

---

**STM-, XPS-, LEED- und ISS-Untersuchungen  
an reinen und Pd-bedeckten  
ultradünnen Titanoxidschichten auf Pt(111)**

---

**I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n**

**zur  
Erlangung des Doktorgrades der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf**

**vorgelegt von  
Dieter Ostermann  
aus Hüven**

**November 2005**

Aus dem Institut für Physik der kondensierten Materie  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent:	Prof. Dr. K. Schierbaum
Koreferent:	Prof. Dr. T. Heinzl
Tag der mündlichen Prüfung:	30.09.2005

Für Sandra

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1	Rastertunnelmikroskopie . . . . .	4
2.1.1	Der Tunneleffekt . . . . .	4
2.1.2	Der Tunnelprozess nach Bardeen . . . . .	7
2.1.3	Der Tunnelprozess in der Tersoff-Hamann-Theorie . . . . .	8
2.1.4	WKB-Näherung: STM bei hohen Biasspannungen . . . . .	9
2.1.5	STS und lokale Barrierenhöhen . . . . .	10
2.2	Photoelektronenspektroskopie . . . . .	15
2.2.1	Oberflächensensitivität . . . . .	16
2.3	Beugung langsamer Elektronen . . . . .	17
2.4	Streuung niederenergetischer Ionen . . . . .	21
2.4.1	Elastische Streuung . . . . .	23
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>27</b>
3.1	Versuchsaufbau . . . . .	27
3.2	Rastertunnelmikroskopie . . . . .	32
3.2.1	Aufbau der STM-Messköpfe . . . . .	33
3.2.2	Messmodi des STM . . . . .	34
3.2.3	STM-Spitze . . . . .	35
3.3	Photoelektronenspektroskopie . . . . .	37
3.3.1	Quantitative Analyse der Photoemissionsspektren . . . . .	40
3.4	Beugung langsamer Elektronen . . . . .	41
3.5	Streuung niederenergetischer Ionen . . . . .	43
3.6	Molekularstrahlepitaxie . . . . .	43
<b>4</b>	<b>STM und LBH von der TiO<sub>2</sub>(110)-Oberfläche</b>	<b>48</b>
4.1	TiO <sub>2</sub> (110)-Oberfläche . . . . .	48
4.2	STM von TiO <sub>2</sub> (110) . . . . .	49
4.3	Lokale Barrierenhöhenmessungen an TiO <sub>2</sub> (110) . . . . .	52
<b>5</b>	<b>Titanoxid-Filme auf Pt(111)</b>	<b>55</b>
5.1	Platin-Substrat . . . . .	55
5.2	Film-Präparation . . . . .	58
5.3	Bedeckungsgrad $\Theta=0.4$ MLE . . . . .	60
5.3.1	$k$ -TiO <sub><math>x</math></sub> . . . . .	60

5.4	Bedeckungsgrad $\Theta=0.8$ MLE . . . . .	65
5.4.1	$z$ -TiO <sub>x</sub> . . . . .	65
5.4.2	$z'$ -TiO <sub>x</sub> . . . . .	68
5.4.3	<i>rect</i> -TiO <sub>2</sub> . . . . .	70
5.5	Bedeckungsgrad $\Theta=1.2$ MLE . . . . .	75
5.5.1	$w$ -TiO <sub>x</sub> . . . . .	75
5.5.2	$w'$ -TiO <sub>x</sub> . . . . .	80
5.6	Nanopartikelwachstum . . . . .	84
<b>6</b>	<b>Palladium auf Titanoxid-Filmen</b>	<b>89</b>
6.1	Pd auf <i>rect</i> -TiO <sub>2</sub> und $z$ -TiO <sub>x</sub> . . . . .	89
6.2	Pd auf TiO <sub>2</sub> -Nanopartikel . . . . .	99
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>103</b>
	<b>Literatur</b>	<b>113</b>
	<b>Veröffentlichungen</b>	<b>114</b>
	<b>Abkürzungen</b>	<b>115</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>116</b>
	<b>Erklärung</b>	<b>117</b>

## Abbildungsverzeichnis

1	Tunneleffekt im eindimensionalen Modell . . . . .	5
2	Prinzipielle Anordnung beim STM . . . . .	6
3	Tunneln zwischen Metallelektroden . . . . .	6
4	Metall-Isolator-Metall-Kontakt nach BARDEEN . . . . .	7
5	Spitze-Probe-Modell nach TERSOFF und HAMANN . . . . .	8
6	Strom-Spannungs-Kennlinien bei der STS . . . . .	11
7	Strom-Abstands-Kennlinien bei der STS . . . . .	11
8	Strom-Zeit- und Strom- $\phi$ -Abhängigkeit bei der Oszillationstechnik . . . . .	13
9	Potenzialverhältnisse bei der Photoelektronen-Spektroskopie . . . . .	16
10	Mittlere freie Weglänge von Elektronen im Festkörper . . . . .	16
11	Materiewellenlänge von Elektronen . . . . .	18
12	Ewald'sche Konstruktion einer idealen Oberfläche . . . . .	19
13	Konstruktion des LEED-Musters aus der Ewald-Kugel . . . . .	20
14	Streugeometrie beim Ionenstreuexperiment . . . . .	22
15	Mögliche Prozesse bei der Ionenstreuung . . . . .	23
16	Elastischer Streuprozess im binären Stoßmodell . . . . .	23
17	Energie nach Stoß mit Targetatom . . . . .	25
18	Photo der UHV-Apparatur . . . . .	27
19	Skizze der UVH-Apparatur von vorne . . . . .	28
20	Skizze der UVH-Apparatur von der Seite . . . . .	29
21	Vakuumplan der UHV-Apparatur . . . . .	30
22	Restgasspektrum der ausgeheizten UHV-Kammer . . . . .	31
23	Probenhalterung . . . . .	31
24	Schematische Darstellung des STM-Aufbaus . . . . .	32
25	Schematische Zeichnung des STM-Kopfs . . . . .	33
26	Photo eines Beetle-STMs . . . . .	34
27	Scan-Modi bei STM . . . . .	35
28	STM-Spitzengerät und damit erzeugte STM-Spitzen . . . . .	36
29	Geometrie beim XPS . . . . .	37
30	Kalibrierungskurven des XPS-Systems . . . . .	38
31	Fitprozedur an den Ti $2p$ -Linien . . . . .	40
32	XPS-Spektren von O $1s$ und Pt $4f$ . . . . .	41
33	Aufbau des LEED-Systems . . . . .	42
34	Wachstumsprozesse . . . . .	44
35	Wachstumsmodi beim Filmwachstum . . . . .	45

36	Skizze des Ti-Verdampfer . . . . .	46
37	Skizze des Pd-Verdampfer . . . . .	47
38	Kugelmodell der $\text{TiO}_2$ -Einheitszelle in der Rutil-Modifikation . . . . .	48
39	Kugelmodell und elektronische Struktur der $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche . . . . .	49
40	STM-Bilder der $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche . . . . .	50
41	Bändermodell beim Tunneln an $\text{TiO}_2(110)$ . . . . .	51
42	Schematische Darstellung der LBH-Messungen . . . . .	52
43	CCM- und LBH-Bild der $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche . . . . .	53
44	Schnitt durch zwei Defekte auf der $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche . . . . .	53
45	Kugelmodell der idealen $\text{Pt}(111)(1 \times 1)$ -Oberfläche . . . . .	55
46	XPS-Spektrum der sauberen $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche . . . . .	56
47	LEED-Muster und Simulation der $\text{Pt}(111)(1 \times 1)$ . . . . .	57
48	STM-Bild einer sauberen $\text{Pt}(111)(1 \times 1)$ -Oberfläche . . . . .	57
49	ISS-Spektrum der sauberen $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche . . . . .	58
50	STM-Bilder der $k$ - $\text{TiO}_x$ -Phase . . . . .	61
51	STM-Bild der $k$ - $\text{TiO}_x$ -Phase . . . . .	62
52	LEED-Muster der $k$ - $\text{TiO}_x$ -Phase . . . . .	62
53	LEED-Simulation der $k$ - $\text{TiO}_x$ -Phase . . . . .	63
54	STM-Bild der $k$ - $\text{TiO}_x$ - neben der $z$ - $\text{TiO}_x$ -Phase . . . . .	63
55	ISS-Spektrum der $k$ - $\text{TiO}_x$ -Phase. . . . .	64
56	STM-Bilder der $z$ - $\text{TiO}_x$ -Phase . . . . .	65
57	LEED-Muster der $z$ - $\text{TiO}_x$ -Phase . . . . .	66
58	LEED-Simulation der $z$ - $\text{TiO}_x$ -Phase . . . . .	66
59	XPS-Ti $2p$ -Spektrum von $z$ - $\text{TiO}_x$ . . . . .	67
60	ISS-Spektrum der $z$ - $\text{TiO}_x$ -Phase. . . . .	67
61	STM-Bilder des $z'$ - $\text{TiO}_x$ -Films . . . . .	68
62	LEED-Muster der $z'$ - $\text{TiO}_x$ -Phase . . . . .	69
63	LEED-Simulation der $z'$ - $\text{TiO}_x$ -Phase . . . . .	69
64	ISS-Spektrum der $z'$ - $\text{TiO}_x$ -Phase. . . . .	70
65	XPS-Ti $2p$ -Spektrum der <i>rect</i> - $\text{TiO}_2$ -Phase . . . . .	71
66	STM-Bilder des <i>rect</i> - $\text{TiO}_2$ -Films . . . . .	71
67	LEED-Muster der <i>rect</i> - $\text{TiO}_2$ -Phase . . . . .	72
68	LEED-Simulation der <i>rect</i> - $\text{TiO}_2$ -Phase . . . . .	73
69	Strukturmodell von <i>rect</i> - $\text{TiO}_2$ . . . . .	74
70	ISS-Spektrum der <i>rect</i> - $\text{TiO}_2$ -Phase. . . . .	74
71	LEED-Muster der $w$ - $\text{TiO}_x$ -Phase . . . . .	75
72	LEED-Simulation der $w$ - $\text{TiO}_x$ -Phase . . . . .	76

73	STM-Bilder des $w$ -TiO <sub>x</sub> -Films . . . . .	77
74	Kugelmodell der $w$ -TiO <sub>x</sub> -Phase. . . . .	78
75	Ti 2 <i>p</i> -Spektrum der $w$ -TiO <sub>x</sub> -Phase . . . . .	78
76	ISS-Spektrum der $w$ -TiO <sub>x</sub> -Phase. . . . .	79
77	STM-Bilder des $w'$ -TiO <sub>x</sub> -Films . . . . .	80
78	STM-Bild des $w'$ -TiO <sub>x</sub> -Films . . . . .	81
79	XPS-Ti 2 <i>p</i> -Spektrum der $w'$ -TiO <sub>x</sub> -Phase . . . . .	81
80	Kugelmodell der $w'$ -TiO <sub>x</sub> -Phase. . . . .	82
81	LEED-Muster der $w'$ -TiO <sub>x</sub> -Phase . . . . .	82
82	LEED-Simulation der $w'$ -TiO <sub>x</sub> -Phase . . . . .	83
83	ISS-Spektrum der $w'$ -TiO <sub>x</sub> -Phase. . . . .	83
84	STM-Bilder des TiO <sub>x</sub> -Films bei Bedeckungen $\Theta > 1.2$ MLE. . . . .	84
85	Strukturmodell der TiO <sub>2</sub> -Nanopartikel. . . . .	85
86	LEED-Simulation der TiO <sub>2</sub> (100)-Nanopartikel . . . . .	85
87	TiO <sub>x</sub> -Film mit einer Bedeckung $\Theta > 1.2$ MLE . . . . .	86
88	STS am TiO <sub>x</sub> -Film mit $\Theta > 1.2$ MLE. . . . .	86
89	Modell für den Tunnelübergang bei den TiO <sub>x</sub> -Filmen . . . . .	88
90	XPS-Übersichtsspektrum nach Aufdampfen von Pd . . . . .	89
91	Pd 3 <i>d</i> -Spektrum . . . . .	90
92	LEED-Muster der <i>rect</i> -TiO <sub>2</sub> -Phase nach Aufdampfen von Pd. . . . .	90
93	STM-Bild von Pd-Inseln auf <i>rect</i> -TiO <sub>2</sub> /Pt(111) . . . . .	91
94	Pd-Cluster nach Heizen von Pd/ <i>rect</i> -TiO <sub>2</sub> /Pt(111) . . . . .	92
95	XPS-Ti 2 <i>p</i> -Spektrum von Pd/ <i>rect</i> -TiO <sub>2</sub> /Pt(111) nach kurzem Heizen . . . . .	92
96	LEED-Beugungsbild von Pd/ <i>rect</i> -TiO <sub>2</sub> /Pt(111) nach kurzem Heizen . . . . .	93
97	STM- und LBH-Aufnahmen von Pd/ <i>rect</i> -TiO <sub>2</sub> /Pt(111) . . . . .	94
98	STM- und LBH-Aufnahme von Pd/ <i>z</i> -TiO <sub>x</sub> /Pt(111) . . . . .	95
99	XPS-Ti 2 <i>p</i> -Spektrum von Pd/ <i>rect</i> -TiO <sub>2</sub> /Pt(111) nach weiterem Heizen . . . . .	96
100	STM-Bild der Pd-Cluster auf <i>z</i> -TiO <sub>x</sub> . . . . .	96
101	STS an Pd-Cluster auf einem <i>z</i> -TiO <sub>x</sub> -Film . . . . .	97
102	Bändermodell W/Vakuum/Pd/TiO <sub>x</sub> /Pt(111) negative Spannung . . . . .	98
103	Bändermodell W/Vakuum/Pd/TiO <sub>x</sub> /Pt(111) positive Spannung . . . . .	99
104	STM-Bild von Pd-Cluster auf TiO <sub>2</sub> -Nanopartikel . . . . .	100
105	STM-Bild von Pd-Cluster auf TiO <sub>2</sub> -Nanopartikel . . . . .	100
106	STM-Bild von Pd-Cluster auf TiO <sub>2</sub> -Nanopartikel . . . . .	101
107	STS von Pd-Cluster . . . . .	101

## Tabellenverzeichnis

1	Eigenschaften der verschiedenen ISS-Klassen . . . . .	21
2	Elastische Energieverluste bei der Ionenstreuung . . . . .	25
3	Bindungsenergien der stärksten Linien im XPS . . . . .	39
4	Intensitätsverhältnisse von spinaufgespaltenen Zuständen . . . . .	40
5	Bezeichnungen und Oberflächenstrukturen der $\text{TiO}_x$ -Filme . . . . .	59

# 1 Einleitung

Verfahren zur Herstellung von dünnen Filmen und Oberflächen spielen heutzutage eine zunehmend wichtige, zum Teil auch entscheidende Rolle in der modernen Materialwissenschaft. Sie werden benötigt, um bestimmte technische Funktionen von Werkstoffen zu erreichen, die im Zusammenhang mit ihren mechanischen, optischen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften stehen. Wie weit die Kontrolle von Oberflächenstrukturen dabei bis in atomare Bereiche vorgedrungen ist, zeigt z.B. die Epitaxie in der Halbleitertechnologie, speziell die Molekularstrahlepitaxie für das GaAs. Hierbei entstehen einkristalline Schichten praktisch ohne Störstellen. Diese technischen Entwicklungen wären ohne entsprechende methodische Fortschritte in der Vakuum-Festkörper- und Oberflächenphysik nicht möglich gewesen. Während dabei das Interesse an Metallen und Verbindungshalbleitern traditionell groß ist, wird an Metalloxiden erst seit ungefähr 20 Jahren intensiv geforscht. Dabei zeichnet sich diese Materialklasse (insbesondere die Übergangsmetalloxide) mit vielen Anwendungsmöglichkeiten aus, z.B. als heterogene Katalysatoren oder in der Magnetoelektronik als Tunnelbarriere in neuartigen, magnetischen Speicherbausteinen (MRAMs). So treten Übergangsmetalloxide als Isolatoren ( $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ), Halbleiter ( $\text{Fe}_{0.9}\text{O}$ ), Metalle ( $\text{CrO}_2$ ,  $\text{ReO}_3$ ) und Supraleiter ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ) auf [1]. Sie bilden Ferromagnete ( $\text{CrO}_2$ ), Antiferromagnete ( $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ) und Ferrimagnete ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ). Viele Oxide kommen in verschiedenen Oxidationsstufen vor, so z.B. Vanadiumoxid (u.a.  $\text{VO}$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$ ). Es gibt eine Vielfalt an Kristallstrukturen. Monoxide wie  $\text{NiO}$  und  $\text{CoO}$  kristallisieren in NaCl-Struktur,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bilden die normale bzw. inverse Spinell-Struktur aus und  $\text{BaTiO}_3$  die Perowskit-Struktur.

Eine Vielzahl von Experimenten mit dünnen Filmen hatte zunächst die Herstellung wohl definierter Oberflächen von Metalloxiden zum Ziel, da Oxid-Einkristalle schwierig *in-situ* zu spalten sind oder deren elektrische Leitfähigkeit für elektronenspektroskopische Untersuchungen unzureichend ist. Deshalb waren isolierende Oxid-Oberflächen in der Vergangenheit in viel geringerem Maße Gegenstand der Oberflächenphysik als reine Metall-Oberflächen. Infolgedessen liegt der Wissensstand auf dem Gebiet der Chemie und Physik der Oxid-Oberflächen etwa 10 Jahre hinter dem von Metall-Oberflächen zurück [2]. Ein Ausweg aus dem Dilemma der schlechten Leitfähigkeit besteht in der Präparation dünner Oxid-Schichten auf Metall-Substraten. Im Gegensatz zu massiven Oxiden laden sich dünne Oxid-Schichten während der Untersuchung mit elektronenspektroskopischen Methoden nicht auf, weil die Ladungsträger über das Metallsubstrat abfließen können.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit für geordnete Oxidschichten besteht darin, sie als Template für das epitaktische Wachstum von anderen Oxidschichten und für Metall-Nanopartikel zu nutzen ("Template-gesteuerte Nanostrukturbildung"). Ein Beispiel hierfür sind die von WANDELT *et al.* [3] hergestellten ultradünnen Aluminiumoxidschichten auf  $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ . Diese  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oxidfilme stellen ein perfektes Template für das Wachstum von Palladium-Clustern dar. Diese Cluster wachsen auf dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oxidfilm mit einer einheitlichen Größe in periodischen Abständen auf.

Titanoxid ist sicher unter den Metalloxiden das am besten charakterisierte Modellsystem in der Oberflächenwissenschaft [4]. Die meisten Untersuchungen werden an  $\text{TiO}_2$ -Einkristalloberflächen gemacht.  $\text{TiO}_2$  ist in der Rutil-Modifikation ein ionisches  $d^0$ -Metalloxid mit partiell kovalenter Metall-Sauerstoff-Bindung. Es ist eine Verbindung mit einer Bandlücke von 3.1 eV, d.h. es ist in idealer Stöchiometrie ein Isolator. Doch schon bei sehr niedriger Konzentration von Donator-Typ-Sauerstofflücken im Volumen wird es *n*-halbleitend [5].

Die meisten Untersuchungen werden an der elektrostatisch neutralen und thermodynamisch stabilsten (110)-Oberfläche durchgeführt. Auf die  $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche wurden schon verschiedene Metalle gebracht. Bringt man Platin auf eine  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche und heizt dieses System im UHV bei 1100 K, so beobachtet man verkapselte Platin-Inseln, die von sehr dünnen  $\text{TiO}_x$ -Filmen bedeckt sind [6]. Es besteht also eine interessante Beziehung zwischen ultradünnen  $\text{TiO}_x$ -Filmen auf Platin-Einkristallobereflächen und den dünnen  $\text{TiO}_x$ -Filmen auf den verkapselten Platin-Inseln. Im Jahr 1995 haben BOFFA *et al.* eine Studie über  $\text{TiO}_x$ -Filme auf  $\text{Pt}(111)$  veröffentlicht [7]. Diese Filme wurden mittels XPS, LEED und STM untersucht. BOFFA beschreibt eine stöchiometrische  $\text{TiO}_2$ -Schicht mit einer hexagonalen ( $\sqrt{43} \times \sqrt{43}$ )  $R7.6^\circ$ -Überstruktur, die einer Einheitszelle von  $18.2 \times 18.2 \text{ \AA}^2$  entspricht. Durch Variation der Präparationsbedingungen erhält BOFFA eine zweite Phase mit einer Stöchiometrie nahe bei  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ , die eine rechteckige Überstruktur mit einer Einheitszelle von  $13.9 \times 18.2 \text{ \AA}^2$  zeigt. Ein einfaches Kugelmodell einer  $\text{TiO}_2$ -Schicht wird vorgeschlagen, die einer  $\text{TiO}_2(111)$ -Oberfläche in Rutil-Modifikation mit einem signifikant ausgedehnten Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand entspricht. Für die  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ -Phase wird eine enge Beziehung zu der  $\text{TiO}_2(100)$ -Oberfläche in Rutil-Modifikation mit einem geordneten Array von Sauerstoff-Defekten vorgeschlagen. Veröffentlichungen aus dem Jahr 2004 von MATSUMOTO *et al.* an  $\text{TiO}_x$ -Filmen auf  $\text{Pt}(100)$  zeigen verschiedene Oxid-Strukturen einschließlich einer  $(3 \times 5)$   $\text{Ti}_2\text{O}_3$ -Phase in einem einmonolagigen Bereich und einer  $(4 \times 3\sqrt{5})$   $R60^\circ$ - $\text{TiO}_2$  in einem zweimonolagigen Bereich [8, 9]. Die letzte Phase zersetzt sich beim Heizen in UHV bei Temperaturen über 1000 K in eine  $(2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})$   $R45^\circ$   $\text{Ti}_5\text{O}_8$ -Phase.

In dieser Arbeit wird die Präparation von ultradünnen  $\text{TiO}_x$ -Filmen auf  $\text{Pt}(111)$  zwischen 0.4 und 1.2 Monolagen beschrieben. Der Begriff "ultradünn" bezieht sich auf die extrem kleine Filmdicke bis in den Bereich der Nanometerskala. Der räumliche Einschluss und die Wechselwirkung mit dem Substrat kann bei diesen ultradünnen Oxidfilmen zu neuen Oxid-Strukturen führen, die im Festkörper noch unbekannt sind. Das System Vanadium-Oxid auf  $\text{Pd}(111)$  ist ein Beispiel für die Vielfalt von verschiedenen Oxid-Strukturen auf einer Metall-Einkristalloberefläche. Es bildet sich z.B. unterhalb einer kritischen Dicke von drei Monolagen hexagonales  $\text{V}_2\text{O}_3$  und rechteckiges  $\text{VO}_2$  [10, 11, 12].

Die  $\text{TiO}_x$ -Filme werden ausschließlich durch reaktives Verdampfen von Titan in niedrigem Sauerstoffpartialdruck erzeugt. Durch Variation der Aufdampfzeit und des anschließenden Heizens erhält man verschiedene  $\text{TiO}_x$ -Filme. Es wurden sechs verschiedene  $\text{TiO}_x$ -Phasen gefunden, die mittels XPS, LEED, ISS und STM untersucht wurden. Hierfür wurden die Oxid-Stöchiometrien, die Oxidationszustände des Titans, LEED-Muster und Ionenstreuungsspektren der  $\text{TiO}_x$ -Filme und STM-Bilder ausgewertet. Für drei  $\text{TiO}_x$ -Filme werden Kugelmodelle präsentiert, die die beobachteten STM- und LEED-Bilder erklären und außerdem im Einklang mit XPS und ISS stehen. Diese ultradünnen  $\text{TiO}_x$ -Filme werden in weiteren Experimenten als Template für Metall-Nanostrukturen genutzt. Diese Nanostrukturen können als chemische Sensoren dienen, die wesentlich kleiner und schneller sind als makroskopische Sensoren. Ziel der Arbeit ist somit die Herstellung und die Charakterisierung von geordneten ultradünnen Filmen, auf die definierte Nanostrukturen aufwachsen. Als Metall wird Palladium gewählt, da es vergleichbare Eigenschaften hat wie das Edelmetall Platin. Außerdem kann man auf diese Weise mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie die Palladium-Nanostrukturen getrennt vom Platin-Substrat analysieren.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: In Kapitel 2 erfolgt eine Einführung in die Grundlagen der verwendeten Methoden: Rastertunnelmikroskopie (STM), Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS), Beugung langsamer Elektronen (LEED) und Streuung niederenergetischer Ionen (ISS). Anschließend werden in Kapitel 3 die neu aufgebaute UHV-Apparatur und die Methoden aus Kapitel 2 unter experimentellen Gesichtspunkten beschrieben. In Kapitel 4 werden die Ergebnisse von Vorexperimenten an  $\text{TiO}_2(110)$ -Oberflächen vorgestellt, die für die Experimente an ultradünnen  $\text{TiO}_x$ -Filmen notwendig waren. Es wird gezeigt, wie die Rastertunnelmikroskopie an  $\text{TiO}_2(110)$ -Einkristallen erfolgt. Außerdem wird die lokale Barrierenhöhenmessung an  $\text{TiO}_2(110)$  präsentiert, mit der man auch auf atomarer Ebene Strukturen und Defekte unterscheiden kann. Der Hauptteil der Arbeit, die Herstellung und Charakterisierung von ultradünnen Titanoxidfilmen auf  $\text{Pt}(111)$ , wird in Kapitel 5 dargestellt und diskutiert. Dort finden sich auch Experimente zur Filmentstehung mit steigendem Bedeckungsgrad. In Kapitel 6 wird auf die Epitaxie von Palladium-Nanostrukturen auf den ultradünnen Titanoxidfilmen eingegangen. Die Arbeit schließt mit Kapitel 7 in einer Zusammenfassung.

## 2 Grundlagen

Die Titanoxid-Filme und Palladium-Cluster werden in dieser Arbeit mittels Rastertunnelmikroskopie, Röntgen-Photoelektronenspektroskopie, Beugung langsamer Elektronen und Streuung niederenergetischer Ionen untersucht. In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen dieser experimentellen Methoden vorgestellt.

### 2.1 Rastertunnelmikroskopie

Das Rastertunnelmikroskop (engl. **Scanning Tunneling Microscope**, **STM**) ist ein Mikroskop, das ein Objekt durch "Abtasten" abbildet. Bei diesem Abbildungsverfahren wird eine elektrisch leitende Spitze systematisch über das Untersuchungsobjekt gefahren. Der Abstand zwischen dem Objekt und der Spitze wird nun so gering gehalten, dass die Elektronen zwischen der Spitze und der Nadel ausgetauscht werden ("*Tunneleffekt*"). Dies geschieht üblicherweise bei einer Entfernung von einigen Ångström. Wird nun eine elektrische Spannung zwischen dem Untersuchungsobjekt und der Spitze angelegt, so kann ein Strom, der so genannte Tunnelstrom fließen. Die Stärke dieses Stroms hängt exponentiell vom Abstand der Nadel zum Objekt ab. Für jeden Rasterpunkt lässt sich so der Abstand der Nadel zum Objekt rekonstruieren, wodurch ein dreidimensionales Bild des Objektes hergestellt werden kann.

Das erste erfolgreiche Experiment zum Nachweis eines abstandsabhängigen Tunnelstroms konnte am 18. März 1981 durchgeführt werden. BINNING und ROHRER, die das Experiment durchführten und das Rastertunnelmikroskop letztlich auch zum einsetzbaren Instrument machten, erhielten hierfür 1986 den Nobelpreis in Physik [13, 14, 15, 16].

#### 2.1.1 Der Tunneleffekt

Der Tunneleffekt bezeichnet den quantenmechanischen Effekt, der den Teilchen die Überwindung endlicher Barrieren (endlich hohe Energiebarrieren und räumlich endlich breite Barrieren) erlaubt, die nach den Vorstellungen der klassischen Physik für diese Teilchen unüberwindbar wären. Die Theorie des Tunneleffekts beschreibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Teilchen eine Potenzialbarriere endlicher Höhe  $V_0$  überwindet, wenn seine Energie  $E$  kleiner als die Barrierenhöhe ist. Es soll hier zunächst das eindimensionale Modell erläutert werden. Die stationäre Schrödingergleichung für diesen Fall lautet:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + (E - V) \psi = 0 \quad (1)$$

Die Potenzialbarriere kann man mit folgender Gleichung beschreiben:

$$V(x) = V_0 \Theta(a - |x|) \quad (2)$$

wobei  $V_0$  die Höhe,  $d = 2a$  die Breite und  $E < V_0$  sei.  $\Theta(x)$  ist dabei die Heaviside Funktion mit  $\Theta(x)=0$  für  $x \leq 0$  und  $\Theta(x)=1$  für  $x > 0$ .

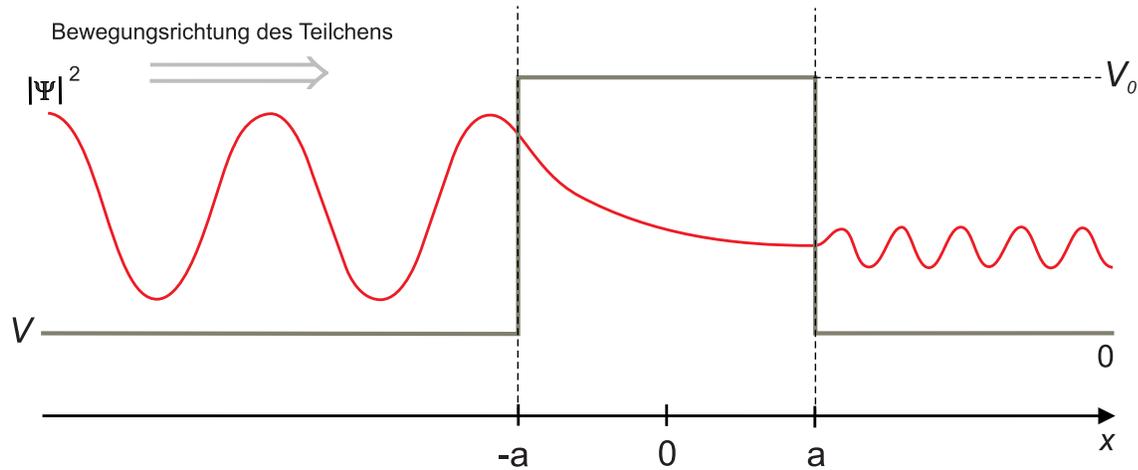


Abbildung 1: Tunneleffekt im eindimensionalen Modell: Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $|\psi|^2$  eines Teilchens, das von links kommend auf eine Potenzialbarriere  $V_0$  trifft

Indem man das Teilchen durch ebene Wellen anstatt eines Wellenpaketes beschreibt, ergibt sich für den Fall eines von links einfallenden Teilchens, folgender Gleichungsansatz:

$$\psi(x) = \begin{cases} A e^{ikx} + B e^{-ikx} & \text{für } x < -a \\ C e^{-\kappa x} + D e^{+\kappa x} & \text{für } -a < x < a \\ F e^{ikx} + G e^{-ikx} & \text{für } x > a \end{cases} \quad (3)$$

mit den Wellenzahlen  $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$  und  $\kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}$ .

Nach weiterer Rechnung folgt daraus für den Tunnelstrom  $I_T$ :

$$I_T \sim e^{-2\kappa d} \quad (4)$$

Formel (4) bedeutet, dass das Teilchen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit die Potenzialbarriere überwindet. Im Unterschied zur klassischen Physik erhält man auch für den Fall  $E < V_0 < \infty$  eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $|\psi|^2 > 0$  des Teilchens rechts von der Potenzialbarriere. Formel (4) gibt auch den exponentiellen Zusammenhang zwischen Tunnelstrom  $I_T$  und Barrierenbreite  $d$  an. Dies ist jedoch zunächst nur die Beschreibung für den eindimensionalen Fall einer kastenförmigen Potenzialbarriere. Der Rastertunnelmikroskopie liegt das Tunneln zwischen einer leitfähigen Festkörperoberfläche und einer Metallspitze zugrunde. Die zu durchtunnelnde Barriere ist in diesem Fall der Vakuumschlitz zwischen Probenoberfläche und Spitze. Es handelt sich zwar dabei nicht genau um ein Rechteckpotential, doch lässt sich der gleiche, exponentielle Zusammenhang feststellen, wie schon in Gleichung (4) zwischen Tunnelstrom  $I_T$  und Breite  $d$  der Barriere [17, 18, 19, 20].

Bei der Rastertunnelmikroskopie wird eine metallische Spitze bis auf einen Abstand  $d$  an die leitende Probenoberfläche angenähert und zwischen den Elektroden eine Spannung  $U_T$  angelegt. Bereits ohne Berührung von Spitze und Probe fließt ein Tunnelstrom. Der

Abstand, ab dem ein solcher Strom messbar wird, ist meistens kleiner als 1nm. Diese Anordnung ist in Abbildung 2 zu sehen.

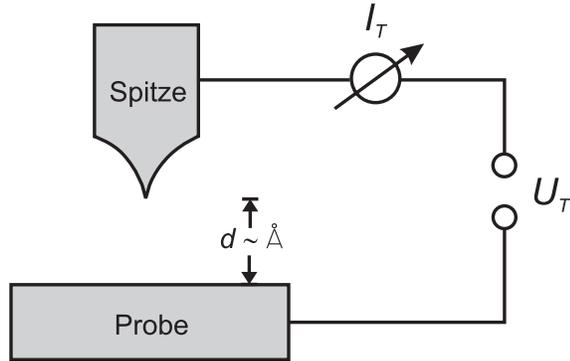


Abbildung 2: Prinzipielle Anordnung bei der Rastertunnelmikroskopie. Die STM-Spitze ist einige Ångström von der Probenoberfläche entfernt. Liegt zwischen der STM-Spitze und der Probenoberfläche eine Spannung  $U_T$  an, so fließt ein Tunnelstrom  $I_T$ .

Hat man eine atomar scharfe Tunnelspitze, d.h. findet die Wechselwirkung der Probe nur mit einem einzelnen Spitzenatom statt, so kann die lokale elektronische Zustandsdichte der Oberfläche durch den Tunnelstrom bestimmt werden. Bewegt man die Tunnelspitze parallel zur Oberfläche und misst z.B. den Strom, so wird eine Änderung der lokalen Zustandsdichte der Oberfläche beobachtet. Daher wird ein atomar aufgelöstes Bild der Oberfläche gewonnen, wenn die Tunnelspitze diese abrastert. In Abbildung 3 ist der Tunnelvorgang zwischen einer Tunnelspitze und einer metallischen Probe mit Hilfe der elektronischen Bandstruktur dargestellt. Durch Anlegen einer positiven Spannung  $U_T$  an die Tunnelspitze wird das Fermi-Niveau  $E_{F,S}$  der Spitze um den Betrag  $U_T$  gegenüber dem Fermi-Niveau der Probe  $E_{F,P}$  verschoben.  $\phi_P$  und  $\phi_S$  bezeichnen die Austrittsarbeiten der Probe und Spitze sowie  $E_{Vac,P}$  und  $E_{Vac,S}$  die entsprechenden Vakuumniveaus. Da nun in der Spitze durch die Absenkung des Fermi-Niveaus Zustände unbesetzt sind, bei deren Energie in der Probe besetzte Zustände vorliegen, können Elektronen aus diesen Zuständen in die Spitze tunneln, so dass sich der in Abbildung 3 gezeigte Strom  $I_T$  ergibt. Im umgekehrten Fall, wenn man eine negative Spannung an die Probe anlegt, können die Elektronen aus den besetzten Zuständen der Spitze in die unbesetzten Zustände der Probe tunneln.

