- Abbildung 8.2-1: Rutil Kristallit; die Oberflächennormale der (110)-Oberfläche ist um 15° gegen die Papierebenennormale gekippt. Für die {110}, {100} und {011}-Oberflächen sind die jeweiligen unrekonstruierten Elementarzellen gezeigt 144
- Abbildung 8.2-2: Links ein Modell der Stufenkante mit [-110] als Schnittgeraden, blau sind Titanatome, rot Sauerstoff, rechts das zugehörige STM-Bild (Abb. Rutil(110) 14)..... 145
- Abbildung 8.2-3: Ein Modell der Fehlstellen in den Reihen der fünffachkoordinierten Titanatome, welche zu vierfachkoordinierten Titanatomen führen können (blau sind Titanatome, rot Sauerstoffatome)..... 146
- Abbildung 9.1-1: STM Bilder Gold auf Moiré und Rutil/Ru(0001), links (I = 0,13 nA, U = 2,3 V, 1000 Å²), rechts Goldcluster auf Rutil(110)-Reihen (I = 5,6 nA, U = 2,0 V, 75x45 Å²) 149
- Abbildung 9.2-1: Goldquelle mit Temperaturmessung mittels eines Typ D W/Re-Thermoelementes direkt im Gold: Gold wurde in die Keramik auf das Thermoelement aufgeschmolzen (Schema)..... 150
- Abbildung 9.2-2: Beispielkurven für den Temperaturverlauf beim zweimaligen Heizen der Goldquelle, trotz Heizens bleibt die Temperatur während des Schmelzens des Goldes

konstant bei 1060 ± 10 °C (Hilfslinie), nach Beendigung des Schmelzens steigt sie
abrupt und sinkt während des Abkühlens 151

Abbildung 9.2-3: Durch kumulatives Aufdampfen von Gold erhaltene XP-Spektren des
Au 4f-Signals der jeweils angegebenen Bedeckung 152