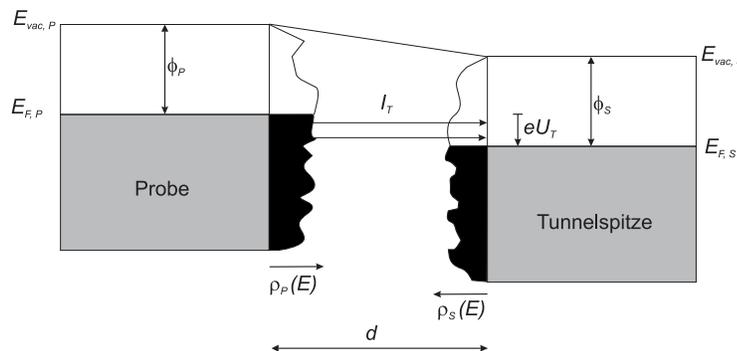


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Tunnelprozesses zwischen einer Tunnelspitze und einer metallischen Probe im Bänderschema mit Zustandsdichten der Probe ( $\rho_P$ ) und der Spitze ( $\rho_S$ ). Die besetzten Zustände sind unterhalb des Fermi-Niveaus  $E_F$  schwarz markiert.

Das eindimensionale Modell liefert eine qualitative Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Für den Tunnelstrom gilt in Analogie zu Gleichung (4) die Beziehung

$$I_T \sim U_T \cdot e^{-A \sqrt{\phi} d}, \quad (5)$$

mit:

$I_T$	Tunnelstrom
$U_T$	angelegte Tunnelspannung
$A$	$2\sqrt{2m_e}/\hbar = 1.025 \text{ eV}^{-1/2} \text{ \AA}^{-1}$
$\phi$	mittlere Potenzialbarriere, $(\phi_P + \phi_S)/2$
$d$	Abstand der Spitze zur Probenoberfläche

### 2.1.2 Der Tunnelprozess nach Bardeen

BARDEEN entwickelte eine einfache, theoretische Beschreibung des Vakuumtunnels zwischen Spitze und Probe mit Hilfe des zeitabhängigen, störungstheoretischen Ansatzes erster Ordnung [20]. Zunächst teilt er einen Metall-Isolator-Metall-Kontakt (MIM) in zwei Untersysteme mit Wellenfunktionen  $\psi_\nu$  (Probe, Index  $\nu$ ) und  $\psi_\mu$  (Spitze, Index  $\mu$ ) auf (siehe Abbildung 4).

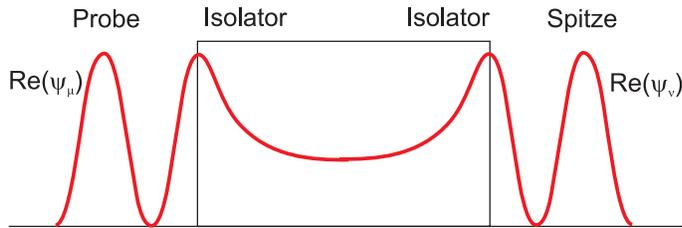


Abbildung 4: Beschreibung des MIM-Kontakts nach BARDEEN: Dargestellt sind die Realteile der ungestörten stationären Wellenfunktionen der Spitze und der Probe.

Für jedes der beiden Teilsysteme wird die stationäre Schrödingergleichung zur Bestimmung der stationären Zustände  $\psi_\nu$  und  $\psi_\mu$  gelöst. Der Tunnelprozess wird dann als zeitliche Störung behandelt, bei dem es zu einem Übergang eines Elektrons im Anfangszustand  $\psi_\nu$  der Probe in den Endzustand  $\psi_\mu$  der Spitze kommt. Für den Hamilton-Operator des Gesamtsystems  $H_G$  gilt dann:

$$H_G = (H_\nu + H_\mu) + H_t \quad (6)$$

dabei sind  $H_\nu$  und  $H_\mu$  die Hamilton-Operatoren der ungestörten Teilsysteme und  $H_t$  der Störoperator. Mit FERMIS goldener Regel findet man für den Tunnelstrom:

$$I_T = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \cdot \rho(E_\mu) \quad (7)$$

mit  $\rho(E_\mu)$  als Endzustandsdichte und  $M_{\mu\nu} = \langle \psi_\mu | H_t | \psi_\nu \rangle$  des sogenannten Tunnelmatrixelements.

### 2.1.3 Der Tunnelprozess in der Tersoff-Hamann-Theorie

Ausgehend von dem eindimensionalen störungstheoretischen Ansatz von BARDEEN [20], der die elektronischen Zustände von Spitze und Probe getrennt in zwei stationären Schrödingergleichungen bestimmt, finden TERSOFF und HAMANN [18, 19] für den Tunnelstrom im dreidimensionalen Fall:

$$I_T = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} f(E_\mu)[1 - f(E_\nu + eU_T)] \cdot |M_{\mu\nu}|^2 \cdot \delta(E_\mu - E_\nu) . \quad (8)$$

$E_\nu$  ist die Energie des Zustands  $\psi_\nu$  der Probe in Abwesenheit der Spitze und  $E_\mu$  ist die Energie des Zustands  $\psi_\mu$  der Spitze in Abwesenheit der Probe.  $\delta(x)$  ist dabei die Delta-Funktion mit den Werten  $\delta(x) = \infty$  für  $x = 0$  und  $\delta(x) = 0$  für  $x \neq 0$ .  $f(E_\mu)$  ist die Wahrscheinlichkeit für die Besetzung des Zustands  $\psi_\mu$  (Fermi-Verteilungsfunktion),  $1 - f(E_\nu + eU_T)$  ist die Wahrscheinlichkeit für die Nichtbesetzung des Zustands  $\psi_\nu$ ,  $U_T$  ist die Größe der angelegten Biasspannung und  $M_{\mu\nu}$  ist das Tunnelmatrixelement. Für den Bereich kleiner Spannungen und niedriger Temperaturen vereinfacht sich diese Gleichung zu

$$I_T = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 U_T \sum_{\mu,\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \cdot \delta(E_\nu - E_F) \cdot \delta(E_\mu - E_F) . \quad (9)$$

Dabei ist  $E_F$  die Fermi-Energie. Für das Tunnelmatrixelement  $M_{\mu\nu}$  gilt

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int (\psi_\mu^* \nabla \psi_\nu - \psi_\nu \nabla \psi_\mu^*) d\vec{A} . \quad (10)$$

Integriert wird über eine beliebige Fläche im Raum zwischen Spitze und Probe, d.h. eine Fläche innerhalb der Vakuumbarriere.

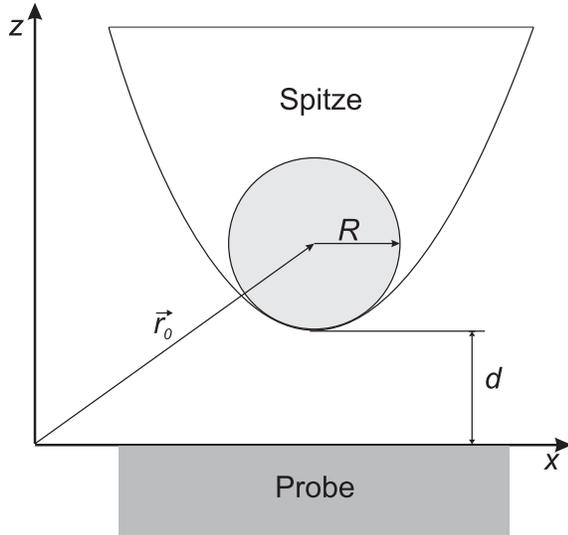


Abbildung 5: Spitze-Probe-Modell nach TERSOFF und HAMANN.  $R$  entspricht dem effektiven Krümmungsradius der Tunnelspitze,  $d$  dem Spitze-Probe Abstand und  $\vec{r}_0$  dem Ortsvektor des effektiven Spitzen-Kreismittelpunkts.

Bis hierher ist die Herleitung noch für beliebige Geometrien von Probe und Spitze gültig, allerdings sind diese während des Tunnelprozesses nicht bekannt. TERSOFF und HAMANN schlagen eine kugelsymmetrische Spitzengeometrie vor mit einer räumlich isotropen Spitzenwellenfunktion ( $s$ -Orbital). Damit ergibt sich für kleine Biasspannungen  $U_T$  und tiefe

Temperaturen, sowie der Annahme gleicher Austrittsarbeiten von Spitze und Probe, folgender Ausdruck für den Tunnelstrom

$$I_T = \frac{32\pi^3}{\hbar} \cdot (e\phi)^2 \cdot U_T \cdot \rho_S \frac{R^2}{\kappa^4} \cdot e^{2\kappa R} \cdot \sum_{\nu} |\psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \cdot \delta(E_{\nu} - E_F) \quad (11)$$

$\rho_S$  ist die Zustandsdichte pro Einheitsvolumen der Spitze,  $\phi$  die Austrittsarbeit und  $\kappa$  die Abklingkonstante.

Aus Formel (11) folgt, dass der Tunnelstrom proportional zur Zustandsdichte

$$\rho_{\nu}(E_F, \vec{r}_0) = \sum_{\nu} |\psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \cdot \delta(E_{\nu} - E_F) \quad (12)$$

der Probenoberfläche am Fermi-Niveau  $E_F$  ist. STM-Aufnahmen, die bei konstanter Biasspannung und konstantem Tunnelstrom erfolgen, also bei konstanter Leitfähigkeit, kontuieren die Topographie der konstanten lokalen Zustandsdichte der Probenoberfläche. Der Tunnelleitwert  $\sigma_T$  ist dabei proportional zu  $\exp(-2d)$ , d.h. er hängt exponentiell vom Abstand  $d$  ab. Diese Abhängigkeit bildet die Grundlage für das hohe vertikale Auflösungsvermögen des Rastertunnelmikroskops. Eine Abstandsverringerung von 1 Å führt unter typischen Tunnelbedingungen nahezu zur Verzehnfachung des Tunnelstroms.

Erweiterungen des TERSOFF-HAMANN-Modells beruhen auf der Einführung realistischer Spitzen-Wellenfunktionen. So ist der  $s$ -Orbitalanteil an der Spitzen-Wellenfunktion von Wolframspitzen tatsächlich vergleichsweise gering ( $\sim 3\%$ ). Die elektronische Zustandsdichte der Spitze am Fermi-Niveau wird praktisch durch  $d$ -Orbital-Zustände dominiert ( $\sim 85\%$ , [21]). Dies führt im Ergebnis dazu, dass die Tunnelmatrixelemente, die für  $s$ -Zustände proportional zur Spitzenwellenfunktion  $\psi_{\mu}(\vec{r}_0)$  sind, für andere Zustände proportional zu einer Ableitung der Wellenfunktion werden (z.B. für  $p_x$ -Orbitale  $\sim \partial\psi_{\mu}(\vec{r}_0)/\partial x$ ). Deshalb wird in STM-Abbildungen nicht mehr die konstante, lokale Zustandsdichte der Probe dargestellt, sondern vielmehr eine ihrer Ableitungen. Dadurch erhält man in STM-Aufnahmen eine weitaus stärkere atomare Korrugation, als sie der Kontuierung der reinen lokalen Zustandsdichte der Oberfläche entsprechen würde.

#### 2.1.4 WKB-Näherung: STM bei hohen Biasspannungen

Die Theorie von TERSOFF und HAMANN ist nur für kleine Spannungen gültig; bei Untersuchungen von Halbleitern oder Isolatoren müssen aber je nach Größe der Bandlücke höhere Biasspannungen angelegt werden. Für diesen Fall hat HAMERS auf der Basis der WENTZEL-KRAMERS-BRILLOUIN-Näherung (WKB-Näherung) [22] für planare Tunnelkontakte folgenden Ausdruck für den Tunnelstrom  $I_T$  abgeleitet [23]:

$$I_T \sim \int_0^{eU_T} \rho_P(\vec{r}, E) \cdot \rho_S(\vec{r}, E - eU_T) \cdot T(E, eU_T, \vec{r}) dE \quad (13)$$

mit  $\rho_S(\vec{r}, E - eU_T)$  und  $\rho_P(\vec{r}, E)$  als Zustandsdichte von Spitze (Index  $S$ ) bzw. Probe (Index  $P$ ) am Ort  $\vec{r}$  mit der Energie  $E$  bezogen auf die jeweiligen Fermi-Niveaus [24]. Für negative bzw. positive Probenspannung ist  $eU_T \leq 0$  bzw.  $eU_T \geq 0$ . Bei einer Tunnelspannung  $U_T$  beträgt die Tunnelwahrscheinlichkeit  $T(E, eU_T, \vec{r})$  der Elektronen der Energie  $E$ :

$$T(E, eU_T, \vec{r}) = \exp \left\{ \frac{-2d\sqrt{2m_e}}{\hbar} \sqrt{\frac{\phi_S + \phi_P}{2} + \frac{eU_T}{2} - E} \right\} . \quad (14)$$

Hier stehen  $\phi_S$  und  $\phi_P$  für die Elektronenaustrittsarbeiten von Spitze und Oberfläche und  $m_e$  für die Elektronenmasse. Bei Messungen mit konstantem Tunnelstrom (vgl. Abbildung 27(a)) ist die Kontur, die die STM-Spitze verfolgt, also eine komplizierte Funktion der Zustandsdichte der Spitze und der Probenoberfläche. Trotzdem können einige Aussagen gemacht werden. Ist  $eU_T < 0$ , die Oberfläche also negativ polarisiert, wird die Tunnelwahrscheinlichkeit  $T(E, eU_T, \vec{r})$  für  $E = 0$  maximal. Damit tragen die Elektronen am Fermi-Niveau der Oberfläche den größten Anteil zum Tunnelstrom bei. Bei umgekehrter Polung ( $eU_T > 0$ ) wird die Tunnelwahrscheinlichkeit  $T(E, eU_T, \vec{r})$  für  $E = eU_T$  und damit für die Elektronen am Fermi-Niveau der Spitze am größten [25].

Beim Tunneln mit hohen Biasspannungen könnte es zur Aufladung der nichtleitenden Schicht kommen. Ist die Schichtdicke jedoch kleiner als die mittlere freie Weglänge der Elektronen (typischerweise  $100 \text{ \AA}$ ), dann lädt sich die Schicht nicht auf [26]. Bei den untersuchten Titanoxidschichten handelt es sich um Schichten der Dicke  $d < 15 \text{ \AA}$ . Das ist wesentlich kleiner als die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Titanoxid  $\lambda(1.5 \text{ eV}) \sim 200 \text{ \AA}$  (siehe Abbildung 10). Somit laden sich die Titanoxidschichten beim STM nicht auf.

### 2.1.5 STS und lokale Barrierenhöhen

“Scanning Tunneling Spectroscopy” (STS) bietet die Möglichkeit, elektronische Eigenschaften einer Probenoberfläche lokal zu bestimmen. Ausgangspunkt dafür ist die Tatsache, dass beim Tunneleffekt die drei Variablen ( $d, U_T, I_T$ ) nach Gleichung (5) voneinander abhängen. Es ergeben sich also drei Möglichkeiten zur Spektroskopie:  $I_T(d), U_T(d), I_T(U_T)$ , wobei jeweils der dritte Parameter konstant bleibt. Mit den ersten beiden Spektroskopieformen lässt sich die Barrierenhöhe bestimmen, und mit der letzten kann man eine Aussage über die Zustandsdichte erhalten.

Im einfachsten Fall der Spektroskopie nimmt man eine Strom-Spannungs-Kennlinie auf, indem der Tunnelabstand  $d$  festgehalten und der Tunnelstrom  $I_T$  in Abhängigkeit von der Tunnelspannung  $U_T$  aufgezeichnet wird. Aus Gleichung (13) folgt als Abschätzung für den Tunnelstrom bei konstanten Zustandsdichten von Oberfläche und Spitze:

$$I_T \sim \text{konst.} \int_0^{U_T} \exp \left\{ -Ad\sqrt{\phi - eU} \right\} dU , \quad (15)$$

mit  $A = 2\sqrt{2m_e}/\hbar = 1.025 \text{ eV}^{-1/2} \text{ \AA}^{-1}$  und  $\phi$  der effektiven Barrierenhöhe, die sich aus den elektronischen Austrittsarbeiten von Spitze und Substrat zusammensetzt. Beispielsweise gilt für eine trapezförmige Tunnelbarriere der Zusammenhang  $\phi = (\phi_P + \phi_S)/2$ .

Integration von (15) ergibt:

$$I_T(U_T) \sim (1 + Ad\sqrt{\phi - eU_T}) \exp \left\{ -Ad\sqrt{\phi - eU_T} \right\} - (1 + Ad\sqrt{\phi}) \exp \left\{ -Ad\sqrt{\phi} \right\} \quad (16)$$

In Abbildung 6 ist der Verlauf dieser Funktionen bei verschiedenen Abständen  $d = 7, 8, 9, 10 \text{ \AA}$  und konstanter Barrierenhöhe  $\phi = (\phi_{\text{Pt}} + \phi_{\text{W}})/2 = 4.925 \text{ eV}$  dargestellt. Durch Anpassung von (16) an experimentell ermittelte Strom-Spannungs-Kennlinien lassen sich die effektiven Barrierenhöhen für Oberflächen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung bestimmen.

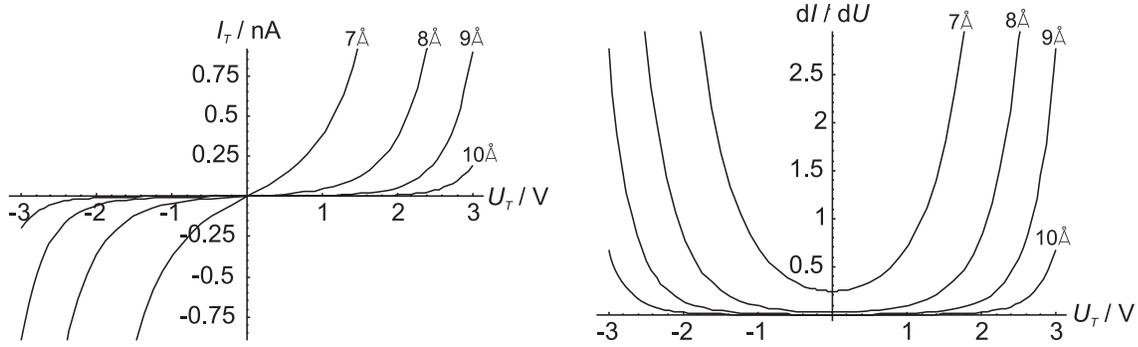


Abbildung 6: links: Strom-Spannungs-Kennlinien  $I_T(U)$  bei unterschiedlichen Abständen  $d = 7, 8, 9, 10 \text{ \AA}$  und konstanter Barrierenhöhe  $\phi = 4.925 \text{ eV}$  berechnet nach Gleichung (16); rechts: erste Ableitung  $dI/dU$  der Strom-Spannungs-Kennlinien.

Variiert man bei der Spektroskopie den Tunnelabstand  $d$ , so erhält man nach (16) Kennlinien, wie sie in Abbildung 7 zu sehen sind.

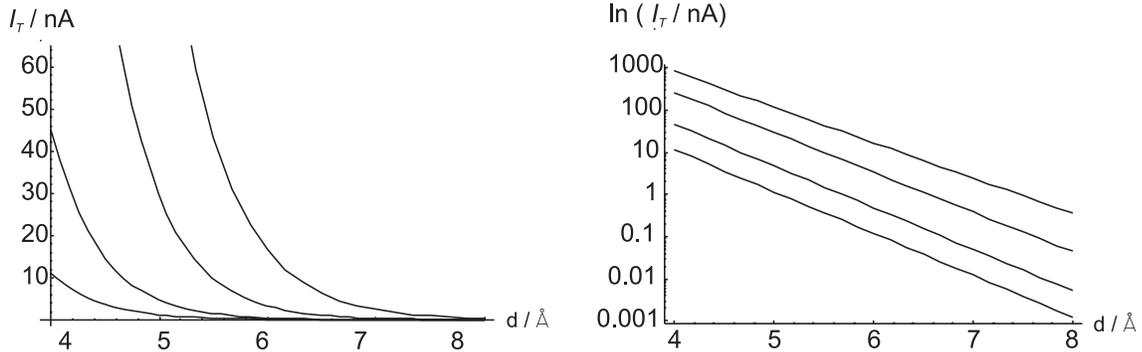


Abbildung 7: links: Strom-Abstands-Kennlinien  $I_T(d)$  bei unterschiedlichen Spannungen  $U = 0.05, 0.2, 1, 2 \text{ V}$  und konstanter Barrierenhöhe  $\phi = 4.925 \text{ eV}$ ; rechts: natürlicher Logarithmus  $\ln(I_T(d)/\text{nA})$  des Tunnelstroms gegen den Abstand  $d$ .

Die Austrittsarbeit kann aus  $I_T(d)$ - oder  $U_T(d)$ -Spektren als Barrierenhöhe berechnet werden. Die Aufnahme dieser Spektren erfolgt durch Variation des Abstands der Tunnelspitze  $\Delta d$  relativ zur Oberfläche an jedem Raster-Punkt. Entsprechend Gleichung (5) folgt für die effektive Barrierenhöhe  $\phi$  aus der exponentiellen Abhängigkeit vom Spitzenabstand  $d$ :

$$\phi = \frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{d \ln I}{dz} \right)^2 . \quad (17)$$

In der einfachsten quantenmechanischen Behandlung des Tunnelns durch eine rechteckige Potenzialbarriere (vgl. Abbildung 1) entspricht die scheinbare Barrierenhöhe der mittleren Austrittsarbeit  $\frac{1}{2}(\phi_{\text{Spitze}} + \phi_{\text{Probe}})$  für sehr kleine Tunnelspannungen  $V \ll \phi$ .

Die mit dem STM bestimmten Werte für die Austrittsarbeit sind häufig kleiner, als die in der Literatur angegebenen. Dies liegt daran, dass durch die Bildladung die Barriere gesenkt und abgerundet wird [27]. Das genaue Ausmaß dieses Effekts ist vom aktuellen Tunnelabstand abhängig.

### Lokale Barrierenhöhen

Eine besondere Spektroskopieart ist die Oszillationstechnik. Dabei lässt man eine STM-Spitze während der Abbildung der Oberfläche im CCM<sup>1</sup> mit einer sehr hohen Frequenz und mit einer niedrigen Schwingungsamplitude schwingen. Aus diesen Messdaten lassen sich lokale Austrittsarbeiten bestimmen [28]. Für eine in  $z$ -Richtung oszillierende STM-Spitze gilt nach Formel (5) für den Tunnelstrom  $I_T$  in Abhängigkeit der Zeit  $t$  folgender Verlauf:

$$I(t) = U_T \cdot B \cdot \exp \left\{ -A\sqrt{\phi}z(t) \right\} , \quad (18)$$

mit  $U_T$  = Tunnelspannung und  $B$  als Konstante. Es wird angenommen, dass die Zustandsdichte am Fermi-Niveau  $E_F$  konstant ist und daher in der Konstanten  $B$  enthalten ist. Für  $A$  gilt wiederum  $A = 2\sqrt{2m_e}/\hbar = 1.025 \text{ eV}^{-1/2}\text{Å}^{-1}$ . Der Tunnelabstand  $d$  wird mit der Zeit periodisch variiert, so dass man für  $z$  schreiben kann:

$$z(t) = z_0 + \sqrt{2}\delta z \sin \omega t \quad (19)$$

Dabei ist  $z_0$  der statische Abstand von der Spitze zur Probe und  $\delta z$  die Schwingungsamplitude der STM-Spitze. Die Kreisfrequenz  $\omega$  hängt mit der Schwingungsfrequenz  $\nu$  mittels  $\omega = 2\pi\nu$  zusammen. Es wird angenommen, dass  $\phi$  während der Oszillation konstant ist, und dass Formel (17) für diesen Fall gilt. So kann man Formel (18) folgendermaßen schreiben:

$$I(t) = U_T \cdot B \exp \left\{ -A\sqrt{\phi}z_0 \right\} \exp \left\{ -A\sqrt{2\phi}\delta z \sin \omega t \right\} \quad (20)$$

Die zeitliche Abhängigkeit des Stroms  $I(t)$  ist in Abbildung 8 graphisch dargestellt. Nach Substitution von  $b = -A\sqrt{2\phi}\delta z$ , einer Taylorreihenentwicklung des zweiten Exponentialterms<sup>2</sup> und nach Anwendung von Additionstheoremen<sup>3</sup> erhält man für den Tunnelstrom in Abhängigkeit der Zeit:

$$\begin{aligned} I(t) = & U_T \cdot B \exp \left\{ -A\sqrt{\phi}z_0 \right\} \left( 1 + b \sin \omega t + \frac{1}{4}b^2 - \frac{1}{4}b^2 \cos 2\omega t \right. \\ & \left. - \frac{1}{24}b^3 \sin 3\omega t + \frac{1}{8}b^3 \sin \omega t + \frac{1}{64}b^4 - \frac{1}{64}b^4 \cos 2\omega t \pm \dots \right) . \end{aligned}$$

Schneidet man nach dem vierten Glied der Taylorreihenentwicklung ab, so erhält man die erste harmonische Komponente  $\hat{i}^4$  des Stroms  $I(t)$

<sup>1</sup>CCM = engl. Constant Current Mode, vgl. Kapitel 3.2.2

<sup>2</sup> $e^x = \sum_n \frac{x^n}{n!}$

<sup>3</sup> $\sin^2 \omega t = \frac{1}{2}(1 - \cos 2\omega t)$ ,  $\cos^2 \omega t = \frac{1}{2}(1 + \cos 2\omega t)$  und  $\sin^3 \omega t = -\frac{1}{4}(\sin 3\omega t - 3 \sin \omega t)$

<sup>4</sup> $\hat{i} = \sqrt{2} \cdot i_{\text{eff}}$

$$\hat{i} = |U_T \cdot B \exp \left\{ -A\sqrt{\phi}z_0 \right\} \left( b + \frac{1}{8}b^3 \right)| . \quad (21)$$

In gleicher Weise kann man den über die Zeit gemittelten Wert des Stroms bestimmen:

$$I(t) = U_T \cdot B \exp \left\{ -A\sqrt{\phi}z_0 \right\} \left( 1 + \frac{1}{4}b^2 + \frac{1}{64}b^4 \right) \quad (22)$$

Der Klammerausdruck  $\left( 1 + \frac{1}{4}b^2 + \frac{1}{64}b^4 \right)$  sorgt für die Erhöhung des Tunnelstroms bei der Oszillation. Wenn man LBH<sup>5</sup>- und CCM-Bilder zur gleichen Zeit<sup>6</sup> aufnimmt, so kann man mit Hilfe der Gleichungen (21) und (22) den Term  $U_T \cdot B \exp \left\{ -A\sqrt{\phi}z_0 \right\}$  herausrechnen. Aus Gleichung (21) und (22) folgt das Verhältnis

$$\frac{I}{\hat{i}} = \frac{1 + \frac{1}{4}b^2 + \frac{1}{64}b^4}{b + \frac{1}{8}b^3} \quad (23)$$

mit  $b = -A\sqrt{2\phi}\delta z$ . Abbildung 8 zeigt das berechnete Verhältnis  $I/\hat{i}$  als Funktion von  $\phi$ . Eine Näherungslösung des Polynoms (23) ist

$$\sqrt{\phi} = \frac{2}{A\delta z} \left[ \frac{I}{i_{\text{eff}}} - \sqrt{\left( \frac{I}{i_{\text{eff}}} \right)^2 - 1} \right] , \quad (24)$$

wenn man das dritte und vierte Glied bei der Taylorreihenentwicklung weglässt. Man muss berücksichtigen, dass  $b$  zu einer Situation gehört, in der sich  $\phi$  nicht ändert, d.h. die Oszillationsamplituden sehr klein sind. In den meisten Fällen sind aber große Amplituden notwendig, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Dies führt zu einem *systematischen* Fehler in der Bestimmung von  $I/\hat{i}$  und daher von  $\phi$ , wenn der Wert von der Tunnelspannung abhängt.

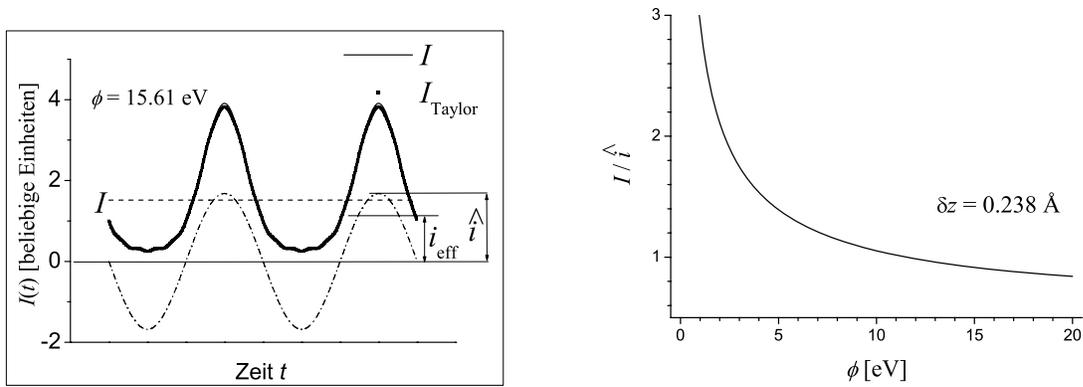


Abbildung 8: links: Strom  $I(t)$ , Taylorreihenentwicklung  $I_{\text{Taylor}}$ , über die Zeit gemittelter Strom  $I$ , Spitzenwert  $\hat{i}$  und Effektivwert  $i_{\text{eff}}$  in Abhängigkeit von der Zeit für  $\phi = 15.61$  eV.  $i_{\text{eff}}$  und daher auch  $\hat{i}$  variieren lateral, während  $I$  konstant ist. rechts: Verhältnis  $I/\hat{i}$  als Funktion der Barrierenhöhe  $\phi$  für eine Oszillationshöhe von  $\delta z = 0.238$  Å.

<sup>5</sup>LBH = Lokale Barrierenhöhe

<sup>6</sup>Man befindet sich dann sicher beim selben Wert  $z_0$ . Die Integrationszeit des Verstärkers bewirkt eine kleine laterale Verschiebung von ca. 0.2 Å zwischen den beiden Bildern.

Man kann also neben einem STM-Bild im CCM ein Bild der lokalen Barrierenhöhe aufnehmen. Bei atomar aufgelösten STM-Bildern erhält man aus den gleichzeitig aufgenommenen LBH-Bildern Informationen über die lokalen Austrittsarbeiten. Nach Yoon *et al.* kann man die atomare Auflösung der LBH-Bilder im idealen TERSOFF-HAMANN-Bild (siehe Kapitel 2.1.3) erklären. Die Änderung des Tunnelstroms  $I_T$  bei Modulation des Tunnelabstands  $d$  entspricht der  $z$ -Variation der Zustandsdichte  $\rho$  am Fermi-Niveau  $E_F$ , ausgewertet in der Mitte der Krümmung  $\vec{r}_0$  (vgl. Abbildung 5) der STM-Spitze [29]:

$$\frac{\partial I}{\partial z} \propto \frac{\partial}{\partial z} \left[ \sum_{\nu} |\psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \cdot \delta(E_{\nu} - E_F) \right] = \frac{\partial}{\partial z} \rho(\vec{r}_0, E_F) . \quad (25)$$

$\psi_{\nu}$  ist dabei die ungestörte Wellenfunktion der STM-Spitze. Das LBH-Bild stellt die laterale Variation des Tunnelstroms  $I_T$  dar. Dies ist auf die inverse Abklinglänge  $\kappa = \sqrt{2m\phi}/\hbar$  der Elektronenwellenfunktionen außerhalb der Probe zurückzuführen, die von der Position der Oberflächen-Brillouin-Zone abhängt [30].

Der Kontrast in dem LBH-Bild kommt durch die Abstandsabhängigkeit der scheinbaren Barrierenhöhe zustande. Die Theorie sagt voraus, dass die aktuelle Barriere bei Erniedrigung des Tunnelabstands  $d$  sinkt. Dieser Zusammenhang kann mit Hilfe der Bildkraft und der Austauschwechselwirkung erklärt werden [31, 32]. Der Effekt der Barriererniedrigung wurde das erste Mal experimentell von BINNIG *et al.* gezeigt. Aber es gibt auch andere Studien, die diesen Ergebnissen widersprechen. 1996 hat OLESEN *et al.* eine umfassende experimentelle Studie an Au-, Ni- und Pt-Einkristalloberflächen präsentiert, in der er zeigte, dass  $\phi$  konstant ist, bis der Punktkontakt erreicht ist. Vorausgesetzt, dass man die endliche Eingangsimpedanz des Strom-Vorverstärkers berücksichtigt und  $\phi$  aus Messungen des Tunnelstroms  $I_T$  und der Tunnelspannung  $U_T$  bestimmt wird [33].

Die Abstandsabhängigkeit von  $\phi$  ist verbunden mit dem Vorhandensein der starken Adhäsionskräfte bei geringen Tunnelabständen. Dies führt zu signifikanten Verschiebungen der Atome in der Spitze und an der Probenoberfläche. Außerdem führt es zu einer Verengerung des Tunnelabstands  $d$ . CHEN zeigte in einer Studie an sauberem Si(111)  $7 \times 7$  mit einer Wolfram-Spitze, dass man die experimentelle  $\phi - z$ -Abhängigkeit vollständig verstehen kann, indem man die attraktiven und repulsiven Kräfte berücksichtigt, welche zusammen eine Morse-Kurve ergeben. Diese Kräfte verursachen eine Änderung des Tunnelabstands bei Abständen kleiner als ungefähr  $3 \text{ \AA}$  [34]. Diese  $\phi - z$ -Abhängigkeit ist der Haupt-Kontrastmechanismus für die LBH-Bilder, die im CCM aufgenommen wurden. Daher muss die  $\phi - z$ -Abhängigkeit bestimmt werden, um eine quantitative Auswertung der LBH-Bilder zu erreichen. Diese Oszillationsmethode ist hervorragend geeignet für die Untersuchung von Defekten an Oberflächen und deren Auswirkung auf die Austrittsarbeit auf atomarer Skala. Außerdem kann man so Cluster gleicher Größe aber unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung unterscheiden.

## 2.2 Photoelektronenspektroskopie

Grundlage für die Photoelektronenspektroskopie ist der äußere Photoeffekt, der von HERTZ [35] und HALLWACHS [36] 1888 beobachtet und von EINSTEIN [37] erklärt wurde. Dafür erhielt EINSTEIN 1921 den Nobelpreis.

Fällt Licht ausreichender Energie ( $E > e\phi$ ) auf einen Festkörper, so treten Photoelektronen aus, deren maximale kinetische Energie im linearen Zusammenhang zu der Frequenz des anregenden Lichts steht:

$$E_{\text{kin,max}} = h\nu - e\phi \quad , \quad (26)$$

mit:

$E_{\text{kin,max}}$	maximale kinetische Energie der Elektronen außerhalb der Probe
$h$	PLANK'sches Wirkungsquantum
$\nu$	Frequenz des anregenden Lichts
$e\phi$	Austrittsarbeit

Für Elektronen, die nicht direkt aus dem Fermi-Niveau  $E_F$  angeregt werden, muss ihre Bindungsenergie berücksichtigt werden. Die kinetische Energie der Photoelektronen nach Wechselwirkung mit einem Lichtquant der Energie  $h \cdot \nu$  beträgt:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - e\phi - E_B \quad . \quad (27)$$

Dabei ist  $E_B$  die Bindungsenergie bezogen auf das Fermi-Niveau  $E_F$ .

In der Abbildung 9 sind die Potenzialverhältnisse bei der Photoelektronenspektroskopie verdeutlicht. Mit Photonenenergien von 10 bis 100 eV werden Valenzbandelektronen untersucht. Bei einer Verwendung von Anregungsenergien über 100 eV können Elektronen aus kernnahen Niveaus detektiert werden. Entsprechend der Energie des anregenden Lichts spricht man von UPS (Ultraviolett Photoelectron Spectroscopy) oder von XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy).

Um Aussagen über die möglichen Ausgangszustände der Elektronen im Festkörper machen zu können, wird in der Photoelektronenspektroskopie die Häufigkeitsverteilung der angeregten Elektronen in Abhängigkeit ihrer Energie untersucht. Die so aufgenommenen  $N(E_{\text{kin}})$ -Spektren sind an der höherenergetischen Seite durch die Fermi-Kante abgeschnitten und an der niederenergetischen Seite durch den sogenannten Sekundärelektronen-“cut-off”. Die energetische Breite des Spektrums  $\Delta E = h\nu - e\phi$  kann allerdings durch die Austrittsarbeit des Spektrometers bestimmt werden ( $e\phi_{\text{Spek}} > e\phi_{\text{Probe}}$ ). Um dieses Problem zu umgehen legt man bei der Messung zwischen Probe und Spektrometer eine leitende Verbindung, die zudem noch geerdet wird.

Dadurch gleichen sich deren Fermi-Niveaus einander an. Um auf die korrekte Bindungsenergie der jeweiligen Anfangszustände zu schließen, muss in Formel (27) die Austrittsarbeit des Spektrometers statt der Austrittsarbeit der Probe berücksichtigt werden (vergleiche Abbildung 9).

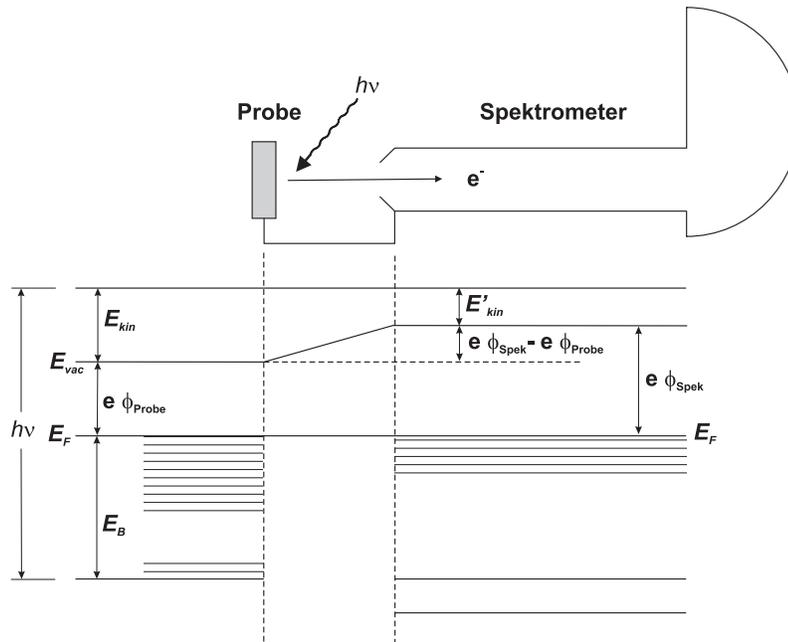


Abbildung 9: Potenzialverhältnisse bei der Photoelektronen-Spektroskopie

### 2.2.1 Oberflächensensitivität

Auf dem Weg zur Oberfläche können die angeregten Elektronen elastische und vor allem inelastische Streuprozesse erfahren. Ein Maß hierfür ist die *mittlere freie Weglänge*  $\lambda$ , die energie- und materialabhängig ist. Sie beschreibt die Strecke, die ein Elektron im Mittel zurücklegt, bevor es inelastisch gestreut wird. Sie legt damit die Austrittstiefe der Elektronen fest. Während die anregenden Photonen bis zu einigen Mikrometern in den Festkörper eindringen können, ist die mittlere Austrittstiefe der Photoelektronen um Größenordnungen kleiner und beträgt nur wenige bis einige zehn Ångström. Hieraus begründet sich die Oberflächensensitivität dieser Methode.

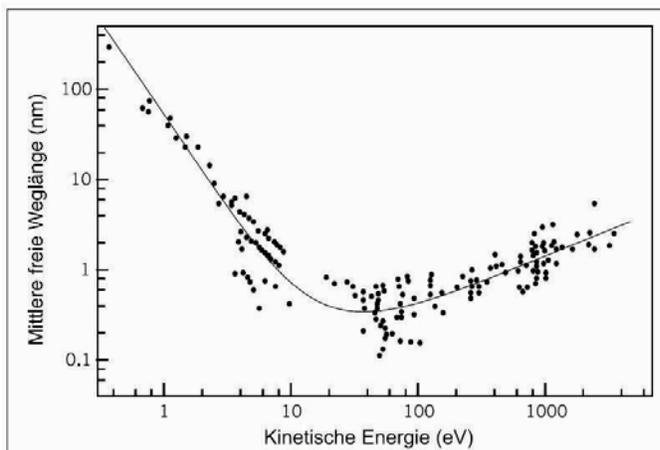


Abbildung 10: Mittlere freie Weglänge von Elektronen im Festkörper in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie (aus [38]).

In Abbildung 10 ist eine ‐Universalkurve‐ dargestellt, die den groben Zusammenhang umschreibt: Für die bei XPS genutzten Anregungsenergien kann eine *Fluchttiefe* (Tiefe aus der noch Elektronen zum Detektor gelangen) von ca. 1 nm abgelesen werden. XPS ist somit eine oberflächensensitive Methode. Wählt man einen flachen Winkel zwischen Detektor und Probenoberfläche, so werden nur noch Elektronen aus einer noch oberfl achenn aheren Region detektiert. Im Prinzip kann man so zerstörungsfrei Tiefenprofile der Elektronenkonzentration erhalten [39].

Die in dieser Arbeit benutzten mittleren freien Weglängen wurde nicht aus der ‐Universalkurve‐ Abbildung 10 abgelesen, sondern wurden mit der von TANUMA *et al.* entwickelten TPP2M-Formel berechnet [40]. Mit dieser Formel lässt sich für jedes Material die mittlere freie Weglänge der Elektronen in Abhängigkeit der Energie berechnen.

## 2.3 Beugung langsamer Elektronen

Zur Charakterisierung der langreichweitigen Ordnung periodischer Strukturen auf Kristalloberflächen ist die Beugung langsamer Elektronen (engl.: **Low Energy Electron Diffraction, LEED**) eine der verbreitetsten Methoden.

Grundlage dieser Methode ist die Wellennatur der Elektronen, die von DE BROGLIE [41] 1924 postuliert und von DAVISON und GERMER 1927 in einem Beugungsexperiment an Nickel nachgewiesen wurde [42]. Die Wellenlänge  $\lambda$  eines Teilchens mit dem Impuls  $p$  wird durch die DE BROGLIE-Beziehung (28) beschrieben:

$$\lambda = \frac{h}{p} . \quad (28)$$

Für Geschwindigkeiten, die deutlich unterhalb der Lichtgeschwindigkeit liegen, kann man in Formel (28) den klassischen Impuls des Elektrons einsetzen und erhält:

$$\lambda = \frac{h}{m_e v} = \frac{h}{\sqrt{2 m_e E}} \quad \text{bzw.} \quad \lambda[\text{ }] = \sqrt{\frac{150.4}{E[\text{eV}]}}, \quad (29)$$

mit:

$m_e$	Masse des Elektrons
$h$	PLANCK'sches Wirkungsquantum
$v$	Geschwindigkeit des Elektrons
$E$	Energie des Elektrons

Der Zusammenhang zwischen der Energie der Elektronen und deren Materiewellenlänge ist in Abbildung 11 dargestellt. Für Elektronen der Energie  $E=10\text{-}500$  eV erhält man nach (29) eine Materiewellenlänge von  $\lambda=3.9\text{-}0.5$   . Diese Wellenlängen liegen im Bereich der Atomabstände an der Oberfläche.

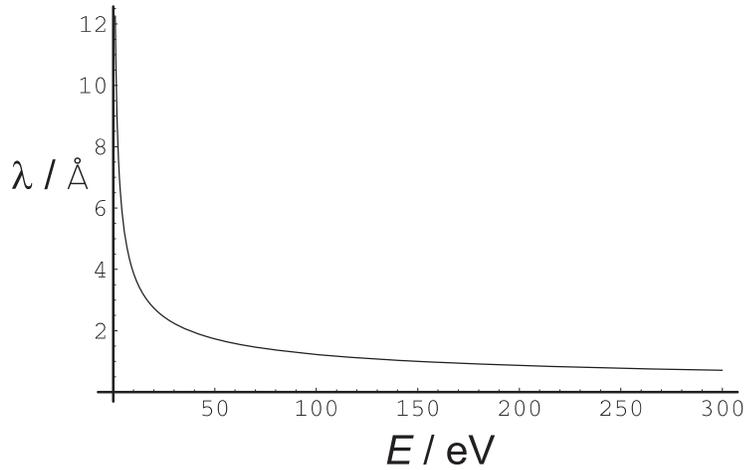


Abbildung 11: Materiewellenlänge  $\lambda$  von Elektronen in Abhängigkeit der Energie  $E$

Beim LEED-Experiment werden Elektronen der Energie einiger 10 eV bis einiger 100 eV meist senkrecht auf eine Kristalloberfläche beschleunigt. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen beträgt bei diesen Energien nur einige Atomlagen (siehe Abbildung 10). Da die Eindringtiefe der Elektronen in den Festkörper von der Energie abhängt, ist LEED bei kleinen Elektronenenergien besonders oberflächensensitiv.

Die Materiewellenlänge der Elektronen liegt dabei im Bereich atomarer Abstände des Kristalls, so dass dieser ein ideales Beugungsgitter darstellt. Als Detektor dient ein Leuchtschirm, dessen Oberflächenform einem Kugelschnitt ähnelt. Die Streugeometrie ist schematisch in Abbildung 13 gezeigt. An den Kristallatomen kommt es zur Beugung der Elektronen, deren konstruktive Interferenz bei Nachbeschleunigung auf dem Schirm beobachtet werden kann.

Diese Beugungserscheinungen können mittels verschiedener Ansätze beschrieben werden [43]. Eine erste grundlegende Beschreibung kann im Rahmen der so genannten *kinetischen Theorie* erfolgen. Dabei wird die Näherung gemacht, dass jedes einfallende Elektron nur einmal elastisch an der Oberfläche gestreut wird. Mit dieser Theorie lässt sich die Geometrie des Beugungsbildes auswerten, d.h. aus der Existenz und der Anordnung der Reflexe wird auf die periodische Struktur der Oberfläche geschlossen. Für eine weitergehende Analyse muss die Mehrfachstreuung der Elektronen berücksichtigt werden. Dies ist in der *dynamischen Theorie* der Fall. Darauf wird hier nicht eingegangen. Mit der dynamischen Theorie werden sogenannte  $I(E)$ -Spektren<sup>7</sup> analysiert. So können Rückschlüsse auf zahlreiche Strukturparameter, wie z.B. Relaxationen der ersten Lagen, gezogen werden.

### Kinetische Theorie

Trifft eine ebene Welle mit dem Wellenvektor  $\vec{k}_0$  auf eine Kristalloberfläche, wobei  $|\vec{k}_0|$  über  $|\vec{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda_0}$  mit seiner Wellenlänge  $\lambda_0$  verknüpft ist, so ist die Amplitude der elastisch gestreuten Welle nur dann ungleich Null, wenn die Differenz ihrer Wellenvektoren die Bedingungen:

$$\vec{k}_0 - \vec{k}_{\text{out}} = \Delta\vec{k} = \vec{G} \quad \wedge \quad |\vec{k}_0| = |\vec{k}_{\text{out}}| \quad (30)$$

<sup>7</sup> $I(E)$ -Spektren sind Auftragungen der Intensität eines bestimmten Beugungsreflexes in Abhängigkeit von der Energie der Primärelektronen.

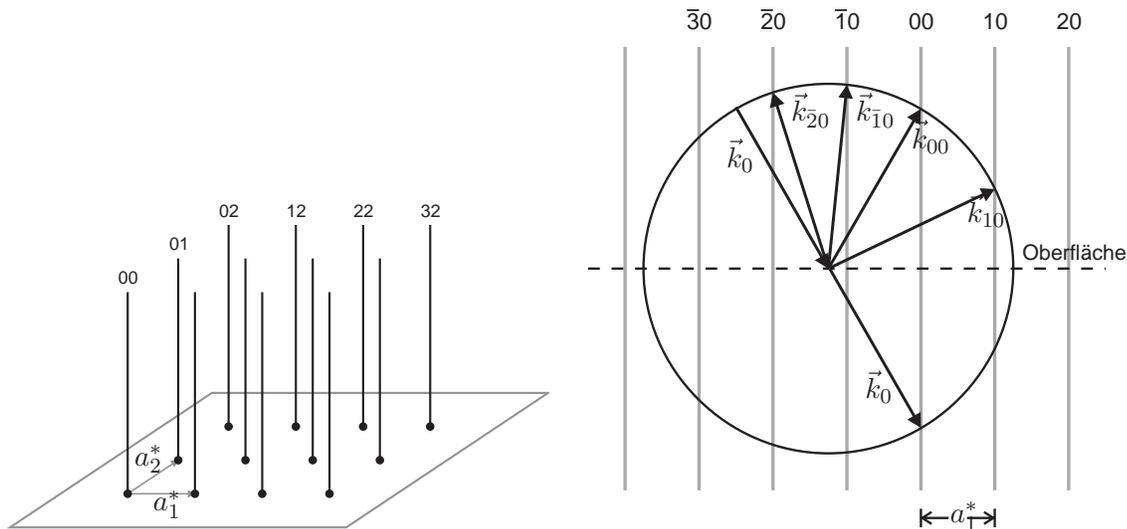
erfüllt, mit:

$\vec{k}_0$  Wellenvektor der eingestrahlten Welle  
 $\vec{k}_{\text{out}}$  Wellenvektor der gestreuten Welle  
 $\vec{G}$  reziproker Gittervektor.

Man erhält die LAUE-Bedingung, indem die Gleichung (30) mit den Vektoren  $\vec{a}_i$  des realen Gitters multipliziert wird:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{G} = 2\pi n_i \quad \text{mit } n_i \in \mathbb{Z} \quad (31)$$

Da an der Festkörperoberfläche die Translationssymmetrie senkrecht zur Oberfläche stark eingeschränkt ist, gibt es für diese Richtung nur eine schwache LAUE-Bedingung. Folglich ist die Senkrechtkomponente des Streuvektors nur durch die Energieerhaltung vorgegeben und nur die Parallelkomponente muss einem reziproken Oberflächenvektor  $\vec{G}$  gleich sein. Das reziproke Gitter einer idealen periodischen Oberfläche hat damit die Form von senkrecht auf der Fläche stehenden Stangen (siehe Abbildung 12(a)). Denkt man sich nun eine Kugel vom Radius des Betrags des einfallenden Wellenvektors ( $|\vec{k}_0|$ ) um den Ursprung dieses Vektors gezeichnet (EWALD-Kugel), so ergeben die Schnittpunkte der reziproken Gitterstangen mit dieser Kugel die Richtungen an, in denen Beugungsreflexe beobachtet werden können (siehe Abbildung 12(b)).



(a) Reziprokes Gitter einer idealen Oberfläche

(b) EWALD'sche Konstruktion mit den in Abbildung 12(a) gezeigten Stangen

Abbildung 12: EWALD'sche Konstruktion einer idealen Oberfläche

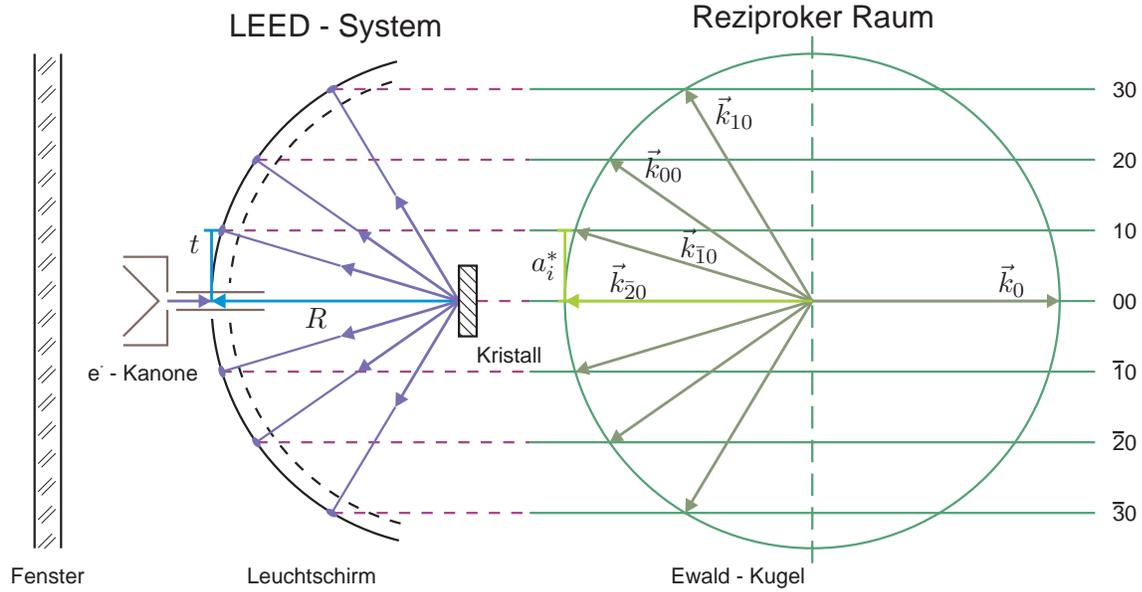


Abbildung 13: Konstruktion des Beugungsbildes auf dem LEED-Schirm aus der Ewald-Kugel. Das LEED-System ist schematisch dargestellt (aus [44]).

Mit Hilfe der Ewald-Konstruktion lässt sich sehr leicht der Zusammenhang zwischen beobachtetem Beugungsbild und reziprokem Raum herstellen. Wie in Abbildung 13 zu erkennen ist, stehen  $|k_0|$  und  $|\vec{a}_i^*|$  sowie der Radius  $R$  des LEED-Schirms und der Abstand  $t$  der Beugungsreflexe im selben Verhältnis zueinander. Es ist:

$$\frac{t}{R} = \frac{|\vec{a}_i^*|}{|\vec{k}_0|} \quad \vec{a}_i^* \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad |\vec{a}_i| = \frac{\lambda R}{t \sin(\angle(\vec{a}_i, \vec{a}_j))} \quad (32)$$

wobei gilt:

$\vec{a}_{i,j}$	Gittervektoren der Elementarzelle im Realraum
$\vec{a}_{i,j}^*$	Gittervektoren der Elementarzelle im reziproken Raum
$R$	Radius des LEED-Schirms
$t$	Abstand der Beugungsreflexe auf dem LEED-Schirm
$\lambda$	Materiewellenlänge der Elektronen.

Mit Gleichung (32) lassen sich Gitterabstände auf dem Leuchtschirm vermessen. Mithin ist man in der Lage, aus der Existenz und der Anordnung von LEED-Reflexen festzustellen, ob die Oberfläche rekonstruiert bzw. ob sie langreichweitig geordnet ist. So ist der Durchmesser eines LEED-Reflexes umgekehrt proportional zu der Anzahl der Streuzentren innerhalb eines periodischen Bereiches. Bei einer idealen Oberfläche erhält man im Beugungsbild sehr scharfe Spots, deren Breite auf dem Leuchtschirm nur von dem Auflösungsvermögen des verwendeten LEED-Instrumentes bestimmt wird.

Anhand der Ewald-Konstruktion wird der Einfluß einer Energieänderung auf dem Beugungsbild deutlich. Erhöht man die Energie, wächst der Radius der Ewald-Kugel, wodurch sie immer mehr Stangen schneidet. Somit erscheinen zusätzliche Reflexe am Rande des Leuchtschirms.

Insgesamt bewegen sich die Reflexe in die Richtung des reflektierten Primärstrahls (dem (0,0)-Reflex), dessen Position sich bei einer Energieänderung nicht verschiebt. Bei sehr niedrigen Energien bleibt er der einzig sichtbare Reflex, wenn er nicht von der Elektronenkanone verdeckt wird.

## 2.4 Streuung niederenergetischer Ionen

Die Ionenstreupektroskopie (**ISS**) läßt sich abhängig von der verwendeten Primärenergie der Ionen in drei Klassen aufteilen, nämlich LEIS (engl. **L**ow **E**nergy **I**on **S**pectroscopy), MEIS (engl. **M**edium **E**nergy **I**on **S**pectroscopy) und RBS (engl. **R**utherford **B**ackscattering **S**pectroscopy). Eine Übersicht über die Eigenschaften dieser Klassen gibt Tabelle 1:

Eigenschaft	LEIS	MEIS	RBS
Energiebereich	100 eV - 10 keV	100 - 400 keV	einige MeV
Streuquerschnitt	$10^{-1} - 10^{-2} \text{ \AA}^2/\text{sr}$	$\approx 10^{-4} \text{ \AA}^2/\text{sr}$	$\leq 10^{-1} - 10^{-2} \text{ \AA}^2/\text{sr}$
Streupotential	abgeschirmtes Coulomb-Potential	Coulomb-Potential	
Anwendungen	Untersuchungen der Zusammensetzung und der Struktur 1-2 Atomlagen		auch tiefere Schichten

Tabelle 1: Eigenschaften der verschiedenen ISS-Klassen

Im Folgenden wird nur auf die niederenergetische Ionenstreuung (LEIS) eingegangen, die 1967 von D.P. Smith [45] vorgestellt wurde. Diente sie anfangs nur der Analyse der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche, wird sie seit den siebziger Jahren auch zur Untersuchung der Oberflächenstruktur eingesetzt. Ausgehend von der Verwendung von Edelgas-Ionen als Projektile und detektierten Teilchen wurde die Technik weiterentwickelt. Es werden heute zudem Alkali-Ionen als Geschosse benutzt, neutrale Teilchen detektiert oder auch große Streuwinkel bei der Strukturuntersuchung angewendet [46].

Das Ionenstreuexperiment läßt sich wie folgt skizzieren. Ein paralleler, monoenergetischer Ionenstrahl trifft unter einem **Polarwinkel**  $\Psi$  und einem **Azimutwinkel**  $\Phi$  auf die Probenoberfläche.  $\Psi$  bezeichnet den Winkel zwischen Kristalloberfläche und dem Primärstrahl und  $\Phi$  den Winkel zwischen einer definierten Richtung in der Kristalloberfläche und den auf diese Fläche projizierten Geschwindigkeitsvektor  $\vec{v}_0$  der Primärteilchen. Die Stellung des Detektors bezüglich der Einfallrichtung der Ionen und der Richtung, in der die gestreuten Teilchen energieaufgelöst registriert werden, definiert den **Streuwinkel**  $\Theta$ . Abbildung 14 zeigt die beschriebene Streugeometrie.

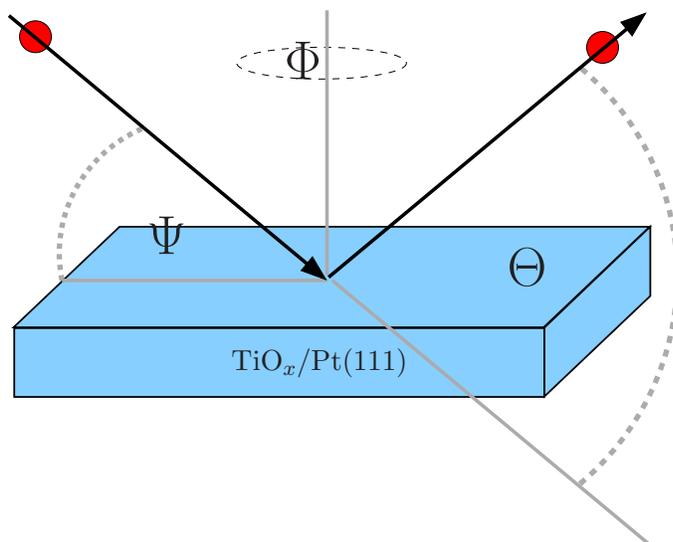


Abbildung 14: Streugeometrie beim Ionenstreuexperiment ( $\Psi$ : Polarwinkel,  $\Phi$ : Azimutwinkel,  $\Theta$ : Streuwinkel)

Die Wechselwirkung zwischen Ion und Oberflächenatom kann mit der klassischen Mechanik beschrieben werden, weil die quantenmechanischen Effekte vernachlässigbar sind. Für die im Experiment eingesetzten  $\text{He}^+$ -Ionen der Energie  $E_0 = 1 \text{ keV}$  ist die de-Broglie-Wellenlänge  $\lambda = 2,75 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$  und damit wesentlich kleiner als die Gitterkonstante von  $\text{TiO}_2$   $a = b = 4,584 \text{ \AA}$  bzw.  $c = 2,953 \text{ \AA}$ . Somit haben Beugungseffekte auf die experimentellen Ergebnisse keinen Einfluß.

Der Energieverlust der Ionen bei der Streuung erfolgt aufgrund verschiedener sich überlagernder Wechselwirkungen zwischen jeweils zwei Kernen und einer Vielzahl von Elektronen. Man unterscheidet *elastische* und *inelastische* Energieverluste. Im Begriff *elastisch* wird die Wechselwirkung zweier Kerne unter Berücksichtigung der elektronischen Abschirmung zusammengefaßt [47, S.10]. Elastische Stöße sind nach dieser Nomenklatur mit einer Richtungs- und einer Geschwindigkeitsänderung verbunden.

Die inelastischen Verluste enthalten weitere Wechselwirkungen, wie z.B. Elektron-Loch-Paar-Anregung, Kollektivanregungen der Festkörperelektronen (Plasmonen-Anregungen), Änderung des Ladungszustands (Elektroneneinfang, Neutralisation), Anregung und Ionisation des Projektils und der Festkörperatome, Abregung angeregter Projektilelektronen durch Strahlungsemission und durch Auger-Prozess (Emission von Elektronen). Eine graphische Übersicht über einige mögliche *elastische* und *inelastische* Prozesse ist in Abbildung 15 zu sehen.

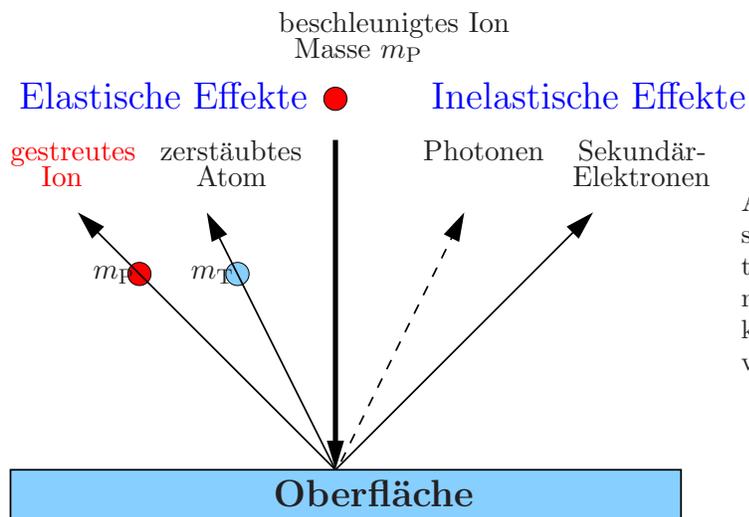


Abbildung 15: Schematische Darstellung möglicher Streuprodukte, die sich beim Beschuss einer Oberfläche mit Ionen ergeben können. Diese Übersicht ist nicht vollständig.

### 2.4.1 Elastische Streuung

Zur Beschreibung der elastischen Streuung wird als erster Ansatzpunkt ein klassisches Zweierstoßmodell verwendet. Die Ionen unterliegen auf ihrem Weg entlang der Festkörperoberfläche einem oder mehreren dieser binären Stöße [46, 48].

In diesem *binären Stoßmodell* werden die Ionen als klassische Projektile und die Oberflächenatome als frei und in Ruhe befindlich betrachtet. Dies ist vergleichbar mit dem Billiardproblem: Das Ion und das Oberflächenatom werden als harte Kugeln angenommen, die elastisch miteinander stoßen. In Abbildung 16 ist dieser Zusammenhang noch einmal dargestellt.

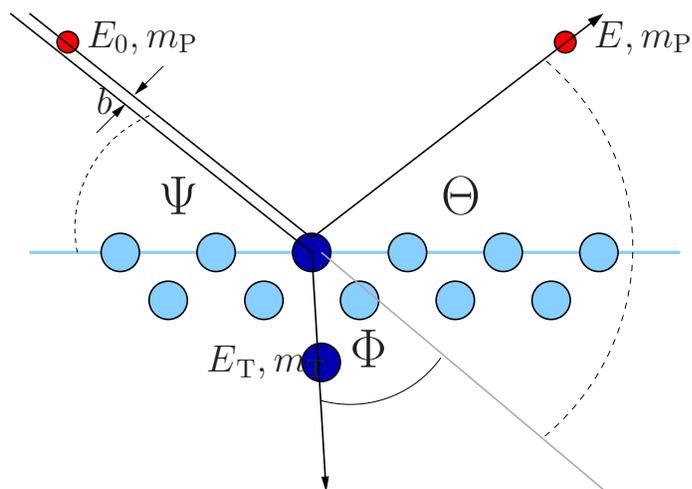


Abbildung 16: Elastischer Streuprozess im binären Stoßmodell

Aus folgenden Gründen ist die Näherung mit dem *binären Stoßmodell* sinnvoll [47]:

- Beim Auftreffen des Ionenstrahls auf eine Oberfläche gibt es keine kollektive Einwirkung. Die Ionen können als Einzelprojekte betrachtet werden, die sich nicht gegenseitig beeinflussen. Der Grund dafür liegt darin, dass sie in einem typischen Ionenstrahl einen Abstand von mehreren Gitterlängen voneinander haben, wenn sie

auf einer Geraden fliegen würden. Dabei überstreichen sie eine Fläche von  $10^{14}$  Oberflächen-Einheitszellen, wenn der Ionenstrahl fokussiert ist.

- Die Oberflächenatome können als freie Atome betrachtet werden, da ihre Bindungsenergie im Bereich von einigen eV an den Festkörper gegen die Projektilenergie von typischerweise 1 keV vernachlässigt werden kann. (Bindungsenergie  $\ll$  Primärenergie)
- Die Oberflächenatome können solange als in Ruhe betrachtet werden, wie die Stoßzeit ( $\approx 10^{-15}$  s) wesentlich kleiner als die Schwingungsdauer ( $\approx 10^{-13}$  s) von Phononen ist. Dieser Sachverhalt ist gewöhnlich immer gegeben.
- In diesem Energie- und Winkelbereich, sind die inelastischen Energieverluste (einige 10 eV) im Vergleich zu den elastischen Verlusten (einige 100 eV) gering. Inelastische Energieverluste (z.B. Plasmonenanregungen, Ladungsaustausch) können nicht mit dem binären Stoßmodell beschrieben werden.

Unter diesen Annahmen kann die Streuung jedes Ions an der Oberfläche durch einen oder mehrere einander folgende binäre, elastische Stöße mit Atomen der Oberfläche beschrieben werden [48]. Die Energie  $E$  des gestreuten Projektils bezogen auf die Primärenergie  $E_0$  berechnet sich nach den Gesetzen der Energie- und Impulserhaltung [45, 48]:

$$\boxed{\frac{E}{E_0} = \left( \frac{m_P}{m_T + m_P} \right)^2 \left( \cos \Theta \pm \sqrt{\left( \frac{m_T}{m_P} \right)^2 - \sin^2 \Theta} \right)^2} \quad (33)$$

mit:

$E$	Energie des gestreuten Projektils
$E_0$	Primärenergie des Projektils
$m_P$	Masse des Projektils
$m_T$	Masse des Oberflächenatoms
$\Theta$	Streuwinkel im Laborsystem

Wenn die Masse  $m_T$  des Oberflächenatoms größer ist als die Masse  $m_P$  des Projektils, gilt nur das Pluszeichen vor der Wurzel. Mit einem Streuwinkel von  $\Theta = 90^\circ$  vereinfacht sich die Formel (33) zu:

$$\frac{E}{E_0} = \frac{m_T - m_P}{m_T + m_P} \quad (34)$$

Formel (33) ist die fundamentale Beziehung für die chemische Analyse der Oberfläche mittels ISS. Aus dem elastischen Energieverlust kann die Masse  $m_T$  des am Stoß beteiligten Oberflächenatoms bestimmt werden, wenn die Projektilmasse  $m_P$ , die Primärenergie  $E_0$  und der Streuwinkel  $\Theta$  bekannt sind.

Der Streuwinkel beträgt in der XPS/STM-Apparatur  $\Theta = 75^\circ$  und der Polarwinkel  $\Psi = 25^\circ$ . In Tabelle 2 sind einige elastische Energieverluste aufgezeigt, die bei der Streuung eines  $\text{He}^+$ -Ions ( $m_P=4,0026$  u) an verschiedenen Targetatomen unter einem Streuwinkel  $\Theta = 75^\circ$  erwartet werden:

Targetatom	$m_T / u$	$\frac{E}{E_0}$
C	12,011	0,600
O	16	0,686
S	32,06	0,830
Ca	40,08	0,862
Ti	47,9	0,883
Mo	95,94	0,940
Pt	195,1	0,970

Tabelle 2: Elastische Energieverluste bei der Streuung von  $\text{He}^+$ -Ionen an verschiedenen Targetatomen unter einem Streuwinkel von  $\Theta = 75^\circ$ .

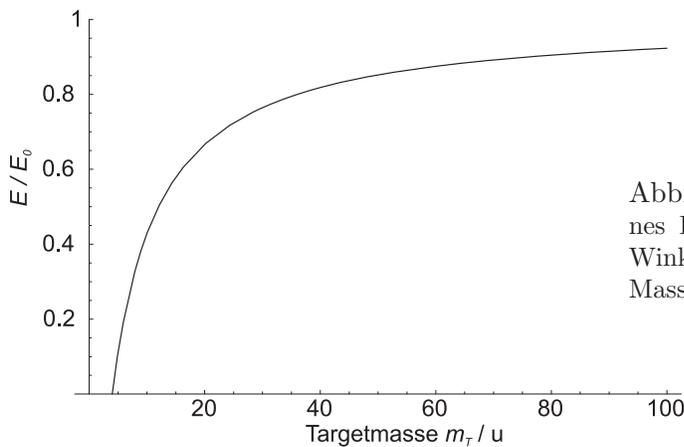


Abbildung 17: Energieverhältnis  $E/E_0$  eines  $\text{He}^+$ -Ions nach dem Stoß unter einem Winkel  $\Theta = 75^\circ$  mit einem Targetatom der Masse  $m_T$

In Abbildung 17 ist das Energieverhältnis  $E/E_0$  eines  $\text{He}^+$ -Ions nach dem Stoß mit einem Targetatom der Masse  $m_T$  unter einem Streuwinkel von  $\Theta = 90^\circ$  zu sehen.

Bei einem Vergleich zwischen Einzelstoß und Mehrfachstößen, die den gleichen Gesamtstreuwinkel ergeben, ist der Energieverlust bei Mehrfachstreuung eines Teilchens geringer. Dies folgt aus sukzessivem Anwenden von Gleichung (33) für die einzelnen Streuprozesse.

Neben dem Energieverlust erfährt das Teilchen auch eine Richtungsänderung. Ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen in einer Richtung registriert wird, ist der differentielle Streuquerschnitt  $\frac{d\sigma(\Theta)}{d\Omega}$ .

Wenn man das Wechselwirkungspotential  $V(r)$  kennt, unter dessen Einfluß die beiden stoßenden Teilchen stehen, kann man den differentiellen Streuquerschnitt berechnen. Bei der Streuung hochenergetischer Ionen ( $\sim \text{MeV}$ ) kann man den Streuprozess ausschließlich durch eine Kern-Kern-Wechselwirkung beschreiben [48]. Bei LEIS muß jedoch der Einfluß der Elektronenhülle berücksichtigt werden. Dazu verwendet man ein abgeschirmtes Coulomb-Potential  $V(r)$ , das man durch Multiplikation eines Coulomb-Potentials mit

einer Abschirmfunktion  $\phi\left(\frac{r}{a}\right)$  erhält:

$$V(r) = \frac{Z_P Z_T e^2}{4 \pi \epsilon_0 r} \phi\left(\frac{r}{a}\right) \quad (35)$$

mit:

$V(r)$	abgeschirmtes Coulomb-Potential
$\epsilon_0$	elektrische Feldkonstante
$Z_P$	Kernladungszahl des Projektils
$Z_T$	Kernladungszahl des Oberflächenatoms
$r$	Abstand zwischen den Stoßpartnern
$\phi\left(\frac{r}{a}\right)$	Abschirmfunktion
$a$	Abschirmlänge

Mit Hilfe dieses abgeschirmten Coulomb-Potentials erhält man für den differentiellen Streuquerschnitt:

$$\frac{d\sigma(\Theta_S)}{d\omega} = -\frac{b(\Theta_S)}{\sin \Theta_S} \frac{db(\Theta_S)}{d\Theta_S} \quad (36)$$

mit:

$\Theta_S$	Streuwinkel im Schwerpunktsystem
$b$	Stoßparameter

Im Schwerpunktsystem befindet sich das Targetatom in Ruhe und das Ion bewegt sich im Potential des Targetatoms. Für den Streuwinkel im Schwerpunktsystem  $\Theta_S$  ergibt sich das RUTHERFORD'sche Streuintegral:

$$\Theta_S = \pi - 2b \int_{r_0}^{\infty} \frac{1}{r^2} \frac{dr}{\sqrt{1 - \frac{V(r)}{E_S} - \left(\frac{b}{r}\right)^2}}, \quad (37)$$

wobei die Energie  $E_S = \frac{m_T}{m_P + m_T} E_0$  im Schwerpunktsystem und  $r_0$  der minimale Abstand zwischen Projektil und Oberflächenatom ist.

### 3 Experimentelles

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue UHV-Apparatur zur Durchführung der Experimente aufgebaut. In diesem Kapitel wird diese Apparatur sowie die implementierten Untersuchungsmethoden unter experimentellen Gesichtspunkten dargestellt.

#### 3.1 Versuchsaufbau

Die UHV-Apparatur (siehe Abbildung 18) besteht aus einer Präparations-, einer XPS- und einer STM-Kammer, sowie einer Schleuse. In Abbildung 19 und 20 sieht man im Überblick den Aufbau der UHV-Apparatur.

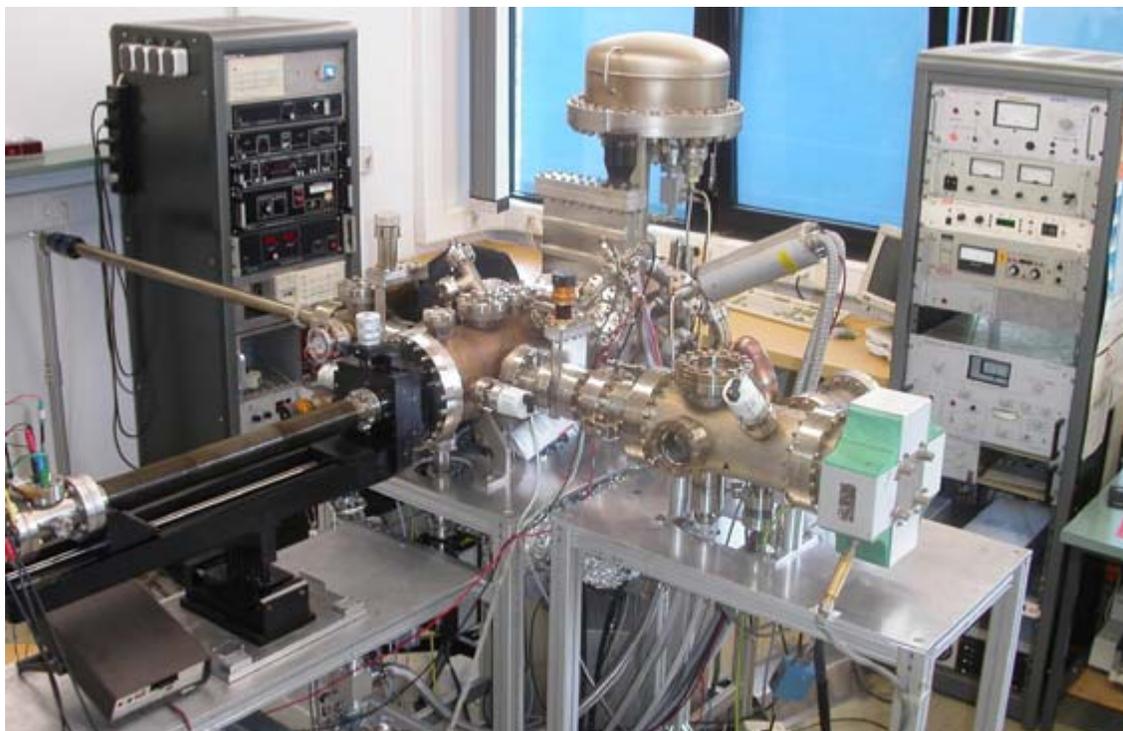


Abbildung 18: Photo der Ultrahochvakuum-Apparatur. Beschreibung, siehe Text.

Die Präparationskammer ist mit einem LEED<sup>8</sup>, einem Quadrupolmassenspektrometer<sup>9</sup>, einer Sputtergun<sup>10</sup> und einer Elektronenstoß-Heizung ausgestattet. Außerdem sind noch zahlreiche thermische und Elektronenstoß-Verdampfer (Ce-, Gd-, Pt-, Pd- und Ti-Verdampfer) und ein Dosierventil zum Einlassen von Gasen an der Kammer angebaut.

<sup>8</sup>ErLEED, Fa. VSI (genauere Informationen siehe Kapitel 3.4)

<sup>9</sup>PPT-C100 Residual Gas Analyzer, Fa. MKS

<sup>10</sup>IQE 35, Fa. Specs

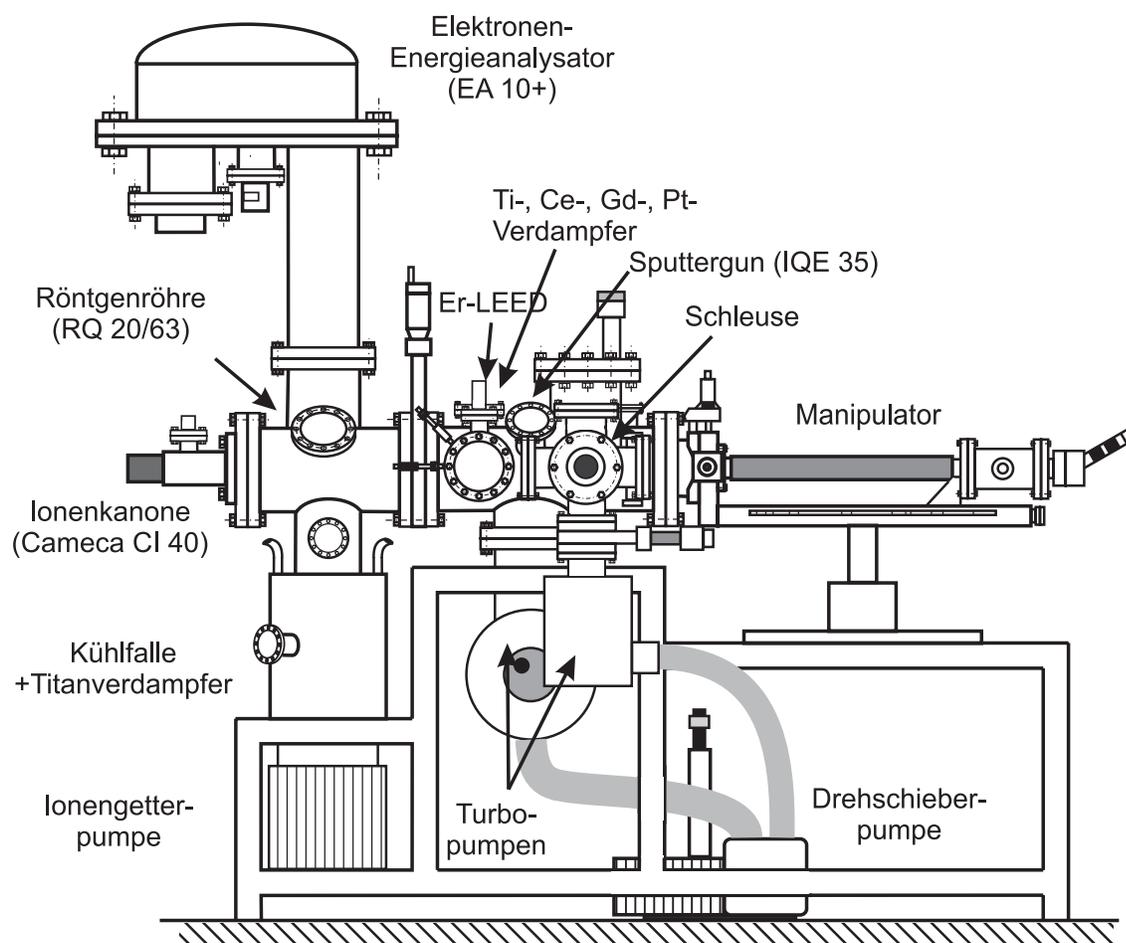


Abbildung 19: Skizze der Ultrahochvakuum-Apparatur mit Sicht von vorne

Die Elektronenstoß-Heizung ist in dem Manipulator (fünf Freiheitsgrade, 600 mm-Hub) integriert und besteht aus einem Edelstahlzylinder mit einem etwas kleineren Durchmesser als der des Probenhalters (siehe Kapitel 3.1). Unterhalb des Probenhalters können Elektronen aus einem Tantalfilament ( $\varnothing = 0.25$  mm, 99.9%) erzeugt werden. Diese Elektronen werden in Richtung Probenhalter beschleunigt, wenn die Probe auf positive Hochspannung gelegt wird (0-2 kV). Die Probentemperatur wird mit einem IR-Pyrometer<sup>11</sup> durch ein Quarzfenster gemessen.

<sup>11</sup>Infratherm IGA 8 plus, Fa. IMPAC Infrared GmbH

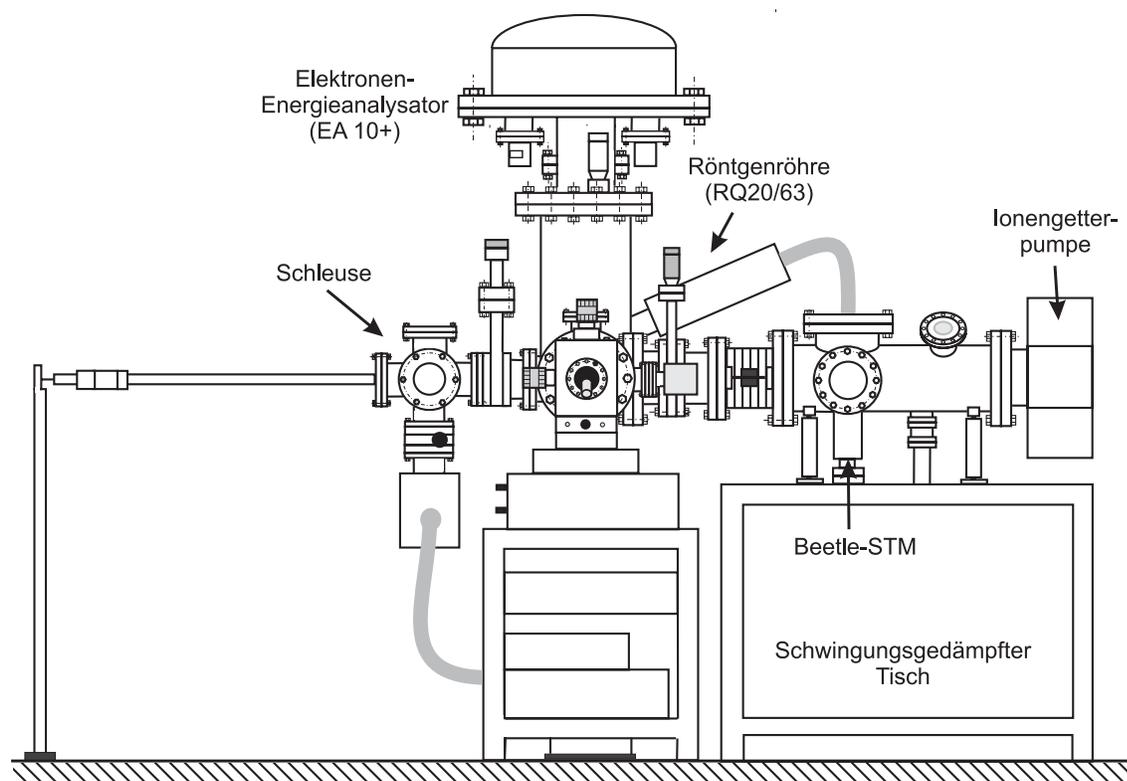


Abbildung 20: Skizze der Ultrahochvakuum-Apparatur mit Sicht von der Seite

Die XPS-Kammer ist mit einem hemisphärischen Energieanalysator zur Detektion von Ionen und Elektronen ausgestattet. Zur Röntgenphotoelektronenspektroskopie ist eine Röntgenquelle mit einer Twin-Anode angebaut (genauere Informationen sind in Kapitel 3.3). Zur Ionenstreuenspektroskopie wird eine differentiell-gepumpte Ionenkanone<sup>12</sup> benutzt. Die STM-Kammer ist mit einem selbstgebauten Beetle-STM bestückt. Auf dieses Beetle-STM wird in Kapitel 3.2 eingegangen. Eine Schleuse ermöglicht einen Proben-transfer innerhalb von 24 h. Sie kann in einer halben Stunde von einer Atmosphäre auf  $p = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar abgepumpt werden.

Gepumpt wird die Apparatur mit einer Turbopumpe an der Präparationskammer (Leybold Turbovac 150, Pumpleistung = 145 l/s) und einer Turbopumpe an der Schleuse (Pfeiffer TMU 071P, Pumpleistung = 60 l/s) mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe (Alcatel, Pascal 2010 I, Pumpleistung = 9.7 m<sup>3</sup>/h). Desweiteren ist an der XPS- und an der STM-Kammer eine Ionengetterpumpe (Riber 401 150, Pumpleistung = 400 l/s; VTS Mecca 200, Pumpleistung = 100 l/s) in Kombination mit Titanverdampferpumpen angebaut. Zusätzlich ist an der XPS-Kammer noch eine Kühlfalle angebaut. In Abbildung 21 ist der Vakuumplan der XPS/STM-Apparatur dargestellt.

<sup>12</sup>CAMECA CI 40 der Fa. Riber

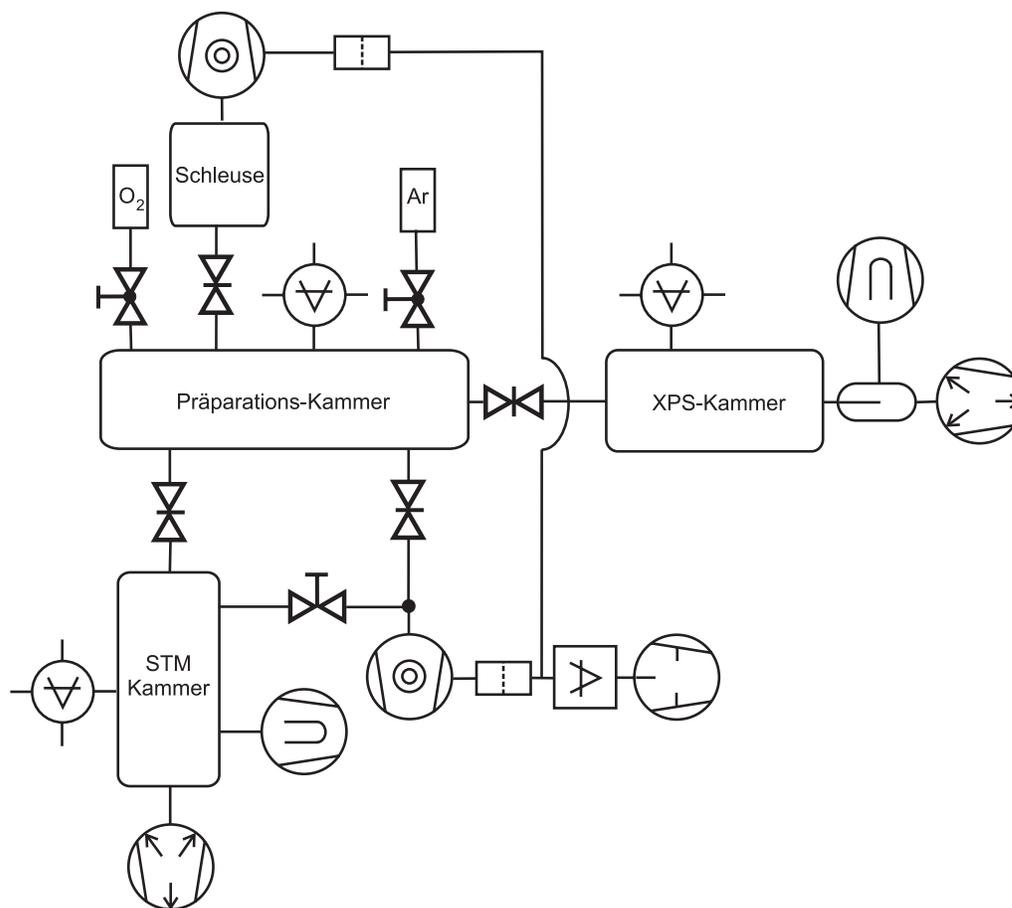


Abbildung 21: Vakuumpfan der Ultrahochvakuum-Apparatur

## Ausheizen

Um einen guten Basisdruck von  $p \simeq 1 \cdot 10^{-10}$  mbar zu erhalten, ist es notwendig eine spezielle Ausheizprozedur durchzuführen. Als Heizkörper haben sich keramische Infrarot-Heizelemente als äußerst günstige Methode bewährt. Zusätzlich benötigt man Heizbänder für den Elektronenenergieanalysator, den Magnetmanipulator und die Ionengetterpumpe. Die Heizelemente werden möglichst homogen unter der UHV-Kammer verteilt. Bei gutem thermischen Abschluss, den man durch Einhüllen der Kammer mit Ausheizkästen erzielt, erreicht man Außenhauttemperaturen um  $T=400$  K während des Ausheizens.

Die Ausheizdauer beträgt 36 h. Die Ionengetterpumpen werden erst nach 24 h zugeschaltet, da sie beim Startvorgang große Gasmengen an die Kammer abgeben. Nach Abschalten der Heizungen, während die Edelstahlkammer noch heiß ist, werden alle Filamente mit 10% mehr Leistung als an ihrem Arbeitspunkt ausgegast. Nach dieser Ausheizprozedur sieht ein typisches Restgasspektrum wie in Abbildung 22 aus.

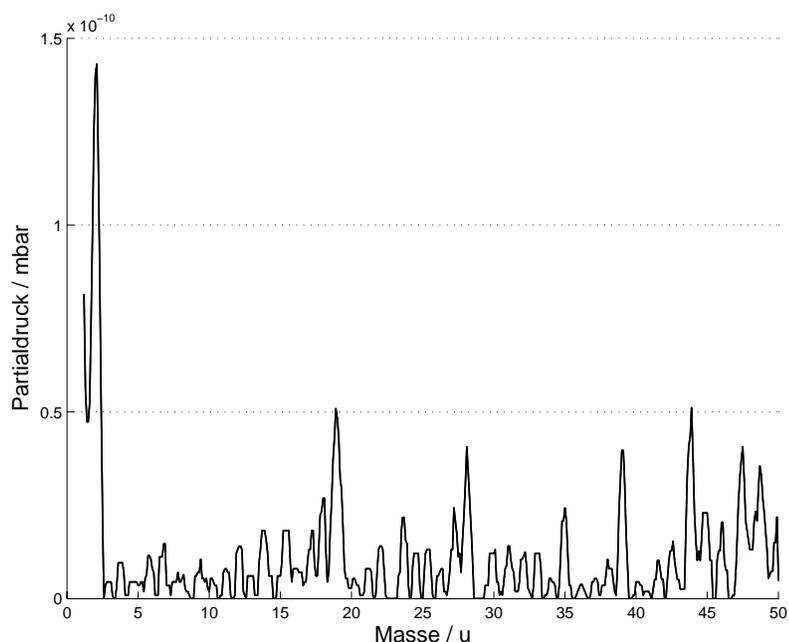


Abbildung 22: Typisches Restgasspektrum bei  $p_{\text{total}} = 1.5 \cdot 10^{-10}$  mbar. Das Maximum bei Masse 2 entspricht  $\text{H}_2$ . Bei Masse 28 werden Beiträge von  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  gemessen. Bei 18 sind Spuren von Wasser zu erkennen.

## Probenhalterung

Für das Heizen bei Temperaturen  $T > 1000$  K erweist es sich als unumgänglich, einen speziellen Probenhalter aus Molybdän und Aluminiumoxid zu verwenden. Abbildung 23 zeigt den prinzipiellen Aufbau. Dabei wird der Kristall in einer runden Molybdän-Scheibe gefasst, die ihrerseits über drei massive  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Röhren ( $\varnothing = 2$  mm, Fa. Friatec) und einem Molybdän-Stift<sup>13</sup> auf dem zur Manipulation dienenden Probenhalter aus Edelstahl gehaltert wird.

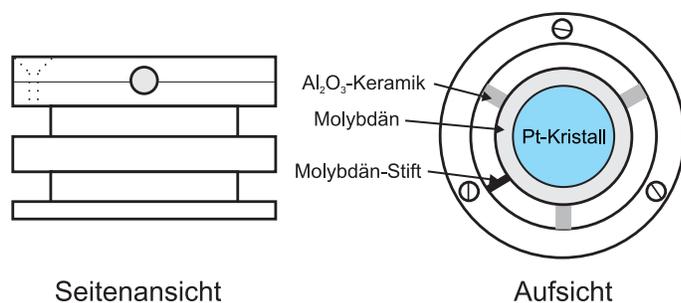


Abbildung 23: Probenhalter in Seitenansicht und Aufsicht. Der Pt-Kristall ist über die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken und einem Molybdän-Stift mit dem Halter verbunden. Die Keramiken und der Molybdän-Stift werden über die Deckplatte durch Verschraubungen am Halter fixiert.

Die seitlichen, radialen Nuten dienen zur Halterung in der Gabel des Magnetmanipulators. Nach erfolgter Aufnahme des Probenhalters, d.h. nach präziser Einführung der Gabel

<sup>13</sup>Um die Probe auf ein bestimmtes Potenzial zu legen und um Ströme zu messen, die über den Kristall abfließen.

in eine der radialen Nuten kann der Probenhalter manipuliert werden. Die Ablage auf dem STM-Teller erfolgt dann, indem man den gesamten Halter gegen einen horizontalen, mechanischen Widerstand abstreift.

### 3.2 Rastertunnelmikroskopie

Die STM-Experimente wurden mit einem selbstgebauten Beetle-STM-Kopf (siehe Abbildung 25) und einer kommerziell erhältlichen Regelelektronik SPM 100 der Firma RHK durchgeführt. Bei diesem Typ wird die STM-Sonde durch einen Röhrenscanner gegenüber der fest arretierten Probe bewegt. In Abbildung 24 ist der schematische Versuchsaufbau bei der Rastertunnelmikroskopie gezeigt.

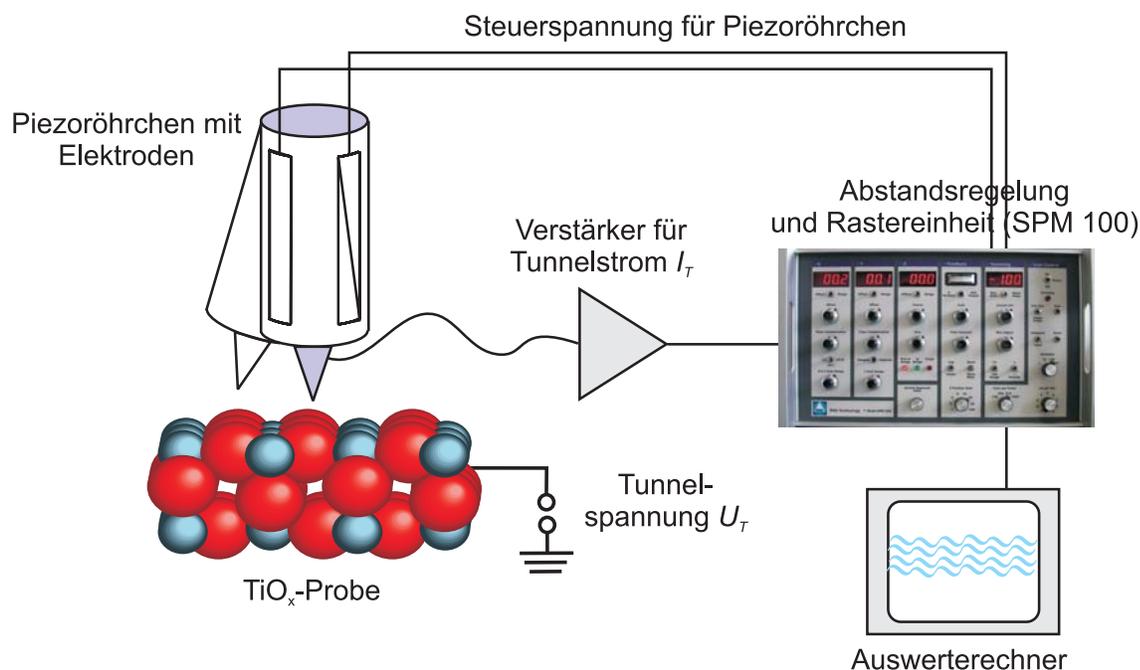


Abbildung 24: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus bei der Rastertunnelmikroskopie.

Bei einer Messung im CCM<sup>14</sup> wird die Sonde mittels des Röhrenscanners über die Oberfläche gerastert, wobei am jeweiligen Messpunkt die Höhe über der Probe variiert werden kann. Die an den Piezos anliegenden Spannungen können bei entsprechender Kalibrierung als Koordinaten der Sonde betrachtet werden. Typische STM-Aufnahmen in dieser Arbeit bestehen aus  $512 \times 512$  Messpunkten. Der maximale Rasterbereich beträgt  $4.5 \times 4.5 \mu\text{m}^2$ . Die angegebenen Tunnelspannungen sind auf die Probe gegenüber der auf Masse liegenden Spitze bezogen.

<sup>14</sup>engl. Constant Current Mode, siehe Kapitel 3.2.2

### 3.2.1 Aufbau der STM-Messköpfe

Die im Rahmen dieser Arbeit genutzten STM-Köpfe (Beetle-Typ) sind modifizierte Nachbauten eines kommerziellen Gerätes (Delta-Phi Elektronik), das im Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumtechnik in Jülich entwickelt wurde [49, 50]. Der Messkopf besteht aus einer Basisplatte, auf der vier Piezoröhrchen aufgebaut sind (vgl. Abbildung 25). Die Basisplatte wird über drei Puffer<sup>15</sup> auf einem zylindrischen Hohlkörper gelagert, der direkt mit einer elektrischen zwanzigfach-Durchführung (CF-35) verbunden ist.

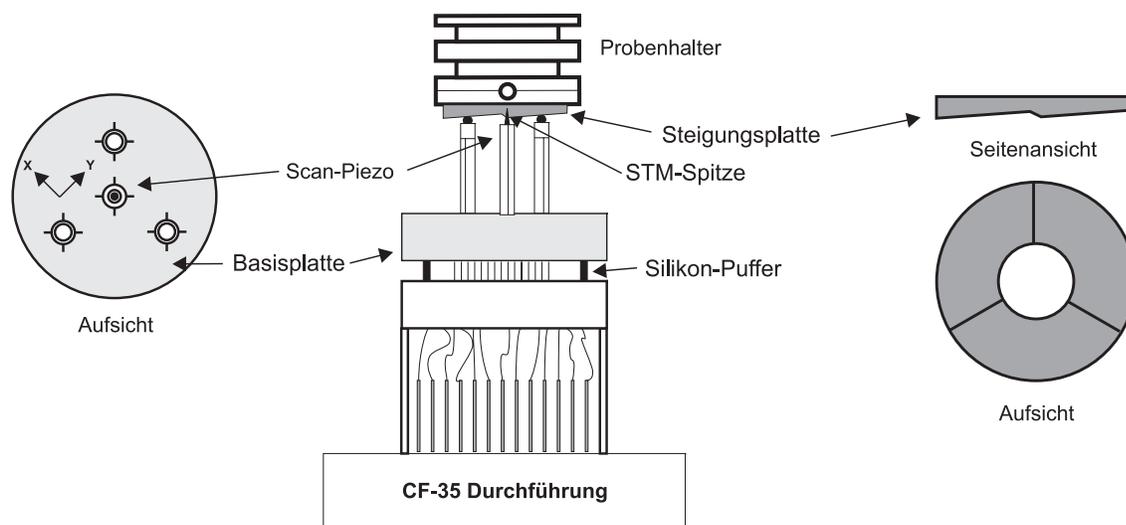


Abbildung 25: Schematische Zeichnung des STM-Messkopfs mit aufliegender Probe, links in der Aufsicht auf die Basisplatte ist die Segmentierung der Piezokeramiken angedeutet. Rechts wird die Steigungsplatte (Tripel-Helix-Ring) gezeigt (aus [51]).

Die dabei verwendeten Piezokeramiken (Siemens, Vibrit 420) wurden zum Aufbau des Röhrenscanners segmentiert, d.h. ihre Außenelektrode, die aus einer Silberummantelung besteht, wird in vier gleich große Segmente senkrecht zur Achse des Piezoröhrchens geteilt. An diesen segmentierten Keramiken wurden nun verschiedene Modifikationen durchgeführt. Die drei äußeren Piezos, die in einem gleichseitigen Dreieck angeordnet sind, tragen an ihrem oberen Ende eine Metallkugel, die elektrisch abgeschirmt von der Innenelektrode des Piezoröhrchens aufgebaut wurde. Zu diesem Zwecke wurden hohle, zylindrische Macor-Träger auf die Piezoröhrchen geklebt. Anschließend erfolgte die Klebung der Kugeln, wobei auf eine möglichst kleine Variation ( $< 5 \cdot 10^{-5}$  m) der Gesamtlänge dieser drei Piezokeramiken geachtet wurde. Im späteren STM-Betrieb wird die Steigungsplatte (Tripel-Helix-Ring; siehe Abbildung 25) auf der die Probe liegt, unter Anwendung des Trägheitsprinzips in Rotation versetzt. Auf diese Weise kann die Oberfläche der Probe in Nanometer-Schritten an die Spitze angenähert werden.

Der Aufbau des zentralen Piezos, der die aus Wolfram geätzte Tunnelspitze trägt, und

<sup>15</sup>UHV-feste Silikonmischung RTV615 A/B der Firma Permacol

der die spätere Scanner-Einheit bildet, erfordert im ersten Schritt die Herstellung eines Spitzenhalters. Dieser Halter wurde aus einer medizinischen Einwegkanüle (Innendurchmesser  $\varnothing=0.6$  mm) und einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik (Friatec,  $\varnothing = 1$  mm) gebaut. Die Kanüle musste konisch angeschliffen werden, um in die Keramik eingeklebt werden zu können. Dieser Spitzenhalter ist dann mit einem aus der UHV-Technik bekannten Klebstoff (Varian, Torr Seal), nachdem ein Kaptondraht an der Kanüle befestigt worden war, in die Piezokeramik eingeklebt worden. Die so hergestellten funktionalen Piezoröhrchen wurden dann, mit dem zentralen Scanner beginnend, in die Basisplatte eingeklebt. Die Kontaktierung der einzelnen Piezoelektroden wurde mit dünnen Kaptondrähten (Caburn, KAPO012) durchgeführt. Alle Klebungen fanden in einem Ofen bei  $T=433$  K für 40 Minuten mit einem Kleber auf Epoxidharzbasis<sup>16</sup> statt. In Abbildung 26 sieht man ein Photo eines aufgebauten Beetle-STM-Kopfs.

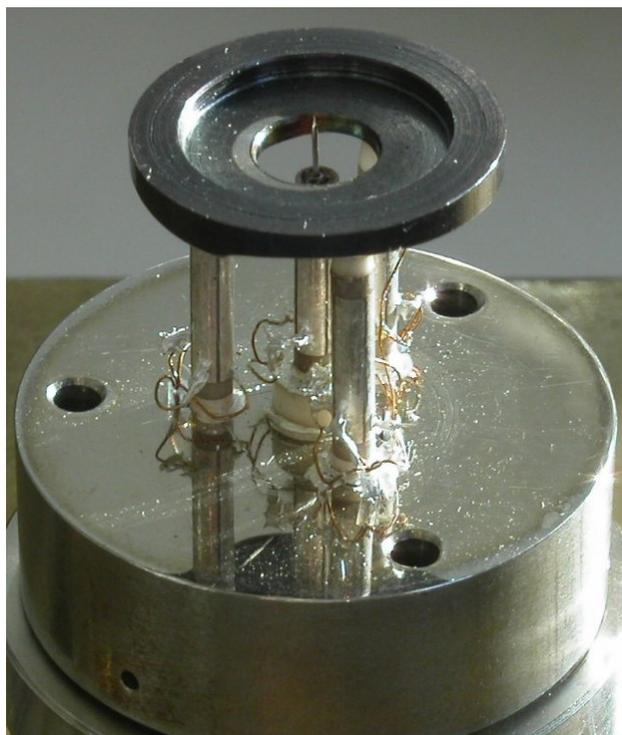


Abbildung 26: Photo eines aufgebauten Beetle-STM-Kopfs mit aufliegendem Tripel-Helix-Ring. Man sieht die drei äußeren Piezos, auf denen der Tripel-Helix-Ring liegt. In der Mitte ist der Scan-Piezo zu sehen. Die STM-Spitze ragt durch das Loch in dem Tripel-Helix-Ring, wodurch sie die Probe erreichen und abrastern kann.

### 3.2.2 Messmodi des STM

Bei einer Messung mit dem STM können zwei verschiedene Rastermodi eingestellt werden. Im Modus mit konstantem Strom (engl. Constant Current Mode, CCM) wird durch die Regelschleife der  $z$ -Piezospannung der Tunnelstrom zwischen Probe und Sonde konstant gehalten (vgl. Abbildung 27(a)). Dies erfordert ein ständiges Nachregeln der  $z$ -Koordinate der Sonde. Dazu wird der aktuelle Wert des Tunnelstroms mit einem eingestellten Sollwert verglichen. Über eine Regelschleife wird die Spannung am  $z$ -Piezo solange variiert, bis Ist- und Sollwert übereinstimmen. Trägt man die Regelbewegung der Sonde über ihre lateralen Koordinaten auf, so erhält man eine Fläche konstanter Tunnelwahrscheinlichkeit. Ist die Höhe der Tunnelbarriere im Rasterbereich konstant, entspricht die aufgenommene Fläche

<sup>16</sup>Ablestik, Ablebond 84-1LMIT

in guter Näherung der Oberflächentopographie der Probe (vergleiche Kapitel 2.1.3).

Im anderen Rastermodus wird die Höhe der Spitze über der Probe konstant gehalten (engl. Constant Height Mode, CHM), indem die Regelschleife ausgeschaltet wird (vgl. Abbildung 27(b)). Gemessen wird der Tunnelstrom zwischen Spitze und Probe. Da dieser exponentiell vom Abstand abhängt (Formel (4)), machen sich schon kleine Höhenunterschiede stark bemerkbar. Dadurch wird ein kontrastreicheres Bild aufgenommen. Dieser Modus sollte nur bei sehr glatten Oberflächen und kleinen Rasterbereichen eingesetzt werden, da die Sonde bei größeren Erhebungen in die Probe fahren kann (*tip-crash*).

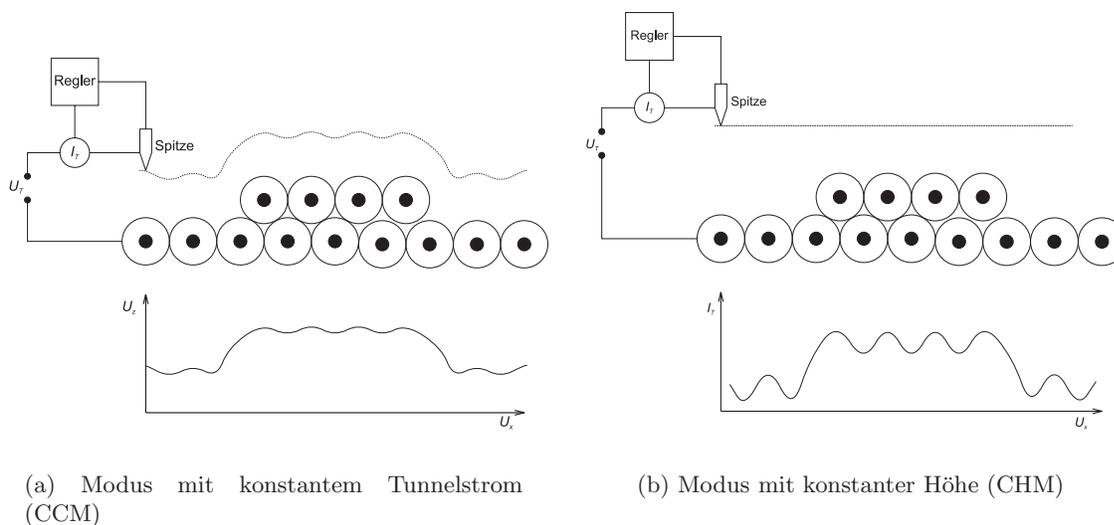


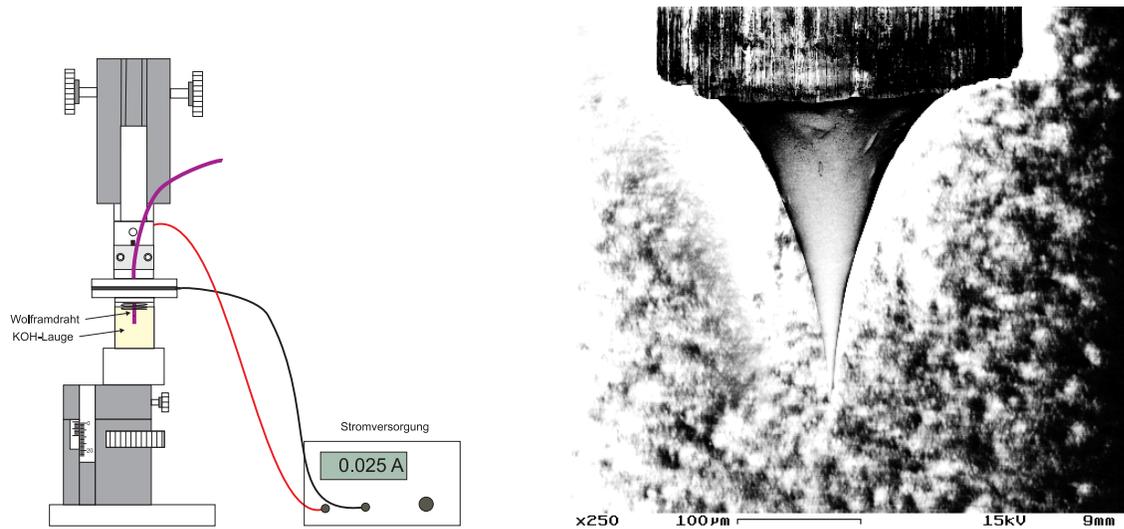
Abbildung 27: Mögliche STM-Scan-Modi

### 3.2.3 STM-Spitze

Die STM-Spitzen werden mittels nasschemischer Ätzung von Wolframdraht in Kalilauge erzeugt. Um mit der nasschemischen Ätzung reproduzierbare STM-Spitzen zu erzeugen, wurde ein Spitzenätzgerät entwickelt. In Abbildung 28(a) ist eine Skizze des Spitzenätzgeräts zu sehen. Der polykristallin geglähten Wolframdraht (Chempur,  $\varnothing = 0.3$  mm, 99.9%) wird gegenüber einer ringförmigen Elektrode in eine 3 molare KOH-Lauge gebracht. Die Wolframspitze wird gegenüber der Ringkathode auf positives Potential gelegt. Durch Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen den beiden Elektroden kommt es zu einem Abtrag von Wolframatom an der Anode. An der Anode findet folgende Reaktion statt:  $W + 8 OH^- \rightarrow WO_4^{2-} + 4 H_2O + 6 e^-$  und an der Kathode findet folgende Reaktion statt:  $2 H_2O + e^- \rightarrow H_2 + 2 OH^-$ , so dass folgende Gesamtreaktion stattfindet:  $W + 2 OH^- + 2 H_2O \rightarrow WO_4^{2-} + 3 H_2$ .

Durch die Wahl einer ringförmigen Kathode ist die radiale Symmetrie des elektrischen Feldes gewährleistet, so dass der Ätzvorgang des Drahtes gleichmässig erfolgt. Natürlich kann es durch Strömungen und andere unkontrollierbare Parameter zu Asymmetrien bei der Form der Spitze kommen. Die Erfolgswahrscheinlichkeit für die Herstellung einer symmetrischen Spitze ist jedoch bei einer ringförmigen Kathode sehr viel grösser als beispielsweise bei einem geraden Draht. Bei Spannungen zwischen  $U=4-14$  V wird der Wolframdraht mit einem konstanten Gleichstrom von  $I_{\max}=25$  mA abgeätzt. Die abgeätzten Spitzen werden

durch einen Teflonzylinder, der sich unterhalb des Wolframdrahtes in dem Elektrolyten befindet, aufgefangen. Nach dem elektrochemischen Ätzen muss die Spitze unverzüglich mit destilliertem Wasser von dem Elektrolyten befreit werden. Für atomar glatte Oberflächen haben sich Sonden bewährt, deren Schaftlänge in etwa dem Drahtdurchmesser entspricht. In Abbildung 28(b) ist eine REM-Aufnahme einer STM-Spitze zu sehen, die man mit diesem Spitzenätzgerät erzeugen kann.



(a) STM-Spitzenätzgerät

(b) REM-Aufnahme einer STM-Spitze, 15 kV,  $440 \times 440 \mu\text{m}^2$ , Drahtdurchmesser = 0.3 mm

Abbildung 28: STM-Spitzengerät und damit erzeugte STM-Spitzen

### 3.3 Photoelektronenspektroskopie

Zur Aufnahme der Photoemissionsspektren wurde ein kommerzielles Gerät<sup>17</sup> eingesetzt. Zur Anregung stand eine Röntgenquelle mit einer Al/Mg-Twinanode zur Verfügung. Die Röhre wurde typischerweise bei der maximalen Leistung von 450 W (15 kV, 30 mA) im Falle der Aluminiumanode ( $E_{K\alpha} = 1486,6$  eV;  $\lambda=0,8$  nm) und 300 W (15 kV, 20 mA) im Falle der Magnesiumanode ( $E_{K\alpha} = 1253,6$  eV;  $\lambda=1$  nm) betrieben. Zur Analyse der Elektronenenergien wurde ein hemisphärischer Energieanalysator mit einem Einkanal-Elektronenvervielfacher (ein offener Cu-Be-Multiplier) verwendet. In Abbildung 29 ist die geometrische Anordnung beim XPS zu sehen.

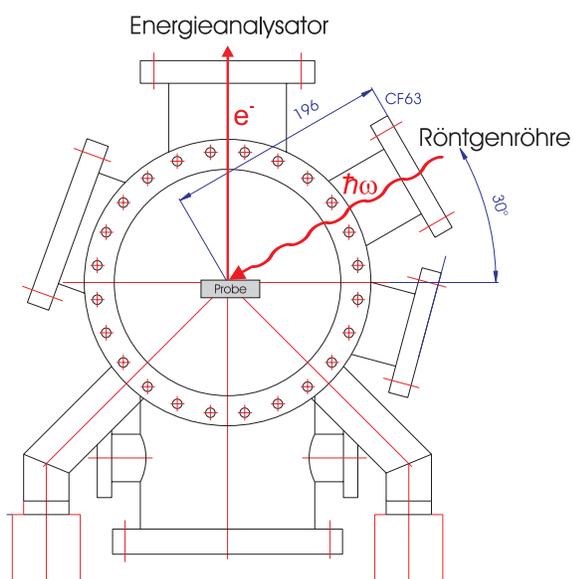
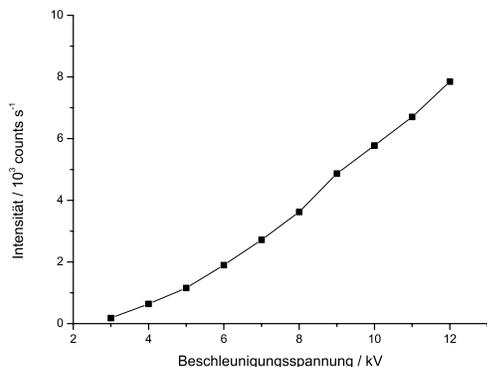


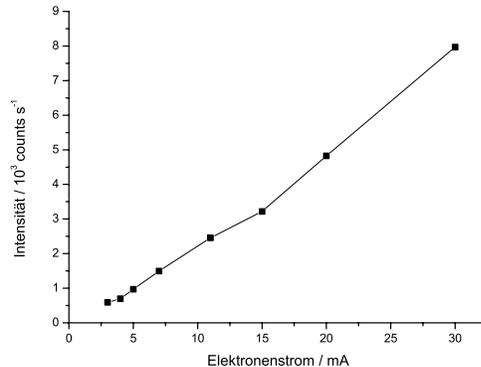
Abbildung 29: Geometrie beim XPS: Die Probe wurde unter einem Winkel von  $60^\circ$  gegenüber der Oberflächennormalen bestrahlt und die Photoelektronen in Richtung der Probennormalen beobachtet.

In Abbildung 30(a) ist die Intensität der Photoelektronen gegenüber der Beschleunigungsspannung an der Röntgenröhre dargestellt. Je größer die Beschleunigungsspannung der Elektronen zwischen der Kathode und der Anode in der Röntgenröhre ist, desto größer ist die Energie der Elektronen, die im Anodenmaterial die Röntgen-Quanten erzeugen. Je größer die Energie der Elektronen ist, desto öfter können sie Elektronen aus der K-Schale des Anodenmaterials herausschlagen. Durch Nachrücken eines Elektrons aus der L-Schale wird das Loch wieder gefüllt und die Energiedifferenz wird in Form eines Röntgenquants ( $K_\alpha$ -Photon) emittiert. Da die Anzahl der  $K_\alpha$ -Photonen steigt, geht auch die Anzahl der durch die Röntgenphotonen herausgeschlagenen Photoelektronen in die Höhe. Um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu haben, wählt man die größtmögliche Beschleunigungsspannung. Die Beschleunigungsspannung wird durch die Maximalleistung der Röntgenröhre (450 W bei der Aluminiumanode und 300 W bei der Magnesiumanode) im Dauerbetrieb, d.h. Multiplierspannung multipliziert mit dem Elektronenstrom (siehe Abbildung 30(b)), und durch Überschlüge der Röntgenröhre in Luft begrenzt.

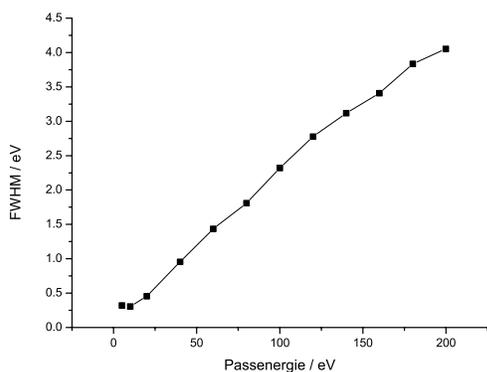
<sup>17</sup>Röntgenquelle RQ 20/63 und der Energieanalysator EA 10+, Fa. Specs, Berlin



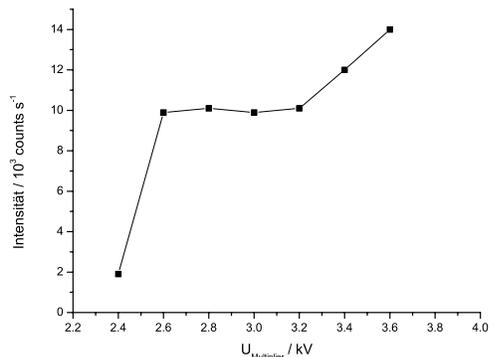
(a) Intensität vs. Beschleunigungsspannung



(b) Intensität vs. Elektronenstrom



(c) Gaußbreite vs. Passenergie



(d) Intensität vs. Multiplierspannung

Abbildung 30: Abhängigkeit der Intensität bzw. Halbwertsbreite der Pt 4f Linien von den Parametern des XPS Systems bei Verwendung der Mg K<sub>α</sub> Strahlung. Die Messungen wurden an einem Pt(111)-Kristall gemacht.

In Abbildung 30(b) ist die Intensität der Photoelektronen gegenüber dem Elektronenstrom an der Röntgenröhre dargestellt. Je größer der Elektronenstrom ist, d.h. je mehr Elektronen von der Kathode in Richtung Anode beschleunigt werden, desto mehr Röntgen-Quanten können erzeugt werden, die dann auch mehr Photoelektronen produzieren können. Die Intensität der Photoelektronen  $I$  hängt außerdem von folgenden Komponenten ab:

$$I = n \cdot f \cdot \sigma \cdot \theta \cdot y \cdot \lambda \cdot A \cdot T \quad (38)$$

$n$	Anzahl der Atome in der Probe pro cm <sup>-3</sup>
$f$	Flux der Röntgenphotonen pro cm <sup>-2</sup> s
$\sigma$	Photoelektrischer Wirkungsquerschnitt der Atomorbitale in cm <sup>-2</sup>
$\theta$	Winkeffizienzfaktor

$y$	Effizienz des photoelektrischen Effekts (Röntgenphoton $\rightarrow$ Photoelektron)
$\lambda$	mittlere freie Weglänge der Elektronen in der Probe
$A$	Fläche der Probe, aus der die Photoelektronen stammen
$T$	Detektionseffizienz des Analysators.

In Abbildung 30(c) ist die Gaußbreite in Abhängigkeit der Passenergie  $E_{\text{Pass}}$  dargestellt. Das Auflösungsvermögen des Analysators hängt mit der Passenergie  $E_{\text{Pass}}$  folgendermaßen zusammen:

$$\Delta E_{\text{An}} = 2.5 \cdot 10^{-2} \cdot E_{\text{Pass}} \quad . \quad (39)$$

Je größer die Passenergie ist, desto mehr Photoelektronen kommen zum Analysator. Eine größere Passenergie hat ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis aber auch eine Verbreiterung der Peaks im Photoemissionsspektrum zur Folge. Die Passenergie  $E_{\text{Pass}}$  wurde, sofern nicht anders erwähnt, auf konstant 20 eV eingestellt, woraus sich nach (39) ein Auflösungsvermögen von  $\Delta E_{\text{An}}=0.5$  eV ergibt.

In Abbildung 30(d) ist die Intensität der Photoelektronen gegenüber der Hochspannung am Multiplier dargestellt. In dem Bereich  $U_{\text{Multiplier}}=2.6 - 3.2$  kV werden alle anfliegenden Photoelektronen detektiert. Vergrößert man die Hochspannung, so werden Sekundärelektronen erzeugt, die das Intensitätssignal verfälschen. Daher wurde der Elektronenmultiplier bei den Messungen mit  $U_{\text{Multiplier}}=3.2$  kV betrieben.

Die mit dem Energieanalysator gemessenen kinetischen Energien  $E_{\text{kin}}$  wurden bei den in dieser Arbeit abgebildeten Spektren mit Formel (27) in Bindungsenergien  $E_B$  umgerechnet. Die stärkste Linie des Spektrums (Pt  $4f_{7/2}$  bei  $E_B=71.2$  eV) wurde zur Kalibrierung der Energieskala verwendet. Die entsprechenden Bindungsenergien wurden [38] entnommen und sind für die in dieser Arbeit verwendeten Elemente in Tabelle 3 zusammengestellt. Die gemessenen Zählraten werden in Ereignisse pro Sekunde ( $\text{counts s}^{-1}$ ) angegeben. In Tabelle 3 sind die stärksten XPS-Linien der untersuchten Materialien aufgeführt.

Element	Niveau	$E_B$ / eV	Spinbahnaufspaltung / eV
O	$1s$	531	-
Ti	$2p_{3/2}$	458.8	5.54
Pd	$3d_{5/2}$	335.1	5.26
Ag	$3d_{5/2}$	368.3	6
Pt	$4f_{7/2}$	71.2	3.33

Tabelle 3: Bindungsenergien und Spinbahnaufspaltung der stärksten Linien im XPS (Mg-Anode) (aus [52])

### 3.3.1 Quantitative Analyse der Photoemissionsspektren

Um quantitative Aussagen über ein XPS-Spektrum machen zu können, müssen die absoluten Flächen unter den Peaks im Spektrum bestimmt werden. Mit Hilfe dieser absoluten Flächen kann man die relativen Elementkonzentrationen der Oberflächen als auch relative Bedeckung auf dem Substrat berechnen [53]. Die XPS-Spektren wurden in dieser Arbeit mit Unifit angefitet [54]. Beim Anfiten der Ti  $2p$ -Peaks wurde folgende Vorgehensweise durchgeführt. Zuerst wurden die Satelliten von den Spektren abgezogen. Danach wurde ein Shirley-Untergrund berechnet, der beim Fit mitvariiert wird. Die Ti  $2p$ -Linien wurden mit jeweils zwei Dubletts für  $\text{Ti}^{3+}$  und  $\text{Ti}^{4+}$  mit einer festen Spinbahnaufspaltung von  $E=5.7$  eV angefitet. Die chemische Verschiebung  $\Delta E$  zwischen den beiden Dubletts wurde mit 2.3 eV fixiert. Für die Lorentzbreite wurde eine Breite von  $\text{FWHM} = 1.38$  eV bestimmt. Das Verhältnis der Breiten für Ti  $2p_{3/2}$  und Ti  $2p_{1/2}$  beträgt 1.4 [55]. Außerdem wurden bei den Fits der spinaufgespaltenen Zustände die Intensitätsverhältnisse berücksichtigt (siehe Tabelle 4), z.B. Pt  $4f$ :  $I(4f_{3/2}):I(4f_{7/2}) = 3:4$ .

Zustände	j-Werte	Intensitätsverhältnis
$s$ -Orbitale	1/2	-
$p$ -Orbitale	1/2, 3/2	1:2
$d$ -Orbitale	3/2, 5/2	2:3
$f$ -Orbitale	5/2, 7/2	3:4

Tabelle 4: Intensitätsverhältnisse von spinaufgespaltenen Zuständen

In Abbildung 31 ist diese Fitprozedur am Beispiel Ti  $2p$  dargestellt.

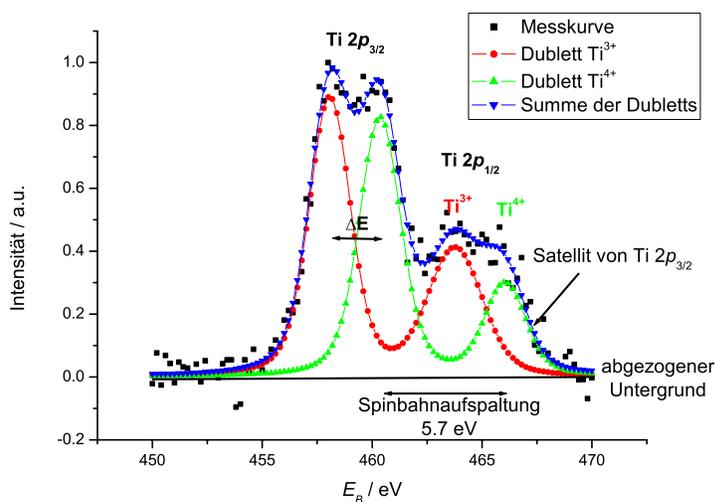


Abbildung 31: Darstellung der Fitprozedur an den Ti  $2p$ -Linien.

Um die Stöchiometrie des  $\text{TiO}_x$ -Films zu bestimmen, muss man neben der Intensität des

Ti $2p$ -Peaks auch noch die Intensität des O $1s$ -Peaks bestimmen. Die XPS-Spektren wurden an dem Pt  $4f$ -Peak (siehe Abbildung 32) bei  $E = 71.2$  eV kalibriert. In Abbildung 32 ist ein angefitteter O $1s$ -Peak zu sehen. Der Untergrund wurde wiederum beim Fit mitvariiert und dann abgezogen.

Es wird angenommen, dass die Ti $^{4+}$ -Komponente von dem TiO $_2$ -Nanopartikeln (vgl. 5.6) und die Ti $^{3+}$ -Komponente von dem TiO $_x$ -Film kommt. Zur Bestimmung der Stöchiometrie des Film muss aus dem Sauerstoffpeak der Anteil der TiO $_2$ -Nanopartikel entfernt werden und aus dem Ti  $2p$ -Peak wird lediglich das Ti $^{3+}$ -Dublett genommen. Es ist nicht auszuschliessen, dass auf unbedeckten Platin-Oberflächen nur Sauerstoff adsorbiert ist und somit die Stöchiometriebestimmung verfälscht. Die Stöchiometriebestimmung ist daher mit einem grossen Fehler versehen.

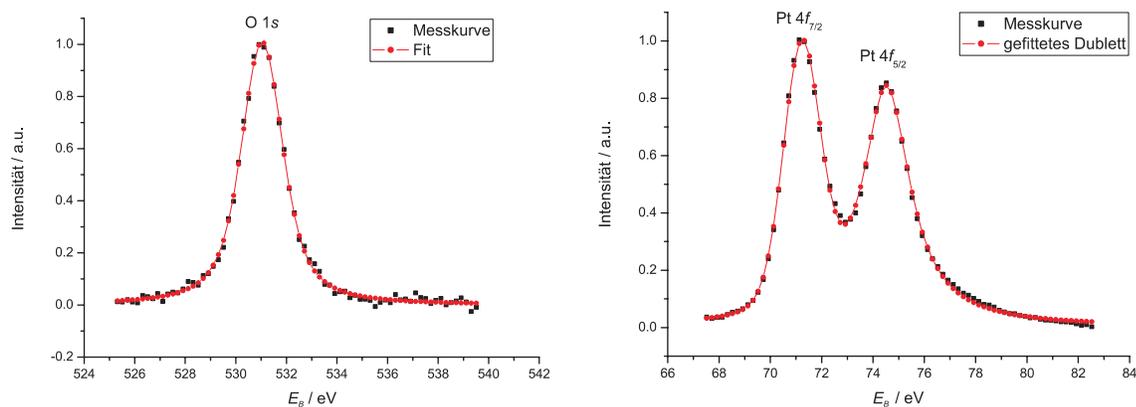


Abbildung 32: XPS-Spektren von O  $1s$  und Pt  $4f$

Damit man quantitative Aussagen über eine Komponente im XPS-Spektrum machen kann, muss man die absoluten Flächen vom Fit mit Empfindlichkeitsfaktoren gewichten. Der Empfindlichkeitsfaktor setzt sich multiplikativ aus dem Cofieldfaktor  $\sigma$ , der mittleren freien Weglänge  $\lambda$  und der Transmissionsfunktion des Spektrometers  $T(E)$  zusammen. Der Cofieldfaktor beträgt für Ti $2p$ :  $\sigma(\text{Ti}2p) = 7.9$ , für O $1s$ :  $\sigma(\text{O}1s) = 2.85$  und für Pt $4f$ :  $\sigma(\text{Pt}4f) = 15.86$ . Die mittlere freie Weglänge für Elektronen wurde mit der TPP2M-Formel bestimmt [40] und die Transmissionsfunktion des Energieanalysator EA 10+ ist in guter Näherung  $T(E) \sim 1/E$ . Aufgrund dieses Zusammenhangs muss man die Sauerstoffintensität im Vergleich zum Titan mit dem Faktor 1.1 multiplizieren.

### 3.4 Beugung langsamer Elektronen

Bei der verwendeten LEED-Apparatur handelt es sich um eine 4-Gitter ErLEED-Optik der Firma VSI<sup>18</sup>, deren Aufbau in Abbildung 33 gezeigt wird. Für die Messungen wird die Probe mit dem Analysenmanipulator positioniert, welcher über fünf Freiheitsgrade verfügt. Um den Proben transfer nicht zu behindern, wird der Leuchtschirm nur zu den Experimenten an die Probe herangefahren und nach den Messungen wieder zurückgezogen. Der Leuchtschirm hat einen Radius von  $s=9.55$  cm und der Beugungsschirm hat einen Radius von  $r=4.725$  cm.

<sup>18</sup>Vacuum Science Instruments GmbH, jetzt Fa. Specs, Berlin

Anode, Probe und Gitter  $G_1$  liegen alle auf Erdpotential. Damit können sich die Elektronen (insbesondere die zurückgebeugten) im feldfreien Raum zwischen Probe und Gitter  $G_1$  geradlinig ausbreiten (sofern keine Störungen wie z.B. statische Aufladungen an Keramiken oder Magnetfelder vorliegen). Um auf dem Leuchtschirm Fluoreszenz hervorrufen zu können, werden die Elektronen von  $G_1$  aus zum Schirm hin radial beschleunigt. Zwischen den Gittern  $G_2$  und  $G_3$  liegt eine Gegenspannung an, wodurch inelastisch gestreute Elektronen abgefangen werden. Das vierte Gitter ermöglicht es, eine Energieanalyse der Elektronen vorzunehmen, womit die LEED-Optik auch als Auger-Spektrometer betrieben werden kann.

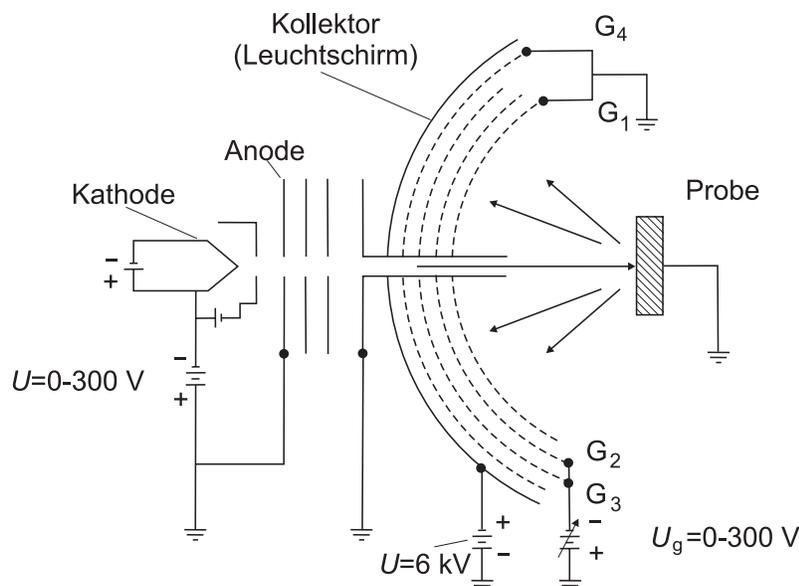


Abbildung 33: Aufbau des LEED-Systems. Der Schirm wird von links, d.h. von der Kathodenseite her beobachtet.

Das Beugungsbild wird durch ein Fenster von der Seite der Elektronenkanone her betrachtet (*rear view*). Das führt dazu, dass bei senkrechter Inzidenz des Elektronenstrahls die Kanone den (0,0)-Reflex und seine Umgebung verdeckt.

Das Leuchtbild kann mit einer CCD-Kamera Minolta DImage F100 aufgenommen werden. Um das Rauschen zu unterdrücken, wurden die in dieser Arbeit abgebildeten LEED-Aufnahmen aus einer Überlagerung von mehreren Einzelbildern erzeugt. Auch die Überlagerung vieler hintereinander aufgenommener Bilder erreicht nicht die Qualität, die bei der Beobachtung mit dem dunkeladaptierten Auge erreicht wird.

### Simulation von LEED-Bildern

Die LEED-Bilder zeigen den reziproken Raum der Oberfläche. Mit Hilfe der Programme LEEDpat2 [56] und LEEDsim [57] wurden die LEED-Bilder simuliert.

LEEDpat2 (LEED pattern analyzer) ist freie Software und kann nur für ein Substrat mit einer Überstruktur das LEED-Bild berechnen. LEEDsim ist eine kommerzielle Software und kann das LEED-Bild eines Substrats mit drei verschiedenen Überstrukturen gleichzeitig bestimmen. Außerdem lassen sich damit Mehrfachstreuungen berechnen.

### 3.5 Streuung niederenergetischer Ionen

Bei der verwendeten Ionen-Kanone handelt es sich um eine differentiell-gepumpte Ionenkanone CAMECA CI 40 der Firma Riber. Bei einem Helium-Partialdruck von  $p_{He}=5 \cdot 10^{-6}$  mbar erhält man mit einer Elektronenemission von  $I=30$  mA einen Ionenstrom von 5-10 nA. Der Ionenstrahldurchmesser beträgt  $\sim 0.9$  mm. Mit dem Manipulator kann man die Probe in Richtung Ionenkanone kippen. Unter einem Polarwinkel von  $\Psi = 25^\circ$  parallel zur Kristalloberfläche werden die Ionen an der Oberfläche gestreut und senkrecht zur Einfallrichtung mit einem Streuwinkel von  $\Theta = 75^\circ$  detektiert. Die gestreuten Ionen werden mit einem hemisphärischen Energieanalysator<sup>19</sup> nachgewiesen.

Bei einem Helium-Partialdruck von  $p_{He}=5 \cdot 10^{-6}$  mbar muss die an dem Messrezipienten angebaute Ionengetterpumpe abgestellt werden. Die Präparationskammer und der Messrezipient werden während der Ionenstreuung ausschließlich mit einer Turbo-Pumpe evakuiert. Das hat zur Folge, dass sich der Gesamtdruck in dem Kammerensystem etwas verschlechtert.

### 3.6 Molekularstrahlepitaxie

Die Molekularstrahlepitaxie (*engl.* **M**olecular **B**eam **E**pitaxy - kurz MBE) ist eine seit den sechziger Jahren genutzte Methode, um Schichten im UHV herzustellen. Meist wird einkristallines Material benutzt, das in einem Elektronenstrahlverdampfer oder einer Effusionszelle so weit erhitzt wird, bis es verdampft. Die aus dem Material herausgelösten Atome haben eine große mittlere freie Weglänge im UHV und treffen bei geeigneter Anordnung auf die Oberfläche der Substrate. Dort können sich dann mehrere verschiedene Prozesse abspielen [27]:

1. Adsorption von Atomen oder Molekülen an der Oberfläche
2. Diffusion
3. Dissoziation
4. Einbau der Atome oder Moleküle in das Kristallgitter
5. Thermische Desorption von der Oberfläche.

Abbildung 34 zeigt schematisch die möglichen Prozesse auf einer Oberfläche während des Wachstums.

---

<sup>19</sup>EA 10+, Fa. Specs, Berlin

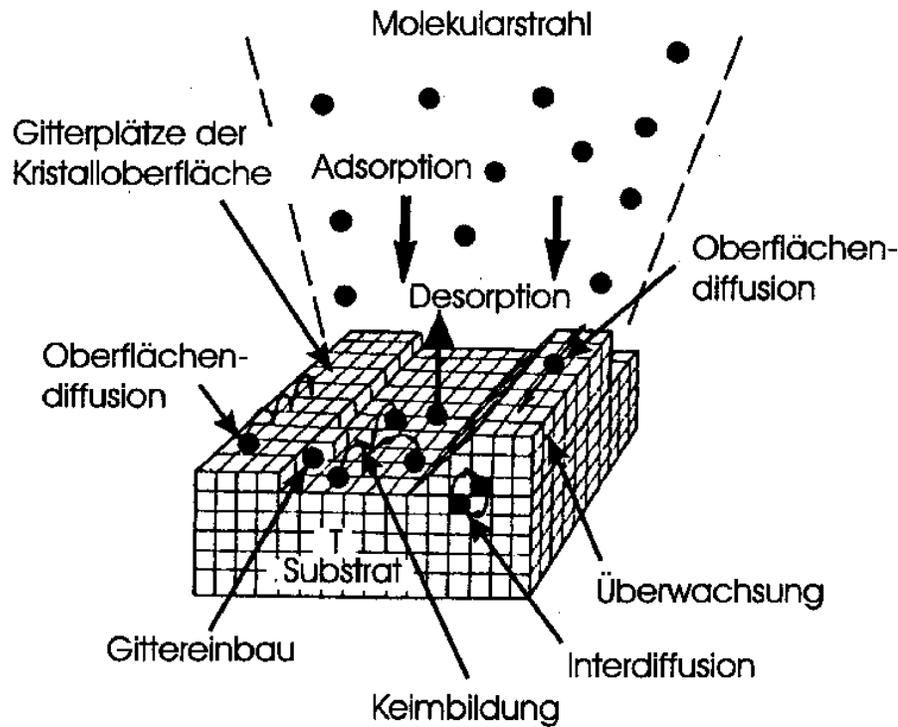


Abbildung 34: Schematische Darstellung der möglichen Prozesse auf einer Oberfläche während des Aufdampfens (aus [58]).

Qualitativ sind diese Prozesse durch die Temperaturen des Substrats, der auftreffenden und der desorbierten Teilchen zusammenfassbar, da die kinetische Energie der desorbierten Teilchen durch ihre Temperatur bestimmt ist. Aus dem Verhältnis dieser Temperaturen zueinander kann man den sog. Anpassungskoeffizienten  $a$  bestimmen:

$$a = \frac{T_Q - T_D}{T_D - T_S} , \quad (40)$$

mit:

$T_Q$	Quellentemperatur
$T_D$	Temperaturäquivalent der Energie der desorbierten Teilchen
$T_S$	Substrattemperatur.

Der Anpassungskoeffizient  $a$  steht quantitativ für das Verhältnis der Atome, die erst adsorbieren, aber aufgrund thermischer Unterschiede wieder desorbieren. Es ist allerdings wichtig, zwischen dem oben definierten Anpassungskoeffizienten  $a$  und dem sog. Haftkoeffizienten  $s$  zu unterscheiden. Der Haftkoeffizient  $s$  ist definiert als das Verhältnis der auf der Oberfläche adsorbierten Teilchen zur Gesamtzahl der auftreffenden Teilchen. Dieser ist erfahrungsgemäß immer kleiner eins, da nicht jedes Teilchen, das auf eine Oberfläche trifft, dort haften bleibt.

Die Oberflächendiffusion hat einen großen Einfluss auf das Wachstum dünner Filme, da sie die Keimbildung und die Anlagerung weiterer Atome fördert. Die Diffusionslänge hängt

dabei von der Substrattemperatur, der Rauigkeit der Oberfläche und der Energiedifferenz zwischen Adsorption und Diffusion ab. Es gilt für die Diffusionslänge  $\lambda_{\text{diff}}$  folgender Zusammenhang

$$\lambda_{\text{diff}} = \sqrt{2}a \cdot \exp \left\{ \frac{E_{\text{ad}} - E_{\text{diff}}}{2k_B T_S} \right\}, \quad (41)$$

mit:

$\lambda_{\text{diff}}$	Diffusionslänge
$a$	Gitterkonstante
$E_{\text{ad}}$	Adsorptionsenergie
$E_{\text{diff}}$	Diffusionsenergie

Da  $E_{\text{ad}}$  größer ist als  $E_{\text{diff}}$ , nimmt mit steigender Substrattemperatur die Diffusionslänge ab. Die Teilchen können so schneller desorbieren.

Das Schichtwachstum wird im allgemeinen in drei Fälle unterteilt:

1. Insel- oder Vollmer-Weber-Wachstum:  
In diesem Fall bilden sich auf der Oberfläche kleine Cluster, die dann inselförmig weiterwachsen. Dazu muss die Bindung der Teilchen untereinander stärker sein, als die Bindung zum Substrat.
2. Schicht- oder Frank van der Merve-Wachstum:  
Die Bindung der Teilchen zum Substrat ist in diesem Fall stärker als untereinander. Daher bildet sich zunächst eine geschlossene Lage aus, bevor die nächste, schwächer zum Substrat gebundene Lage darauf weiterwächst.
3. Stranski-Krastanov-Wachstum:  
Dieses Wachstumsverhalten stellt eine Mischung aus den beiden vorigen Fällen dar. Zuerst bilden sich eine oder mehrere geschlossene Lagen aus, bevor sich Inseln ausbilden und aufwachsen.

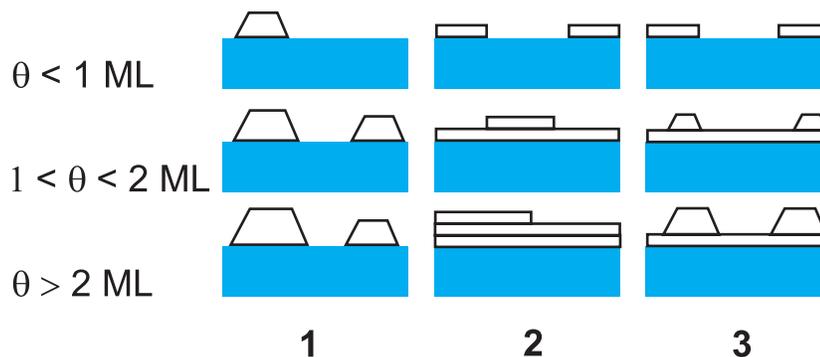


Abbildung 35: Wachstumsmodi beim Filmwachstum.  $\Theta$  steht hierbei für die Bedeckungsgrad und ML für Monolage.

Für weitere Informationen zur Molekularstrahlepitaxie und der zugehörigen Theorie sei an dieser Stelle auf entsprechende Fachliteratur verwiesen, wie z.B. [59, 60].

### Titan-Verdampfer

Die Titanoxidschichten wurden durch reaktives Verdampfen von Titan in Sauerstoffatmosphäre erzeugt. Titan wurde von einem Titandraht (Chempur,  $\varnothing = 2$  mm, 99.9%) mit einer Leistung von 180 W ( $I = 45$  A bei  $U = 4$  V) abgedampft. Der Titandraht wurde von einer Schutzkappe aus Molybdän umgeben, damit nur gezielt durch die Apertur Titan Richtung Probe verdampft wird. In Abbildung 36 sieht man eine Skizze des resistiven Titan-Verdampfers. Mit einer Heizleistung von 180 W wachsen ca. 0.1 Monolagen Titan pro Minute auf der Pt(111)-Oberfläche auf.

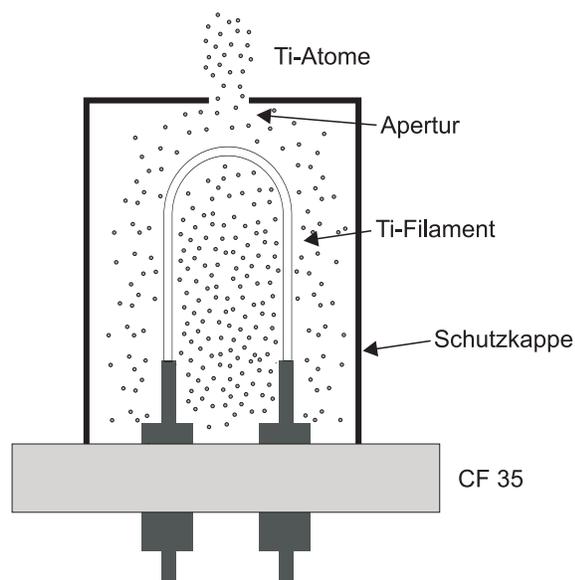


Abbildung 36: Skizze des resistiven Titan-Verdampfers. Durch einen Titandraht fließt ein sehr großer Strom, der den Draht zum Glühen bringt. Die Titanatome bekommen so genügend Energie, um den Titandraht zu verlassen.

### Pd-Verdampfer

Mit einem selbstgebauten Elektronenstoß-Verdampfer wurde Palladium verdampft. In diesem Verdampfer umgibt ein Tantaldraht (Chempur,  $\varnothing = 0.25$  mm, 99.99%) einen Pd-Draht (Chempur,  $\varnothing = 0.5$  mm, 99.99%). Wird der Tantaldraht zum Glühen gebracht, so treten Elektronen aus, die dann mit Hilfe einer Spannung ( $U = 1$  kV, 5 mA) in Richtung Pd-Draht beschleunigt werden. Der Pd-Draht wird so mit 5 W geheizt und Palladium dampft ab. Die Konstruktion ist von einer Schutzkappe aus Molybdän umgeben, damit nur gezielt durch die Apertur Palladium in Richtung Probe verdampft wird. Abbildung 37 stellt den Pd-Elektronenstoß-Verdampfer schematisch dar. Mit einer Heizleistung von 5 W beträgt die Wachstumsgeschwindigkeit von Pd ca. 0.3 Monolagen pro Minute.

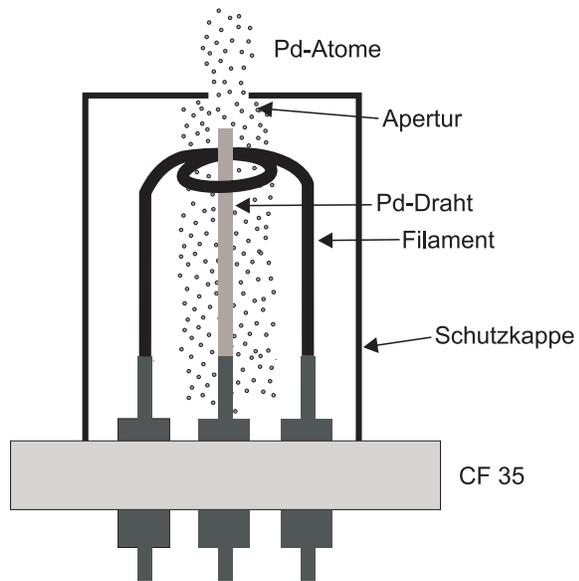


Abbildung 37: Skizze des Palladium-Elektronenstoß-Verdampfers. Aus einem Tantalfilament treten Elektronen aus, die durch eine angelegte Hochspannung in Richtung Pd-Draht beschleunigt werden. Durch diese Elektronenstoß-Heizung wird das Palladium so weit erhitzt, dass Palladiumatome den Palladiumdraht verlassen können.

## 4 STM und LBH von der $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche

Für die STM-Experimente an den ultradünnen Titanoxidfilmen mussten einige Vorexperimente gemacht werden. Diese Vorexperimente wurden an der sehr gut bekannten  $\text{TiO}_2(110)$ -Einkristall-Oberfläche gemacht. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der STM- und LBH-Experimente an  $\text{TiO}_2(110)$  vorgestellt, die für die Experimente an ultradünnen  $\text{TiO}_x$ -Filmen und deren Diskussion notwendig sind.

### 4.1 $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche

$\text{TiO}_2$  ist in der Rutil-Modifikation ein ionisches  $d^0$ -Metalloxid mit partiell kovalenter Metall-Sauerstoff-Bindung. Es ist eine Verbindung mit einer Bandlücke von 3.1 eV, d.h. es ist in idealer Stöchiometrie ein Isolator. Doch schon bei sehr niedriger Konzentration von Donator-Typ-Sauerstofflücken<sup>20</sup> im Volumen wird es  $n$ -halbleitend (siehe Abbildung 39) [5]. Je mehr Sauerstofflücken vorhanden sind, desto größer ist die Leitfähigkeit von  $\text{TiO}_2$ .  $\text{TiO}_2$  hat in der Rutil-Modifikation eine tetragonale Elementarzelle (Raumgruppe:  $P4_2/mnm$ ), d.h. es gilt für die Achsen  $a = b \neq c$  und für die Winkel  $\alpha = \beta = \gamma$ . Die Gitterkonstanten betragen  $a = b = 4,584 \text{ \AA}$ ,  $c = 2,953 \text{ \AA}$ . In dieser Anordnung ist jedes Ti-Atom verzerrt oktaedrisch von 6 Sauerstoffatomen und jedes Sauerstoffatom trigonal planar von 3 Ti-Atomen umgeben. In Abbildung 38 ist die Elementarzelle zu sehen. Außerdem ist angedeutet, wie die Elementarzelle getrennt werden muss, um die elektrostatisch neutrale  $\text{TiO}_2(110)$ - und die  $\text{TiO}_2(100)$ -Oberfläche zu erhalten. Die  $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche ist die thermodynamisch stabilste Oberfläche von  $\text{TiO}_2$ .

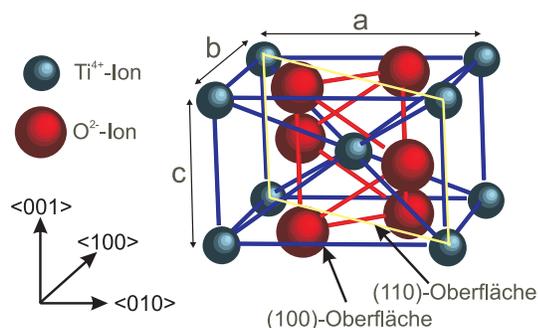


Abbildung 38: Kugelmodell der  $\text{TiO}_2$ -Einheitszelle in der Rutil-Modifikation. Es sind die (100)- und die (110)-Oberflächen eingezeichnet.

In Abbildung 39 ist links ein Kugelmodell der  $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche zu sehen. Die Oberflächen-Einheitszelle mit  $a_1 = 2,96 \text{ \AA}$  und  $a_2 = 6,49 \text{ \AA}$  ist eingezeichnet. In diesem Modell sind die Brückensauerstoffreihen, die in  $\langle 001 \rangle$ -Richtung verlaufen, zu sehen sowie die "in-plane"-Sauerstoff-Ionen und die 5-fach bzw. 6-fach-koordinierten Titan-Ionen. Rechts in Abbildung 39 ist die elektronische Struktur von  $\text{TiO}_2$  dargestellt. Das Leitungsband wird durch die  $\text{Ti}3d$ -Zustände und das Valenzband durch die  $\text{O}1s$ -Zustände gebildet. Das Valenzband und das Leitungsband sind durch ein Gap von 3.1 eV voneinander getrennt.

<sup>20</sup>Durch Heizen bei einer Temperatur von  $T=1000 \text{ K}$  werden leicht Sauerstofflücken im Bulk erzeugt, die an der Oberfläche als Punktdefekte erscheinen.

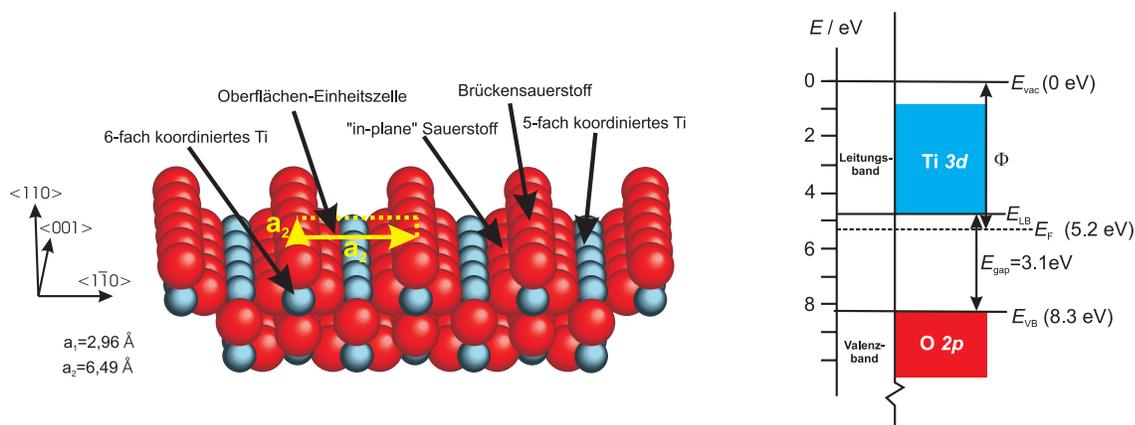


Abbildung 39: links: Kugelmodell der idealen  $\text{TiO}_2(110)(1 \times 1)$ -Oberfläche; rechts: Elektronische Struktur der  $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche

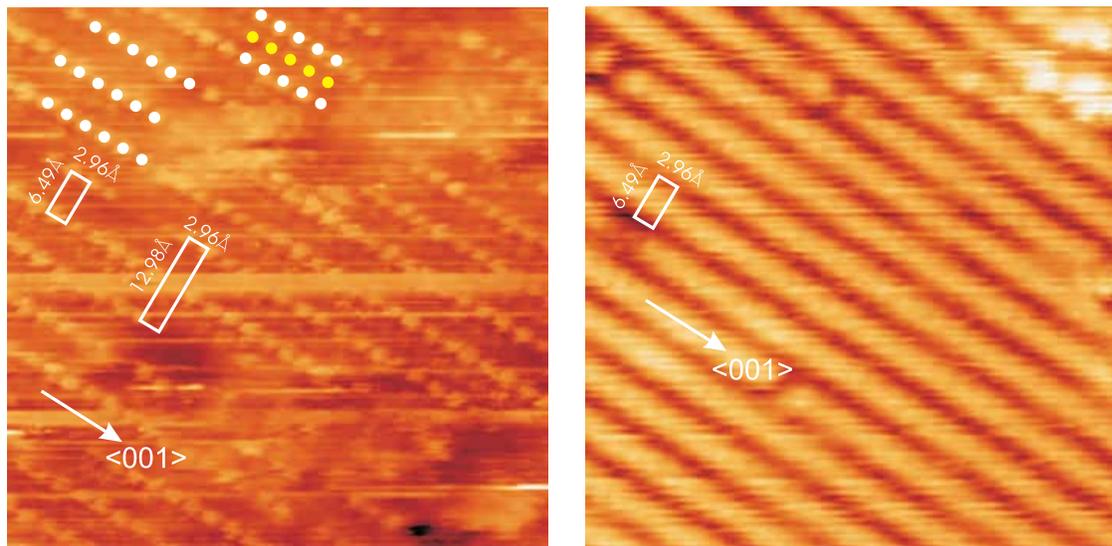
Die  $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche wird durch Sputter-Heiz-Zyklen präpariert. Sie wird mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen der Energie von 1 keV gesputtert. Der Kristall besitzt eine niedrige Konzentration von intrinsischen Defekten (Bulk-Donator-Konzentration  $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). Der elektrische Widerstand des  $\text{TiO}_2$ -Kristalls betrug nach der Präparation  $R = 14.8 \text{ \Omega}$ . Die Bulk-Leitfähigkeit wurde mittels van-der-Pauw-Gleichung auf  $\sigma = 0.15 \text{ \Omega}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei Raumtemperatur bestimmt. Dies geschah unter der Annahme von flachen Bändern im  $\text{TiO}_2$  und keiner signifikanten Oberflächenleitfähigkeit. Mit diesen Werten bestimmt man eine Bulk-Elektronendichte von  $n_b = \sigma / (e \cdot \mu) = 1.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  unter der Annahme, dass  $\mu = 10^{-6} (T/\text{K})^{-2.5} \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$  bei  $T = 300 \text{ K}$  beträgt [61].

## 4.2 STM von $\text{TiO}_2(110)$

Bei der Rastertunnelmikroskopie von ionischen Kristallen kann man entweder die Kationen oder die Anionen abbilden. Die Ionensorte, die mit dem STM abgebildet wird, hängt von der angelegten Tunnelspannung ab.

Beim  $\text{TiO}_2$ -Einkristall kommt man durch Anlegen von Spannungen von  $\pm 2 \text{ V}$  nur aus oder in das von den Ti 3d-Zuständen gebildete Leitungsband. Daher bildet man im STM mit  $-2 \text{ V} < U_T < 2 \text{ V}$  an  $\text{TiO}_2$  die Titanionen ab.

Abbildung 40(a) zeigt ein STM-Bild der  $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche, bei der die Elektronen aus den besetzten Ti 3d-Zuständen der Probe in unbesetzte Zustände der Spitze tunneln. Es sind einzelne Reihen von hellen Kugeln (weisse Kugeln in Abbildung 40(a)) zu erkennen, die in  $\langle 001 \rangle$ -Richtung verlaufen und zueinander einen Abstand von  $6.49 \text{ \AA}$  haben. Zwischen diesen Reihen sind an verschiedenen Stellen noch weitere Reihen von hellen Kugeln (gelbe Kugeln in Abbildung 40(a)) zu sehen. Es wird vermutet, dass die Reihen die 5-fach koordinierten Titan-Ionen und die Zwischenreihen aus den 6-fach-koordinierten Titan-Ionen unter den Brückensauerstoffen sind. Abbildung 40(b) stellt ein STM-Bild von  $\text{TiO}_2(110)$  dar, bei der die Elektronen aus besetzten Zuständen der Spitze in unbesetzte Ti 3d-Zustände der Probe tunneln. Es sind Reihen mit einem Abstand von  $6.49 \text{ \AA}$  zu sehen, die in  $\langle 001 \rangle$ -Richtung verlaufen.



(a) STM-Bild bei  $U_T = -0.6\text{V}$ ,  $I_T = 0.28\text{nA}$ ,  $100\text{Å} \times 100\text{Å}$ . Elektronen tunneln dabei aus den besetzten  $\text{Ti } 3d$ -Zuständen in die Spitze.

(b) STM-Bild bei  $U_T = 1.55\text{V}$ ,  $I_T = 0.28\text{nA}$ ,  $100\text{Å} \times 100\text{Å}$ . Elektronen tunneln dabei aus der Spitze in die unbesetzten  $\text{Ti } 3d$ -Zustände.

Abbildung 40: STM-Bilder der  $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche

Herkömmliche STM-Bilder wurden bisher nur mit positiver Polarität veröffentlicht, wie in Abbildung 40(b) zu sehen ist. In  $\langle 001 \rangle$ -Richtung hat man bei negativer Polarität eine höhere Auflösung in  $\langle 001 \rangle$ -Richtung. Man kann bei dieser Polarität auch die Reihen in  $\langle 001 \rangle$ -Richtung auflösen. So kann man in Abbildung 40(a) erkennen, dass die benachbarten hellen Reihen in  $\langle 001 \rangle$ -Richtung um  $1.48\text{Å}$  verschoben sind. Daher ist die kleinste rechteckige Flächeneinheit  $12.98 \times 2.96 \text{Å}^2$  groß und wäre somit folglich eine  $\text{TiO}_2(110)(2 \times 1)$ .

In Abbildung 41 ist der Tunnelprozess zwischen einer metallischen Wolframspitze und einer halbleitenden  $\text{TiO}_2$ -Probe im Bänderschema dargestellt. Wenn die Probe auf negativem Potenzial gegenüber der Spitze liegt, wird das  $\text{Ti } 3d$ -Leitungsband an der Oberfläche unter das Fermi-niveau gedrückt. Dadurch entsteht ein kleiner Bereich besetzter  $\text{Ti } 3d$ -Zustände. Elektronen tunneln aus diesen besetzten  $\text{Ti } 3d$ -Zuständen der Probe in unbesetzte Zustände der Spitze. Bei der anderen Polarität werden die Bänder an der Oberfläche hochgebogen. Um ins  $\text{Ti } 3d$ -Leitungsband zu tunneln, muss man eine Spannung von  $1\text{V} + (\phi_{\text{TiO}_2} - \phi_{\text{W}})$  aufbringen<sup>21</sup>.

<sup>21</sup>Der Abstand Vakuumniveau - Oberkante Leitungsband beträgt  $1\text{V}$ .

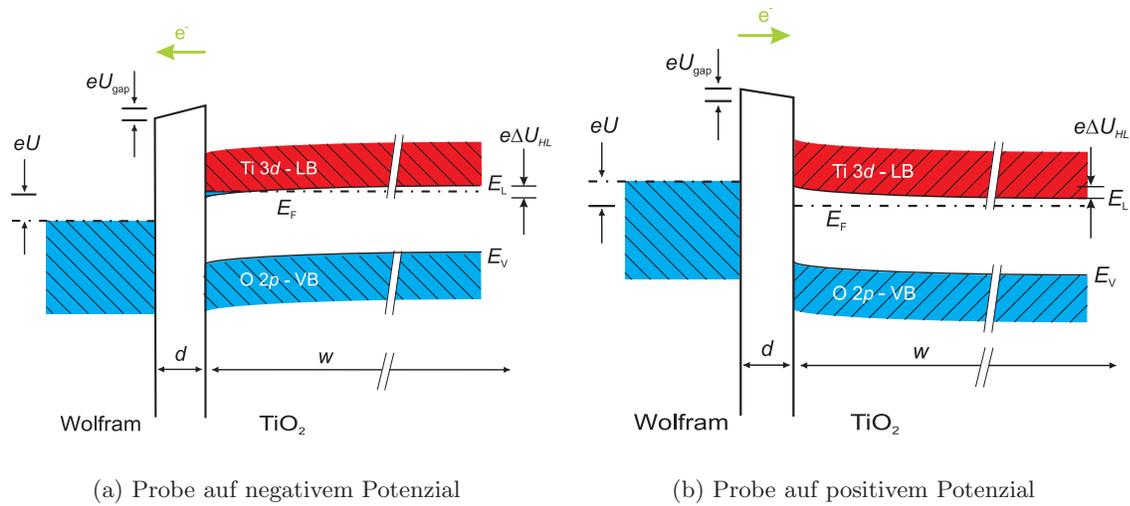


Abbildung 41: Bändermodell beim Tunneln an  $\text{TiO}_2(110)$  bei unterschiedlichen Polaritäten

Außerdem muss berücksichtigt werden, dass beim Tunneln in oder aus der halbleitenden Probe nicht die gesamte Spannung  $U$ , die man zwischen Spitze und Probe anlegt, auch wirklich zwischen der Spitze und der Probe als Gap-Spannung  $U_{\text{Gap}}$  abfällt. Ein gewisser Anteil  $\Delta U_{\text{HL}}$  der Spannung fällt im Halbleiter ab. Dieser Anteil hängt vom Gap-Abstand  $d$  ab. Für große Tunnelabstände, d.h. bei kleinen Tunnelströmen, fällt die komplette angelegte Spannung im Gap ab und für kleine Tunnelabstände fällt ein nicht zu vernachlässigender Anteil im Halbleiter ab.

### 4.3 Lokale Barrierenhöhenmessungen an $\text{TiO}_2(110)$

Die Barrierenhöhenmessungen wurden mit einer STM-Spitzen-Oszillationstechnik im CCM mit Tunnelströmen zwischen 1 und 0.1 nA durchgeführt<sup>22</sup>. In Abbildung 42 ist die experimentelle Methode schematisch dargestellt.

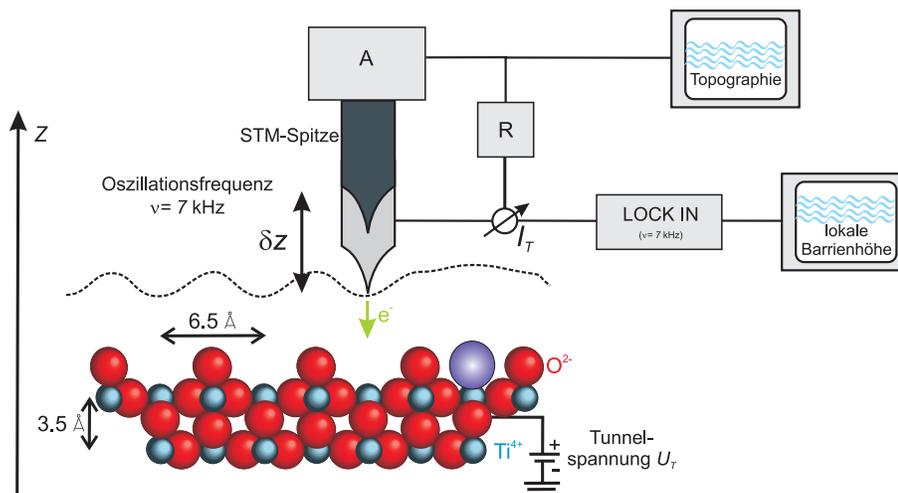


Abbildung 42: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus bei der lokalen Barrierenhöhenmessung. Die Spitze wird während der Abbildung der Oberfläche im CCM mit einer Frequenz von  $\nu=7$  kHz zum Oszillieren angeregt. Gleichzeitig wird mit Hilfe der Lock In-Technik die lokale Barrierenhöhe gemessen. In der Graphik steht das “R” für Regler und “A” für Aktuator.

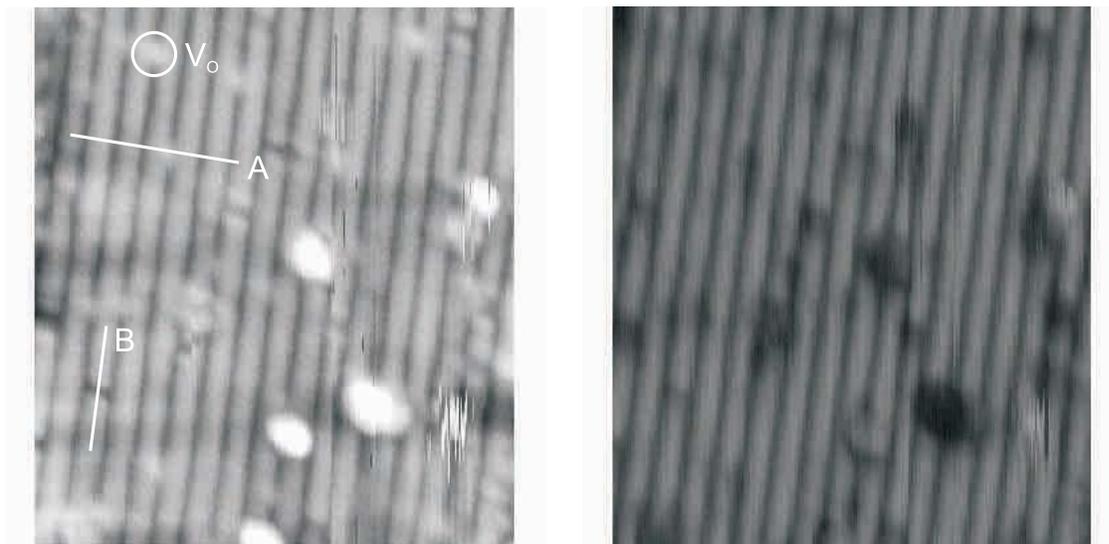
Um die STM-Spitze zum Oszillieren zu bringen, wurde an den Scan-Piezo eine Wechselspannung mit einer Frequenz von  $\nu=7$  kHz angelegt. Das Wechselspannungssignal wurde von einem im Lock-In Verstärker<sup>23</sup> integrierten Frequenzgenerator generiert. Mit dem Lock-In Verstärker wurde die im Tunnelstrom enthaltene  $ac$ -Komponente mit derselben Frequenz und Phase, wie das Erregersignal hat, herausgefiltert und verstärkt. In Abbildung 42 zeigt die gestrichelte Linie den Verlauf der STM-Spitze im CCM. Zwischen den Sauerstoffreihen ist ein Adatom eingezeichnet. Die Spitze bewegt sich an dieser Stelle im CCM nicht so stark runter wie zwischen den anderen Sauerstoffreihen. Da die lokale Barrierenhöhe an dieser Stelle anders ist, wird man durch die Oszillationstechnik Informationen über diesen Defekt bekommen.

Abbildung 43(a) zeigt eine  $\text{TiO}_2(110)$ -Terrasse, auf der Sauerstofflücken (gekennzeichnet mit  $V_O$ ) neben anderen Punktdefekten zu sehen sind. Man bestimmt eine Konzentration von ca.  $5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  von statistisch verteilten Defekten auf dieser Oberfläche. Das LBH-Bild Abbildung 43(b) zeigt an den Stellen der Sauerstofflücken niedrigere Werte für  $i_{\text{eff}}$  an. Man kann also mit Hilfe der LBH-Bilder Sauerstofflücken von anderen Punktdefekten unterscheiden. STM-Untersuchungen von DIEBOLD *et al.* haben gezeigt, dass Sauerstoffleerstellen  $V_O$  auf der  $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche identifiziert werden können [62] und

<sup>22</sup>Nach Formel (5) variiert man so den Abstand zwischen Spitze und Oberfläche.

<sup>23</sup>SR 810, Fa. Scientific Instruments

von Hydroxylgruppen unterschieden werden können [63]. Diese Leerstellen werden durch Desorption von molekularem Sauerstoff erzeugt.

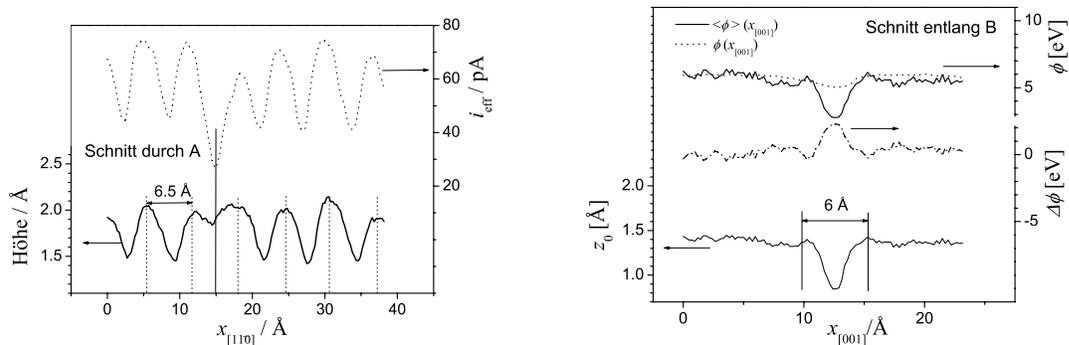


(a) STM-Bild bei  $U_T=1.4\text{V}$ ,  $I_T=0.085\text{nA}$ ,  $110\text{\AA}\times 150\text{\AA}$

(b) Tip-Amplitude:  $\delta z=0.596\text{\AA}$ , Frequenz  $\nu=7\text{ kHz}$

Abbildung 43: links: CCM-Bild der  $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche; rechts: LBH-Bild des selben Bereichs wie im linken Bild

In Abbildung 44(a) ist ein Schnitt durch das CCM- und das LBH-Bild von Abbildung 43 zu sehen.



(a) Schnitt entlang A im CCM-Bild (durchgezogene Linie) und des LBH-Bildes (gepunktete Linie) von Abbildung 43.

(b) Schnitt durch einen "Typ B"-Defekt entlang B im CCM-Bild und des LBH-Bildes von Abbildung 43.

Abbildung 44: Schnitt durch zwei Defekte auf  $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche

Im CCM-Bild sieht man, dass die Topographie an einer Stelle zwischen den Titanreihen

nicht so tief runtergeht wie an den anderen Stellen. Wahrscheinlich sitzt zwischen den Titanreihen ein weiteres Atom. Im LBH-Bild sieht man, dass das  $i_{\text{eff}}$ -Signal viel stärker nach unten geht als bei den anderen Stellen. Es befindet sich also ein Defekt zwischen den Titanreihen und dieser Defekt sorgt dafür, dass die lokale Barrierenhöhe abgesenkt wird.

Der dritte Typ von Punktdefekten, den man im CCM-Bild Abbildung 43(a) erkennen kann, gehört "Typ B"-Defekt (Nach der Notation von U. Diebold [4]). Dieser Defekt ist für die  $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche gut bekannt, doch deren Ursprung steht immer noch zur Debatte. Es wurde ein Defekt vorgeschlagen, der unter der Oberfläche sitzt und eventuell aus einem fehlenden Sauerstoffion unter einem "in-plane"-Titanion besteht. Und daher produziert dieser Defekt ein Minimum in der Topographie. In Abbildung 44(b) sieht man einen Schnitt entlang B im CCM-Bild, d.h. entlang der  $\langle 001 \rangle$ -Richtung auf der  $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche. Man sieht das lokale Minimum in der Topographie und eine Erhöhung im LBH-Bild. Die Größenangabe  $6\text{\AA}$  in Abbildung 44(b) soll die laterale Dimension dieses Defekts klar machen.

## 5 Titanoxid-Filme auf Pt(111)

Die Herstellung ultradünner  $\text{TiO}_x$ -Schichten erfolgt auf der Pt(111)-Oberfläche. Filme erhält man dabei nur, wenn der Bedeckungsgrad  $\Theta$  zwischen 0.4 und 1.2 MLE<sup>24</sup> liegt. Alle  $\text{TiO}_x$ -Filme mit Ausnahme des *rect*- $\text{TiO}_2$ -Films bestehen aus einer Doppellage Titan und Sauerstoff und benetzen damit die gesamte Pt(111)-Oberfläche. Wenn mehr Titan auf der Oberfläche vorliegt als zum Bau des Films benötigt wird, wächst der Überschuss in Form von nanoskopischen  $\text{TiO}_2$ -Partikeln auf. Diese  $\text{TiO}_2$ -Partikel erfüllen zum Unterlagengitter bestimmte epitaktische Beziehungen.

### 5.1 Platin-Substrat

Für die Auswahl von Pt(111) als Substrat sind bestimmte Aspekte wichtig:

- Es ist inert, d.h. es bildet bei Werten des Sauerstoffpartialdrucks  $p_{\text{O}_2} \leq 1 \cdot 10^{-4}$  mbar und  $T \leq 1000$  K noch kein Oxid.
- Es hat eine hohe Schmelztemperatur bei  $T=2045$  K.
- Andere Untersuchungen zeigen, dass auf Pt(111) z.B.  $\text{CeO}_2$  [64] und wohlgeordnetes Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [65] wächst. Außerdem wächst  $\text{TiO}_x$  auf Pd(111) flächig auf.

Die Nachteile von Platin sind geringe Verunreinigungen mit Schwefel und Kalium. Diese Verunreinigungen segregieren beim Heizen des Kristalls zur Oberfläche. Diese Segregationen bilden zusammen mit Kohlenstoff die Hauptprobleme bei der Präparation einer reinen Oberfläche.

Platin kristallisiert im fcc-Gitter mit einer Gitterkonstante von  $a_0 = 3.92$  Å. In Abbildung 45 ist ein Kugelmodell der Pt(111)(1 × 1)-Oberfläche dargestellt. Diese Oberfläche hat eine hexagonale Struktur (P6mm-Symmetrie) mit einer Gitterkonstanten  $a_0/\sqrt{2} = 2.77$  Å.

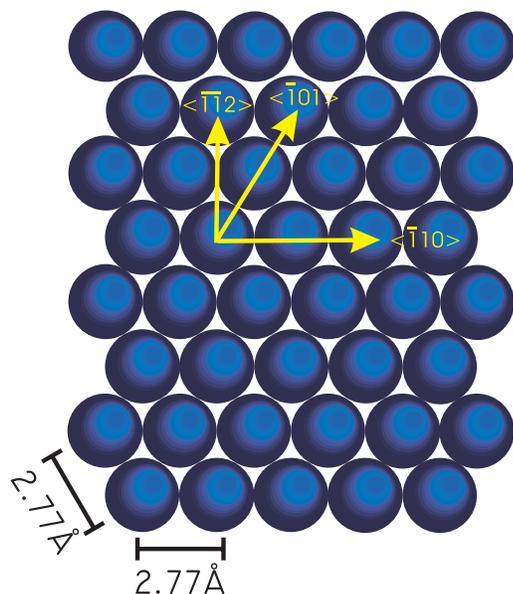


Abbildung 45: Kugelmodell der idealen (“nicht-rekonstruierten”) Pt(111)(1 × 1)-Oberfläche. Der Abstand zwischen zwei benachbarten Platin-Atomen beträgt 2.77 Å. Außerdem sind neben den beiden Hauptrichtungen  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$  und  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  der Pt(111)-Oberfläche auch noch die  $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ -Richtung eingezeichnet.

<sup>24</sup>MLE = engl. monolayer equivalent; in Kapitel 5.2 wird näher darauf eingegangen.

Zur Präparation wird die Pt(111)-Oberfläche jeweils in mehreren Zyklen zuerst mit 1 keV  $\text{Ar}^+$ -Ionen ( $I=8 \mu\text{A}$ ,  $t=30 \text{ min}$ ) beschossen und dann durch kurzes Erhitzen ( $t=10 \text{ min}$ ) auf  $T=873 \text{ K}$  "ausgeheilt". Durch die kurze Ausheilung der Oberfläche wird die Segregation der Verunreinigung an der Oberfläche minimiert. Beim Abkühlen der Probe wird Sauerstoff mit einem Partialdruck von  $p_{\text{O}_2}=1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$  in die Präparationskammer gelassen. Sauerstoff reagiert mit dem Kohlenstoff an der Oberfläche zu  $\text{CO}_2$ , das durch Desorption die Oberfläche verlässt. Das sukzessive Verschwinden von Kohlenstoff wird durch XPS bestätigt. Diese Präparationsbehandlung wird solange wiederholt, bis das C 1s-Signal unter die Detektionsschwelle des XPS ( $\Theta < 1\%$ ) gesunken ist. Die Abbildung 46 zeigt ein XPS-Spektrum einer sauberen Pt(111)-Oberfläche.

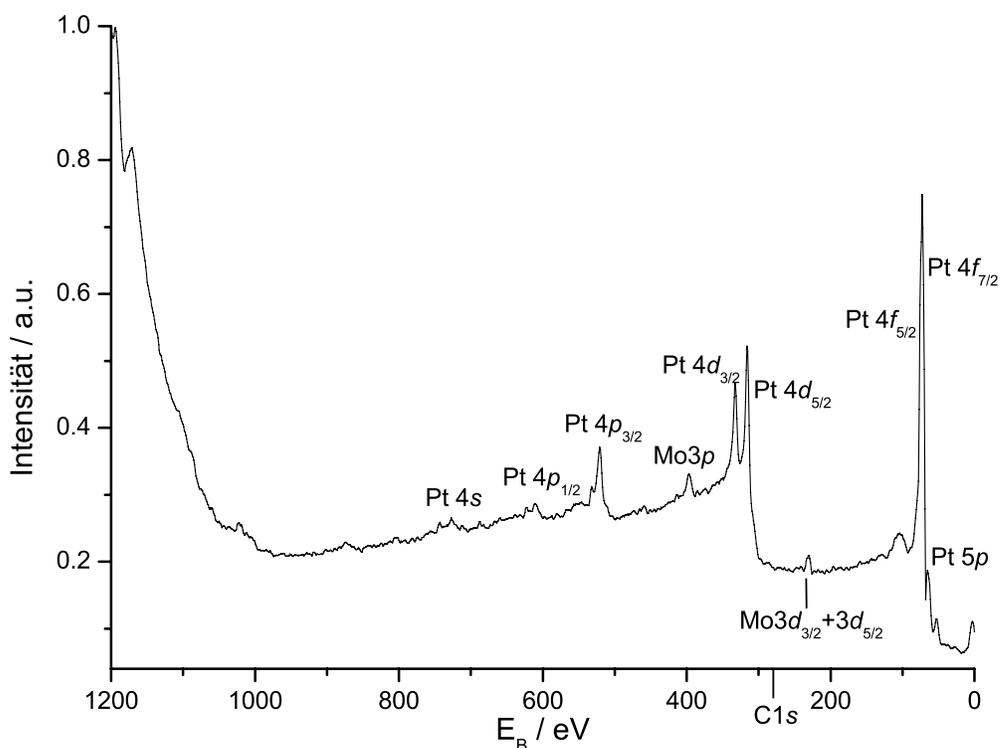
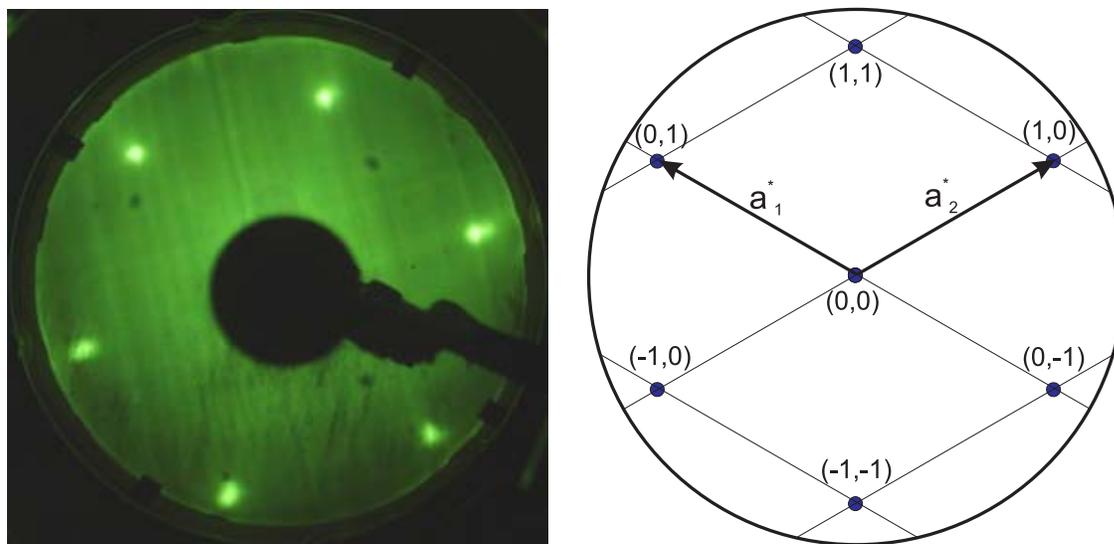


Abbildung 46: XPS-Übersichtsspektrum der sauberen Pt(111)-Oberfläche. Die Mo-Peaks stammen vom Molybdän-Ring, in dem der Kristall gefasst ist (siehe Abbildung 23; Anregung mit  $\text{Mg K}\alpha$ ).

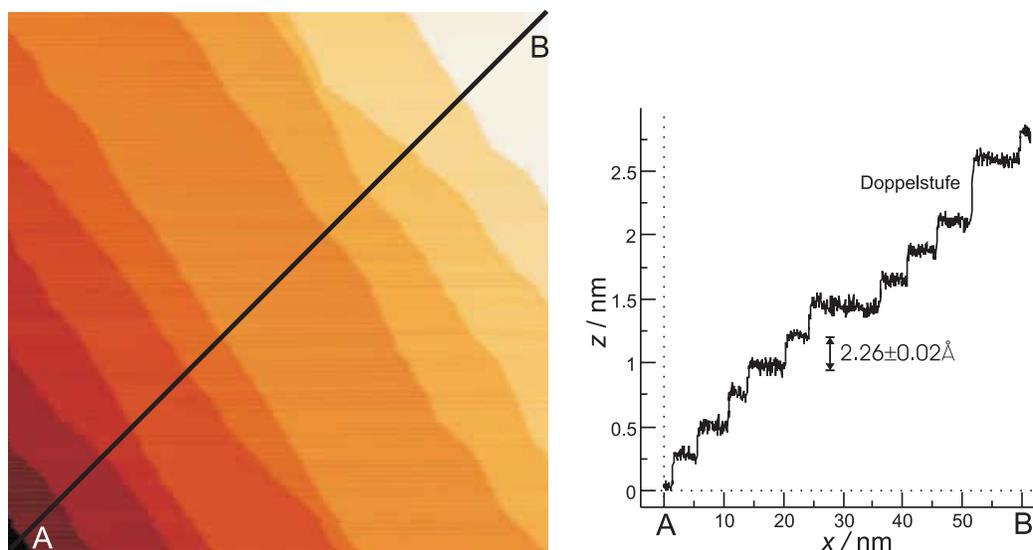
Der  $\text{Pt } 4f_{7/2}$ -Peak bei  $E_B=71.2 \text{ eV}$  wird bei XPS-Messungen als Kalibrierung benutzt. Diese Oberfläche zeigt im LEED bei Raumtemperatur die hexagonal angeordneten Beugungsreflexe der  $(1 \times 1)$ -Struktur (siehe Abbildung 47(a)); dieser Anordnung im reziproken Raum entspricht der hexagonalen Oberflächenstruktur ( $P6mm$ ) von Pt(111).

(a) LEED-Beugungsbild bei  $E=49.7$  eV

(b) Simulation des LEED-Musters

Abbildung 47: LEED-Beugungsbild und seine Simulation mit Zuordnung der Beugungsreflexe der idealen Pt(111)( $1 \times 1$ )-Oberfläche.  $a_1^*$  und  $a_2^*$  sind die reziproken Gittervektoren.

In Abbildung 48(a) ist eine saubere Pt(111)-Oberfläche zu sehen. Die Terrassen haben eine Breite von 30-110 Å und deren Stufenkanten verlaufen ungefähr parallel. Neben Einfachstufen mit einer Höhe von  $2.26\text{Å}$  ist im Profil in Abbildung 48(b) eine Doppelstufe mit doppelter Höhe zu erkennen.

(a)  $U_T=-0.35\text{V}$ ,  $I_T=1\text{nA}$ ,  $440\text{Å} \times 440\text{Å}$ 

(b) Schnitt durch Abbildung 48(a) entlang AB.

Abbildung 48: STM-Aufnahme einer sauberen Pt(111)( $1 \times 1$ )-Oberfläche

In Abbildung 49 ist ein ISS-Spektrum von  $\text{He}^+$ -Ionen mit einer Energie von  $E=1000$  eV an einer sauberen Pt(111)-Oberfläche zu sehen. Der Peak bei  $E/E_0=0.96$  stammt vom Platin (vgl. Tabelle 2). Weder Peaks von Verunreinigungen noch das Molybdän des Probenhalters sind im dem Streuspektrum zu erkennen.

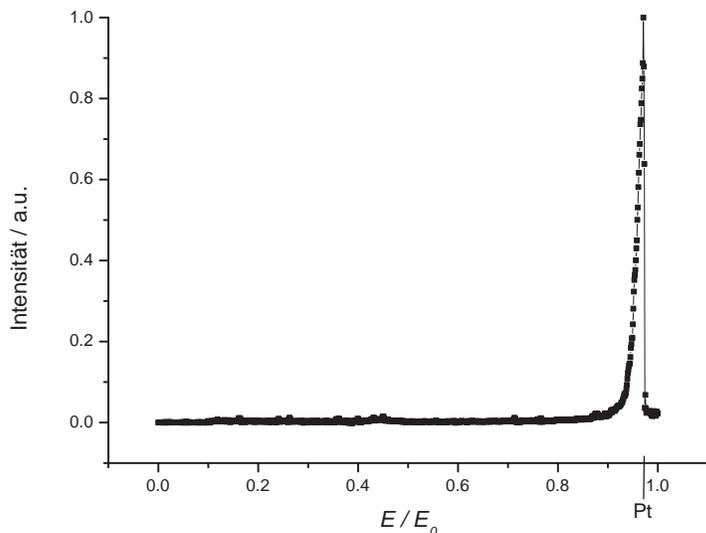


Abbildung 49: ISS-Spektrum der sauberen Pt(111)-Oberfläche. Der Peak bei  $E/E_0=0.96$  stammt vom Platin-Kristall. Streuung von  $\text{He}^+$ -Ionen mit einer Energie von 1000 eV.

## 5.2 Film-Präparation

Titan wird mit einem resistiven Verdampfer (siehe Kapitel 3.6) in einer Sauerstoffatmosphäre von  $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar aufgedampft. Bei Raumtemperatur wird mit einer elektrischen Leistung von 180 W aufgedampft; das entspricht einer Aufdampftrate von ca. 0.1 Monolagen/Minute. Über die Aufdampfzeit stellt man unterschiedliche Bedeckungsgrade  $\Theta$  ein. Nach dem Aufdampfen wird der Platin-Kristall mit dem  $\text{TiO}_x$ -Film entweder im UHV oder in Sauerstoff geheizt, um den Film strukturell zu ordnen. Heizen im UHV führt dabei zur Reduktion des Oxid-Films<sup>25</sup>, während eine Sauerstoff-Behandlung eine Oxidation bewirkt. Es ist hierbei zu berücksichtigen, dass für Temperaturen oberhalb von ca.  $T=700$  K Titan tendenziell in das Platin diffundiert. Durch den Einbau von Titan in den Platinkristall wird das Kristallgitter verzerrt. Es entsteht Oberflächenstreß analog z.B. zur Diffusion von Silber in Platin. Es kann an dieser Stelle nur auf diesen Effekt hingewiesen werden, da man keine Informationen darüber hat, wieviel Titan bei einer bestimmten Temperatur in den Kristall diffundiert und für Oberflächenstreß sorgt. Wahrscheinlich sind bei den unterschiedlichen Titanoxidfilmen unterschiedliche Mengen von Titan im Platinkristall gelöst, die wiederum für eine Gitterverzerrung im Substrat sorgen.

Durch Heizen im Sauerstoff kommt es zu einer Umkehrung des Vorgangs: Es diffundiert Titan aus dem Platin-Kristall und bildet  $\text{TiO}_x$ . An einer reinen Platin-Oberfläche, wenn an dem Kristall schon lange experimentiert wurde, er aber trotzdem mit XPS sauber erscheint, lässt sich nach Heizen in  $\text{O}_2$  Titanoxid mit XPS nachweisen. Mit dem STM sieht man kleine Titanoxidcluster auf der Oberfläche. Die Ausheiztemperatur muss daher

<sup>25</sup>Während der Reduktion ist im Restgasspektrum eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks zu sehen. Das deutet auf einen Ausbau von Sauerstoff aus dem Film hin.

sorgfältig ausgesucht werden, um die Lösung von Titan in Platin zu minimieren.

In dieser Arbeit ist mit einer “Monolage” (MLE = *engl.* monolayer equivalent) Titan die Anzahl von  $1.5 \cdot 10^{15}$  Atomen gemeint. Das entspricht der Anzahl der Pt-Atome auf einem  $\text{cm}^2$  Pt(111)-Oberfläche. Eine Monolage  $\text{TiO}_x$ -Film entspricht (ausgedrückt als Ti-Atom-Zahl anstelle der Stoffmenge) einer Oberflächendichte von  $1.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ .

In dieser Arbeit werden sechs gefundene  $\text{TiO}_x$ -Phasen auf Pt(111) vorgestellt. In Tabelle 5 sind deren Bezeichnungen und Oberflächenstrukturen dargestellt. Es wird im Folgenden die Matrix-Notation, und wenn möglich, die Wood-Notation benutzt.

Bezeichnung	Matrix-Notation	Wood-Notation
$k\text{-TiO}_x$	$\begin{bmatrix} 2.15 & 0 \\ 0 & 2.15 \end{bmatrix}$	$(2.15 \times 2.15) R0^\circ$
$z\text{-TiO}_x$	$\begin{bmatrix} 2.5 & 0 \\ 1.8 & 3.6 \end{bmatrix}$	
$z'\text{-TiO}_x$	$\begin{bmatrix} 6 & 0 \\ 3 & 6 \end{bmatrix}$	$(6 \times 3\sqrt{3}) R0^\circ$
$rect\text{-TiO}_2$	$\begin{bmatrix} 1.16 & 0.18 \\ 0.58 & 1.56 \end{bmatrix}$	$(3.8 \times 3.0) R8.3^\circ$
$w\text{-TiO}_x$	$\begin{bmatrix} 7 & 1 \\ -1 & 6 \end{bmatrix}$	$(\sqrt{43} \times \sqrt{43}) R7.6^\circ$
$w'\text{-TiO}_x$	$\begin{bmatrix} 8 & 3 \\ 5 & 8 \end{bmatrix}$	$(7 \times 7) R21.8^\circ$

Tabelle 5: Bezeichnungen und Oberflächenstrukturen der  $\text{TiO}_x$ -Filme

Die Bezeichnungen der verschiedenen  $\text{TiO}_x$ -Phasen (und damit auch der Filme) ergeben sich aus der Struktur und der chemischen Zusammensetzung der Oberflächen-Einheitszellen. Die Abkürzung “ $k$ ” kommt von Kagomé-Gitter<sup>26</sup>, “ $z$ ” von “zick-zack”, “ $w$ ” von wagon-wheel<sup>27</sup> und “ $rect$ ” steht für eine rechteckige Einheitszelle.

Alle  $\text{TiO}_x$ -Phasen mit Ausnahme des  $rect\text{-TiO}_2$ -Films mit Bedeckungen von  $0.4 \leq \Theta \leq 1.2$  MLE weisen zwei Komponenten der  $\text{Ti}2p_{3/2}$ -Peaks auf. Die Komponente bei der Bindungsenergie  $E_B=458.7$  eV ordnet man dem Titan-Oxidationszustand  $\text{Ti}^{4+}$  zu, und die Komponente bei der Bindungsenergie  $E_B=456.4$  eV ordnet man dem Titan-Oxidationszustand  $\text{Ti}^{3+}$  zu; in Übereinstimmung mit den  $\text{TiO}_x$ -Filmen auf Pt(100) von MATSUMOTO *et al.* [8]. Der O 1s-Peak liegt bei allen  $\text{TiO}_x$ -Phasen bei  $E_B=531$  eV. Alle Spektren wurden an dem Pt 4f<sub>7/2</sub>-Peak (siehe Abbildung 32) kalibriert und bzgl. der Intensität normiert [7, 66, 67].

<sup>26</sup>Das japanische Wort “kagome” kommt von Bambuskorb (kago) Web-Muster (me). Dieses Muster wird aufgebaut durch verflochtene Dreiecke, wobei jeder Gitterpunkt vier nächste Nachbarn hat

<sup>27</sup>*engl.* Wagenrad; in der Literatur wird auch das Synonym “pinwheel” (*engl.* Feuerrad, Windrad) benutzt.

Bei  $\text{TiO}_x$ -Filmen mit  $\Theta > 1.2$  MLE, verschiebt sich die  $\text{Ti } 2p_{3/2}$ -Komponente von  $\text{Ti}^{4+}$  zu einem Wert von  $E_B=458.7$  eV, welche mit der Bindungsenergie von stöchiometrischem “bulk”- $\text{TiO}_2$  übereinstimmt. Ab  $\Theta > 1.2$  MLE wachsen epitaktische  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel auf dem  $\text{TiO}_x$ -Film auf (siehe Kapitel 5.6) [68]. Dies wurde mit LEED, STM, XPS und XPD<sup>28</sup> nachgewiesen. Daher ist auch verständlich, warum sich die  $\text{Ti } 2p_{3/2}$ -Komponente von  $\text{Ti}^{4+}$  zur Bindungsenergie von “Bulk”- $\text{TiO}_2$  verschiebt.

Im Folgenden wird versucht, für die einzelnen  $\text{TiO}_x$ -Phasen ein Kugelmodell zu entwickeln, um die experimentellen Ergebnisse zu erklären. Dabei wird das Konzept der dichten Packung verwendet, das in der Festkörperchemie oft zum Aufbau von Kristallgittern genutzt wird. Bei den ultradünnen  $\text{TiO}_x$ -Filme hat man zwischen einer und zwei dichtgepackten Sauerstofflagen, bei denen die Oktaeder-Zwischengitterplätze variabel durch gleichmäßig verteilte Titanionen besetzt werden. Man betrachtet nur Wechselwirkungen der Ionen untereinander, da die Bindung von Titan und Sauerstoff hauptsächlich ionisch und nur zu einem geringen Teil kovalent ist. Man erhält so ein vollständig ionisches Kugelmodell, bei dem auch Wechselwirkungen mit dem Substrat, sowie Ladungstransfer-Reaktionen vernachlässigt werden. Es wird versucht, ein ladungsneutrales Modell zu entwickeln, dessen Gesamtstöchiometrie der vom XPS bestimmten Stöchiometrie entspricht. Außerdem muss die Einheitszelle und Struktur mit den vom STM und LEED beobachteten Ergebnissen übereinstimmen.

### 5.3 Bedeckungsgrad $\Theta=0.4$ MLE

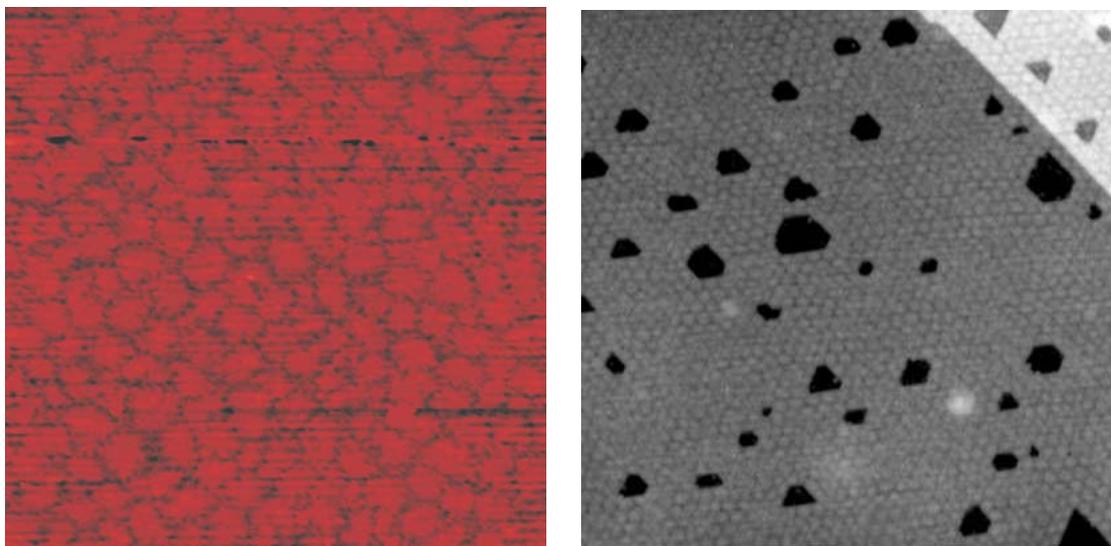
Bei einer Bedeckung von  $\Theta=0.4$  MLE findet man nur eine  $\text{TiO}_x$ -Phase, die in dieser Arbeit mit “ $k\text{-TiO}_x$ ” bezeichnet wird.

#### 5.3.1 $k\text{-TiO}_x$

Dieser  $k\text{-TiO}_x$ -Film entsteht durch reaktives Verdampfen von 0.4 MLE Titan bei Raumtemperatur in einer Sauerstoffatmosphäre von  $p_{\text{O}_2}=1 \cdot 10^{-6}$  mbar, gefolgt von einer thermischen Behandlung bei  $T=823$  K in  $p_{\text{O}_2}=1 \cdot 10^{-7}$  mbar für 3 min. Die Abbildung 50(a) zeigt ein STM-Bild der  $k\text{-TiO}_x$ -Phase, aufgenommen bei negativer Probenspannung. Hier wird aus besetzten Zuständen getunnelt. Auffallend ist die Moiré-artige Struktur<sup>29</sup>.  $k\text{-TiO}_x$  benetzt die komplette Oberfläche, wenn man von einigen kleinen Stellen absieht, die im STM schwarz erscheinen.

<sup>28</sup>XPD = engl. X-ray Photoelectron Diffraction, Röntgen-Photoelektronenbeugung

<sup>29</sup>Der Moiré-Effekt (franz. moiré = moirieren) macht sich bei der Überlagerung von Rastern und Linien durch die Entstehung neuer Raster und Linien bemerkbar. Überlagert man zwei periodische Gitter, so kann aufgrund des Moiré-Effekts ein neues periodisches Gitter entstehen mit einer anderen Periodizität als die Ausgangsgitter.



(a) STM-Bild bei  $U_T=1V$ ,  $I_T=0.6nA$ ,  $320\text{\AA}\times 320\text{\AA}$

(b) STM-Bild eines einmonolagigen  $TiO_x$ -Films auf  $Ru(0001)$  aufgenommen mit  $U_T=1.4V$ ,  $I_T=0.178nA$ ,  $1000\text{\AA}\times 1000\text{\AA}$  (aus [69])

Abbildung 50: STM-Bilder der  $k$ - $TiO_x$ -Phase auf  $Pt(111)$  und eines einmonolagigen  $TiO_x$ -Films auf  $Ru(0001)$

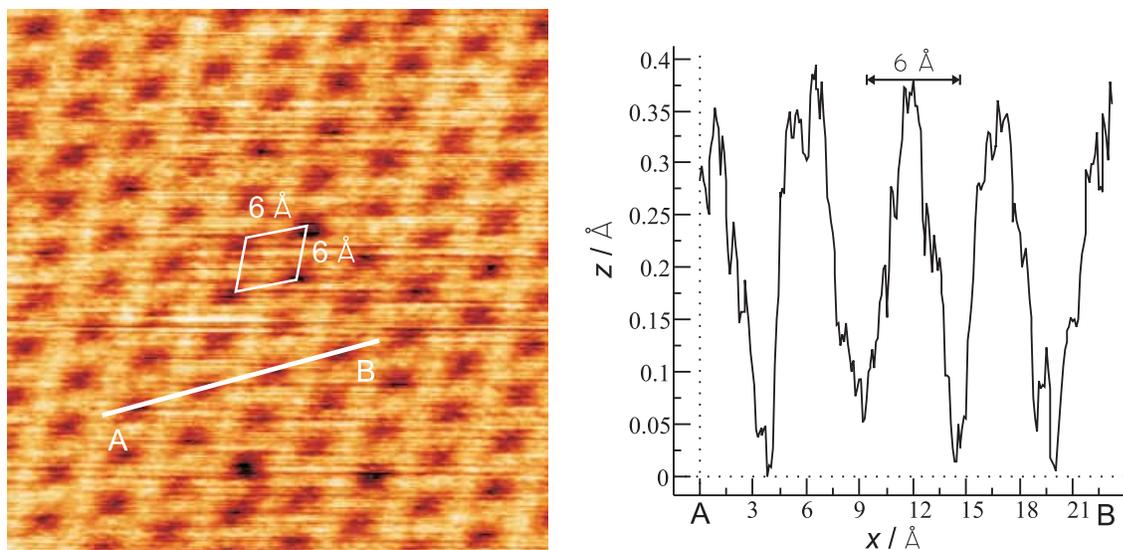
Aufschlussreich ist der Vergleich mit dem System  $TiO_x/Ru(0001)$ <sup>30</sup>, ebenfalls ein hexagonales Substrat ( $d=2.695\text{\AA}$ ). MANNIG *et al.* finden einen einmonolagigen geordneten  $TiO_x$ -Film durch “Flaschen” ( $T=1000$  K, 1 sec) in  $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-7}$  mbar [69]. In Abbildung 50(b) ist ein STM-Bild dieser Phase von MANNIG *et al.* zu sehen.

Deutlich ist in dem STM-Bild in Abbildung 50(a) ein Moiré-Muster erkennbar, das Abbildung 50(b) stark ähnelt.

MANNIG *et al.* schlägt für den einmonolagigen geordneten  $TiO_x$ -Film auf  $Ru(0001)$  einen Aufbau aus  $TiO_6$ -Oktaedern vor [69]. Damit würde die Struktur aus zwei Sauerstofflagen in der dichtest gepackten Anordnung bestehen; in ihr besetzen Titanionen oktaedrisch die Zwischengitterplätze.

Bei einer höheren Auflösung (siehe Abbildung 51(a)) kann man ein Kagomé-Gitter mit einer Gitterkonstanten von  $6\text{\AA}$  erkennen, das zu den dichtest gepackten Richtungen auf der  $Pt(111)$ -Oberfläche, d.h. den  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ - und  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ -Richtungen des Platin-Substrats (vgl. Abbildung 45), ausgerichtet ist.

<sup>30</sup>Millersche Indizes werden als Zahlentriplett  $(hkl)$  geschrieben. Im hexagonalen Kristallsystem wird häufig die Schreibweise  $(hkil)$  bevorzugt, wobei  $i=-(h+k)$  ist.



(a)  $U_T=1\text{V}$ ,  $I_T=0.6\text{nA}$ ,  $42\text{Å}\times 42\text{Å}$ ; eingezeichnet ist auch die Elementarzelle des Kagomé-Gitters

(b) Linienprofil durch Abbildung 51(a) entlang AB

Abbildung 51: STM-Bild der  $k\text{-TiO}_x$ -Phase

Mittels XPS stellt man mit dem in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Verfahren eine Stöchiometrie von  $x = 1.5 \pm 0.1$  fest. Im LEED-Bild in Abbildung 52 sieht man ein  $(2.15 \times 2.15)$ -Gitter, das zu der dichtest gepackten Richtung auf der Pt(111)-Oberfläche ausgerichtet ist. Die Überstruktur entspricht einer hexagonalen Zelle mit 6 Å.

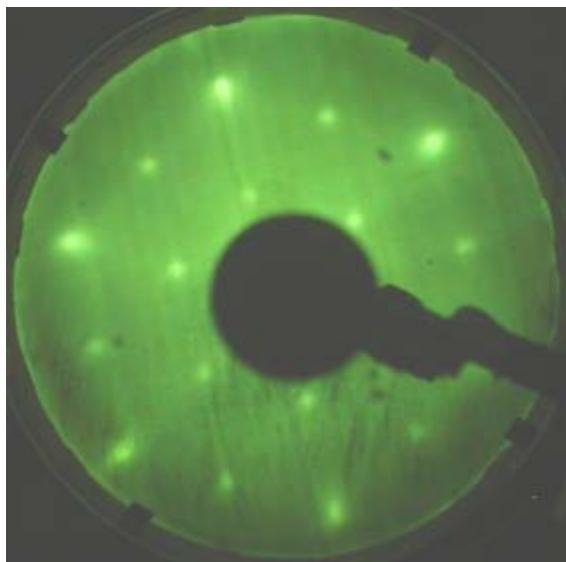


Abbildung 52: LEED-Bild der  $k\text{-TiO}_x$ -Phase bei einer Energie von  $E=58.1\text{ eV}$ . Neben den hexagonalen Spots des Pt(111)-Substrats sind die Spots des Films zu sehen.

In Abbildung 53 ist eine Simulation dieses LEED-Beugungsbildes zu sehen.

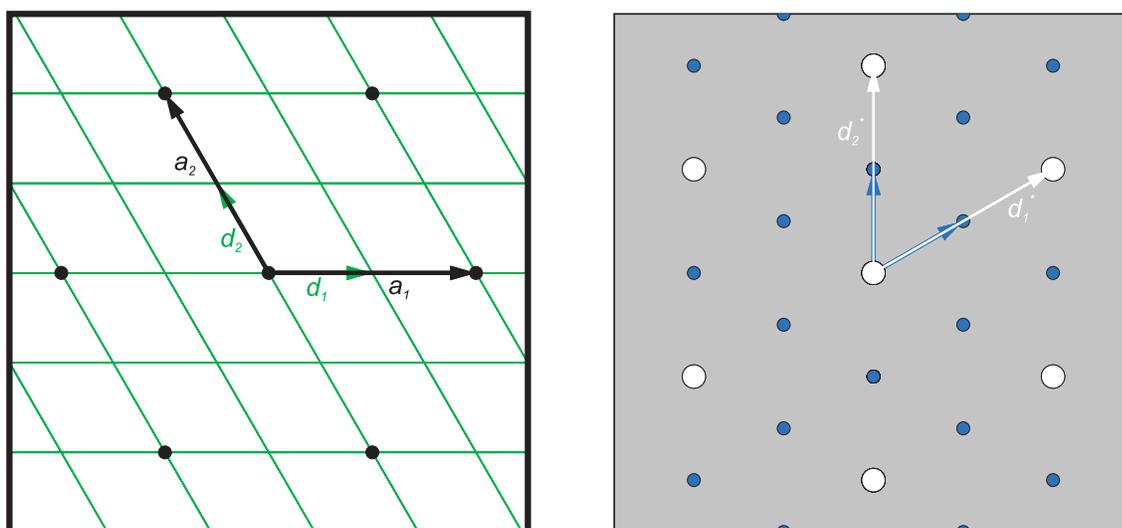


Abbildung 53: LEED-Simulation der  $k$ -TiO<sub>x</sub>-Phase. Auf der linken Seite ist das reale Gitter des Platinsubstrats und der (2.15×2.15)-Überstruktur zu sehen. Auf der rechten Seite ist der entsprechende reziproke Raum des linken realen Gitters zu sehen. Die weißen Spots ergeben sich durch das Platingitter und die blauen Spots durch die (2.15×2.15)-Überstruktur des Films. Das LEED-Bild wurde mit LEEDpat2 simuliert [56].

Unter allen beobachteten TiO<sub>x</sub>-Phasen mit Bedeckungsgraden zwischen 0.4 und 1.2 MLE ist die  $k$ -TiO<sub>x</sub> die einzige Phase, die bei Raumtemperatur im UHV nur eine begrenzte Lebensdauer hat. Nach einigen Stunden im UHV kann man von der ehemals reinen  $k$ -TiO<sub>x</sub>-Phase das LEED-Muster von der  $z$ -TiO<sub>x</sub>-Phase (vgl. 5.4.1) erkennen. Im STM sieht man dann Bereiche, die nicht vom TiO<sub>x</sub>-Film benetzt sind. Außerdem findet man ungeordnete Inseln mit der  $z$ -TiO<sub>x</sub>-Phase.

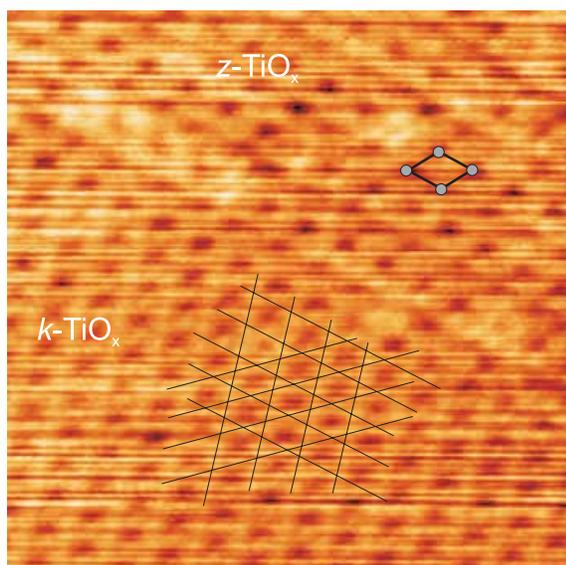


Abbildung 54: STM-Bild der  $k$ -TiO<sub>x</sub>- neben der  $z$ -TiO<sub>x</sub>-Phase ( $U_T=1$ V,  $I_T=0.6$ nA,  $110\text{\AA}\times 110\text{\AA}$ ).

Wenn man den  $k$ -TiO<sub>x</sub>-Film für vier Minuten bei  $T=873$  K im UHV heizt, wandelt sich der  $k$ -TiO<sub>x</sub>-Film in einen  $z'$ -TiO<sub>x</sub>-Film (vgl. Kapitel 5.4.2) um. Dies wurde mit XPS, STM und LEED geprüft.

Im ISS-Spektrum in Abbildung 55 erkennt man, dass der Sauerstoffpeak wesentlich stärker ist als der Titanpeak. Das deutet darauf hin, dass der Oxidfilm Sauerstoff-terminiert ist. Der noch stärkere Kohlenstoffpeak ist dadurch zu erklären, dass durch diesen Film noch nicht die komplette Oberfläche benetzt ist und dass bei der abschließenden thermischen Behandlung bei  $T=823$  K Kohlenstoff als natürliche Platin-Verunreinigung an die Oberfläche segregiert. Dieser Kohlenstoffgehalt liegt unter der Detektionsschwelle vom XPS, d.h.  $\Theta < 1\%$ .

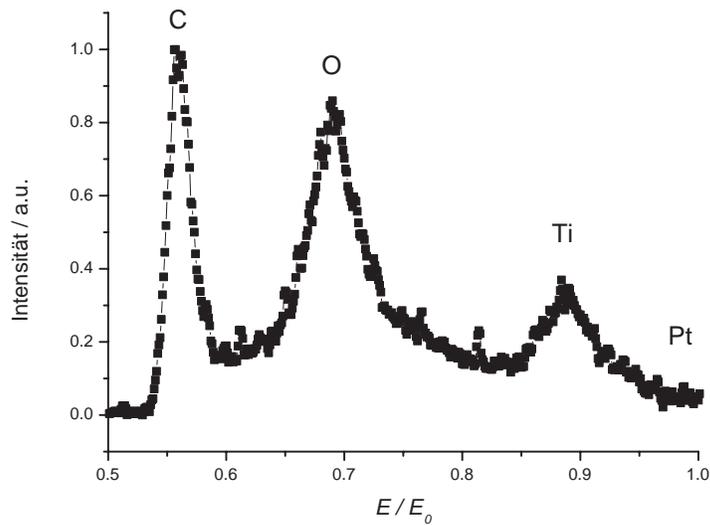


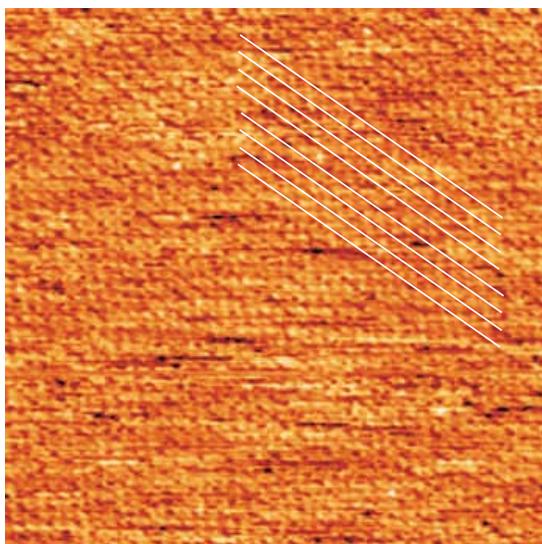
Abbildung 55: ISS-Spektrum der  $k$ -TiO<sub>x</sub>-Phase. Streuung von He<sup>+</sup>-Ionen mit einer Energie von 1000 eV.

## 5.4 Bedeckungsgrad $\Theta=0.8$ MLE

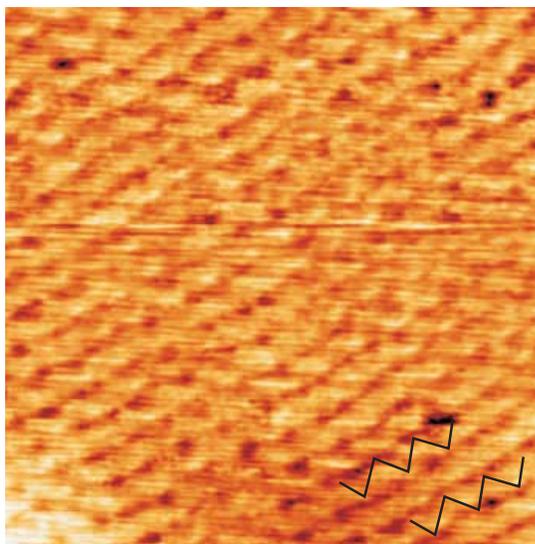
Bei einer Bedeckung von  $\Theta=0.8$  MLE findet man in Abhängigkeit der Heizbehandlung nach dem Aufdampfen auf den Platin-Kristall drei verschiedene  $\text{TiO}_x$ -Phasen:  $z$ - $\text{TiO}_x$ ,  $z'$ - $\text{TiO}_x$  und  $rect$ - $\text{TiO}_2$ .

### 5.4.1 $z$ - $\text{TiO}_x$

Die  $z$ - $\text{TiO}_x$ -Phase kann als homogener Film erzeugt werden, wenn man Titan mit einer Bedeckung von  $\Theta = 0.8$  MLE in Sauerstoffatmosphäre aufdampft, gefolgt von Heizen bei  $T=823$  K in  $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-7}$  mbar für vier Minuten. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die  $z'$ - $\text{TiO}_x$ -Phase in  $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar bei  $T=823$  K zu heizen. Die Abbildung 56 zeigt STM-Aufnahmen der Oberfläche.  $z$ - $\text{TiO}_x$  bildet einen zusammenhängenden flachen Film, der die komplette Pt(111)-Oberfläche benetzt. Abbildung 56(a) zeigt gerade dunkle Reihen im Abstand von  $8.6 \pm 0.2 \text{ \AA}$  mit einem "Zick-Zack"-Muster. Diese dunklen Reihen sind mit beiden Bias-Polaritäten zu beobachten. Das deutet darauf hin, dass es sich um einen Topographieeffekt handelt. Eventuell handelt es sich um eine fehlende Atomreihe ("missing-row").



(a)  $U_T = -1.73 \text{ V}$ ,  $I_T = 0.5 \text{ nA}$ ,  $260 \text{ \AA} \times 260 \text{ \AA}$



(b)  $U_T = +1.44 \text{ V}$ ,  $I_T = 0.5 \text{ nA}$ ,  $107 \text{ \AA} \times 107 \text{ \AA}$

Abbildung 56: STM-Bilder der  $z$ - $\text{TiO}_x$ -Phase

Der  $z$ - $\text{TiO}_x$ -Film zeigt ein komplexes scharfes LEED-Muster. Diese Muster sind in Abbildung 57 zu sehen.

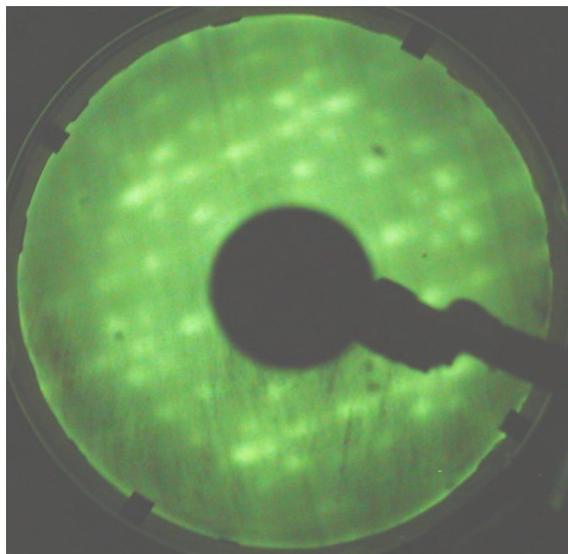


Abbildung 57: LEED-Bild der  $z$ -TiO $_x$ -Phase bei einer Energie von  $E=64.2$  eV. Neben den hexagonalen Spots des Pt(111)-Substrats sind die Spots des Films zu sehen.

Wie in Abbildung 58 durch eine Simulation gezeigt ist, kann man die LEED-Reflexe durch eine inkommensurable Überstruktur mit einer rechteckigen Einheitszelle von  $6.8 \times 8.6 \text{ \AA}^2$  beschreiben. Die Matrixnotation dieser Überstruktur lautet  $[(2.5, 0), (1.8, 3.6)]$ . Die LEED-Simulation zeigt drei verschiedene Domänen einer Überstruktur, bei der der kurze Gittervektor  $a_1$  zur Hauptrichtung der Pt(111)-Oberfläche ausgerichtet ist.

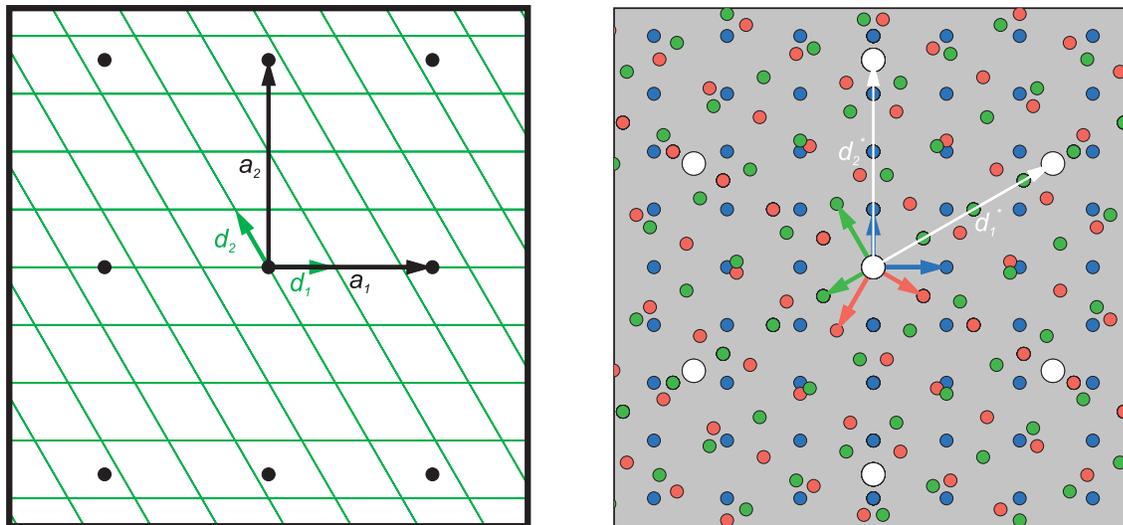


Abbildung 58: LEED-Simulation der  $z$ -TiO $_x$ -Phase. Auf der linken Seite ist das reale Gitter des Platinsubstrats und der  $6.8 \times 8.6 \text{ \AA}^2$ -Überstruktur zu sehen. Auf der rechten Seite ist der entsprechende reziproke Raum des linken realen Gitters zu sehen. Die weißen Spots ergeben sich durch das Platingitter. Die roten, blauen und grünen Spots ergeben sich durch die Überstruktur des Films. Das LEED-Bild wurde mit LEEDpat2 simuliert [56].

Die Abbildung 59 zeigt das Ti 2 $p$ -XPS-Spektrum von  $z$ -TiO $_x$ , das mit zwei Dubletts für

$\text{Ti}^{3+}$  und  $\text{Ti}^{4+}$  angefitzt wird. Der  $\text{Ti}2p$ -Peak setzt sich zu 39% aus  $\text{Ti}^{3+}$  und zu 61% aus  $\text{Ti}^{4+}$  zusammen. Die Spinbahnaufspaltung hat einen Wert von 5.7 eV und die chemische Verschiebung zwischen den Dubletts ist  $\Delta E = 2.3$  eV. Die  $\text{Ti}^{4+}$ -Konzentration kommt von den  $\text{TiO}_x$ -Nanopartikeln und  $\text{Ti}^{3+}$  von dem  $z$ - $\text{TiO}_x$ -Film. Mittels XPS stellt man mit dem in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Verfahren eine Stöchiometrie von  $x = 1.3 \pm 0.2$  fest.

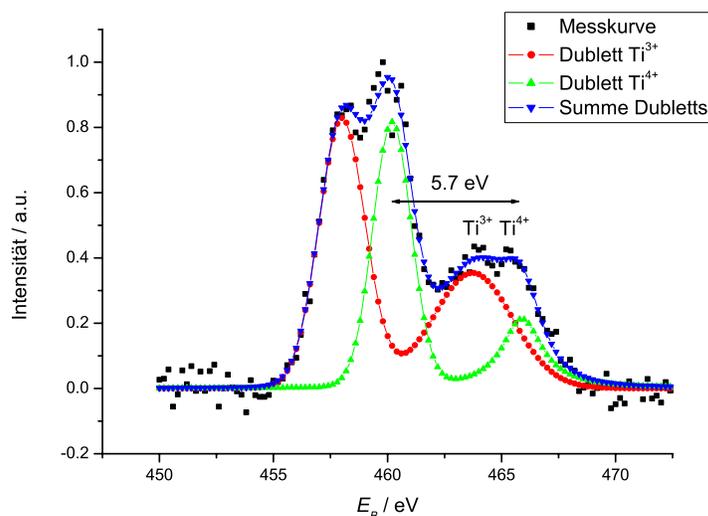


Abbildung 59: XPS-Ti  $2p$ -Spektrum von  $z$ - $\text{TiO}_x$  (Anregung mit  $\text{Mg K}\alpha$ )

Im ISS-Spektrum in Abbildung 60 kann man erkennen, dass der Sauerstoffpeak wesentlich stärker ist als der Titanpeak. Das deutet darauf hin, dass der Oxidfilm Sauerstoffterminiert ist. Diese Sauerstoff-Terminierung wurde auch schon von SEDONA *et al.* durch XPD-Messungen gezeigt. Der fehlende Kohlenstoff- und Platinpeak sind dadurch zu erklären, dass durch diesen Film die komplette Oberfläche benetzt ist. Dieser Film wird in der abschließenden thermischen Behandlung genauso wie der  $k$ - $\text{TiO}_x$ -Film bei  $T=823$  K geheizt und bei diesem Film segregiert Kohlenstoff an die Oberfläche.

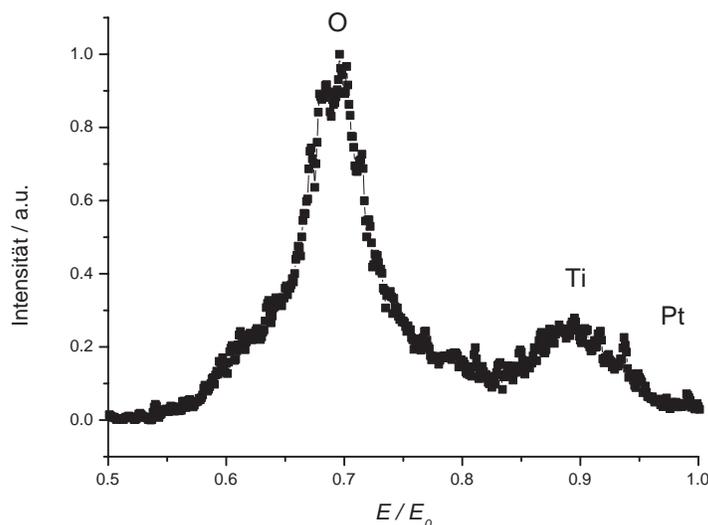


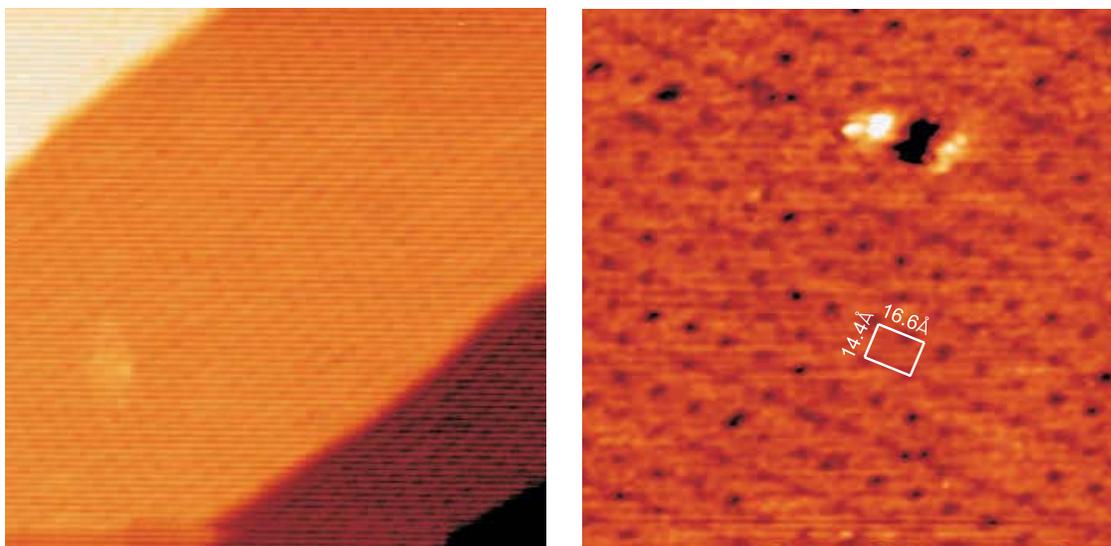
Abbildung 60: ISS-Spektrum der  $z$ - $\text{TiO}_x$ -Phase. Streuung von  $\text{He}^+$ -Ionen mit einer Energie von 1000 eV.

Der  $z$ -TiO<sub>x</sub>-Film hat starke Ähnlichkeit mit einem Vanadiumoxid-Film aus der Literatur. Ultradünne Vanadiumoxid-Filme auf Pd(111) zeigen Strukturen mit einer rechteckigen Einheitszelle der Grösse  $6.8 \times 8.7 \text{ \AA}^2$  [11]. Für VO<sub>x</sub> wird sie bei einer Bedeckung von 0.5 Monolagen auf einzelnen Inseln mit einer Höhe von 1.8-3.0 Å beobachtet. Hochauflösende STM-Bilder zeigen ebenfalls eine Struktur mit einem Zick-Zack-Muster.

#### 5.4.2 $z'$ -TiO<sub>x</sub>

Die  $z'$ -TiO<sub>x</sub>-Phase erhält man durch verschiedene Präparationsmethoden. Die einfachste Methode besteht darin, Titan mit einem Bedeckungsgrad von  $\Theta = 0.8 \text{ MLE}$  in  $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$  aufzudampfen und den Film danach bei  $T=673 \text{ K}$  im UHV für 4 min zu heizen. Die zweite Möglichkeit besteht darin, einen  $z$ -TiO<sub>x</sub>-Film bei  $T=673 \text{ K}$  für 4 min im UHV zu heizen. Außerdem kann sie auch aus  $k$ -TiO<sub>x</sub> entstehen, indem Agglomeration einsetzt und  $k$ -TiO<sub>x</sub> zu  $z'$ -TiO<sub>x</sub> “zusammenläuft”. Da  $z'$ -TiO<sub>x</sub> für eine komplette Bedeckung wahrscheinlich mehr Titanionen als  $k$ -TiO<sub>x</sub> benötigt, ist dann aber nicht die ganze Substrat-Oberfläche mit einem  $z'$ -TiO<sub>x</sub>-Film bedeckt.

Wie man in dem STM-Bild in Abbildung 61(a) sieht, kann die  $z'$ -TiO<sub>x</sub>-Phase bei entsprechender Präparation einen geschlossenen Film auf der Pt(111)-Oberfläche bilden.



(a)  $U_T=1\text{V}$ ,  $I_T=0.62\text{nA}$ ,  $480\text{\AA} \times 480\text{\AA}$

(b)  $U_T=1.3\text{V}$ ,  $I_T=0.26\text{nA}$ ,  $220\text{\AA} \times 220\text{\AA}$

Abbildung 61: STM-Bilder und Linienprofile des  $z'$ -TiO<sub>x</sub>-Films.

Es wurde in Abbildung 61(a) und 61(b) mit einer positiven Spannung getunnelt, so dass man die leeren Zustände der Probe “sieht”. Auf dem Film verlaufen parallele Reihen mit einem Abstand von  $14.4 \pm 0.2 \text{ \AA}$  (siehe Abbildung 61(b)). Diese dunklen Reihen sind mit beiden Bias-Polaritäten zu beobachten. Das deutet darauf hin, dass es sich um einen Topographieeffekt handelt. Eventuell handelt es sich um eine fehlende Atomreihe (“missing row”). Außerdem erkennt man genauso wie bei der  $z$ -TiO<sub>x</sub>-Phase in den parallelen Reihen eine Zick-Zack-Struktur.

Das LEED-Beugungsbild der  $z'$ -TiO<sub>x</sub> ist in Abbildung 62 dargestellt. Es kann durch eine kommensurable hexagonale [(6, 0), (3, 6)]-Überstruktur, in Wood-Notation ( $6 \times 3\sqrt{3}$ ) mit einer Oberflächen-Einheitszelle von  $16.6 \times 14.4 \text{ \AA}^2$  erklärt werden.

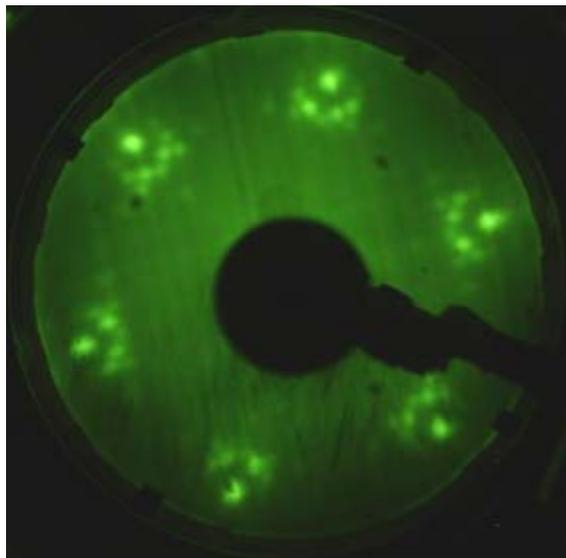


Abbildung 62: LEED-Bild der  $z'$ -TiO<sub>x</sub>-Phase bei einer Energie von  $E=49.5 \text{ eV}$ . Neben den hexagonalen Spots des Pt(111)-Substrats sind die Spots des Films zu sehen.

Die Simulation des LEED-Bildes ist in Abbildung 63 dargestellt. Das LEED-Bild wird erzeugt durch ein rechteckiges Gitter mit den Gittervektoren  $a_1^* = 2\pi/16.6 \text{ \AA}$  und  $a_2^* = 2\pi/14.4 \text{ \AA}$ , das noch um  $60^\circ$  und  $120^\circ$  gedreht wird.

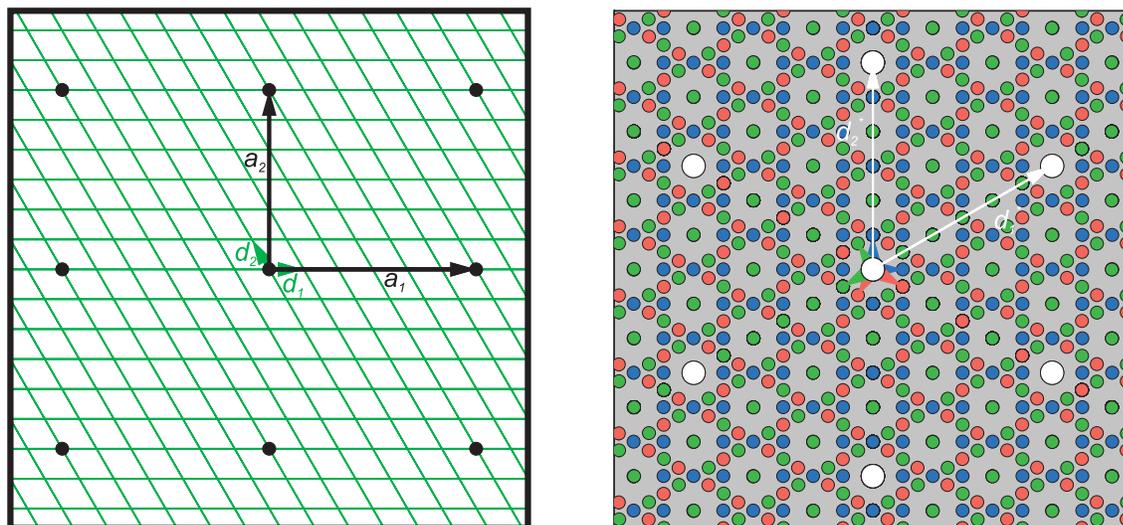


Abbildung 63: LEED-Simulation der  $z'$ -TiO<sub>x</sub>-Phase. Auf der linken Seite ist das reale Gitter des Platinsubstrats und der  $16.6 \times 14.4 \text{ \AA}^2$ -Überstruktur zu sehen. Auf der rechten Seite ist der entsprechende reziproke Raum des linken realen Gitters zu sehen. Die weißen Spots ergeben sich durch das Platinsgitter. Die roten, blauen und grünen Spots ergeben sich durch die Überstruktur des Films. Das LEED-Bild wurde mit LEEDpat2 simuliert [56].

Mittels XPS stellt man mit dem in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Verfahren eine Stöchiometrie von  $x = 1.3 \pm 0.2$  fest.

Im ISS-Spektrum in Abbildung 64 kann man erkennen, dass der Sauerstoffpeak wesentlich stärker ist als der Titanpeak. Das deutet darauf hin, dass der Oxidfilm Sauerstoffterminiert ist. Es ist ein schwacher Kohlenstoffpeak zu sehen. Dieser Peak ist eventuell dadurch zu erklären, dass durch diesen Film nicht die komplette Oberfläche benetzt ist oder es kleine freie Stellen auf der Platin-Oberfläche gibt. Außerdem wird dieser Film in der abschließenden thermischen Behandlung auch nicht so heiß geheizt  $T=673$  K wie der  $k$ -TiO<sub>x</sub>- oder  $z$ -TiO<sub>x</sub>-Film und daher ist auch nicht soviel Kohlenstoff an die Oberfläche segregiert.

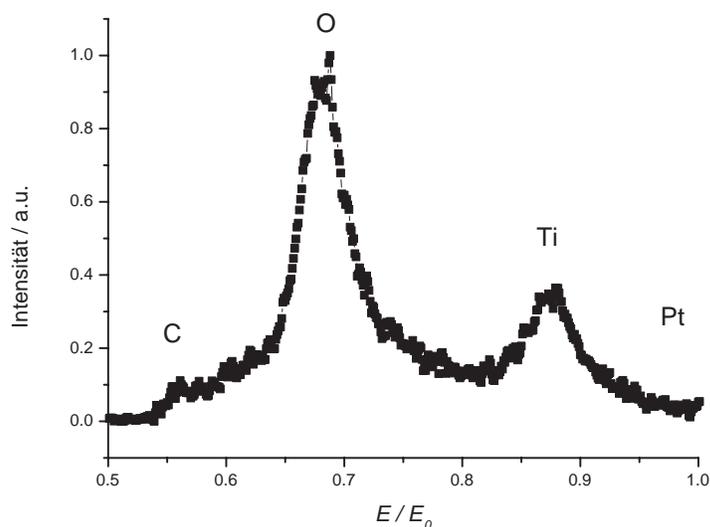


Abbildung 64: ISS-Spektrum der  $z'$ -TiO<sub>x</sub>-Phase. Streuung von He<sup>+</sup>-Ionen mit einer Energie von 1000 eV.

### 5.4.3 *rect*-TiO<sub>2</sub>

Den *rect*-TiO<sub>2</sub>-Film erhält man durch Verdampfen von  $\Theta=0.8$  MLE Titan in Sauerstoffatmosphäre, gefolgt von Heizen bei  $T=973$  K in  $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar für 10 min. Außerdem kann man den  $z$ -TiO<sub>x</sub>-Film durch eine thermische Behandlung für zehn Minuten bei  $T=973$  K in  $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar Sauerstoffatmosphäre in einen *rect*-TiO<sub>2</sub>-Film umwandeln. Abbildung 65 zeigt das XPS-Ti 2*p*-Spektrum von *rect*-TiO<sub>2</sub>. Das Spektrum wird am besten nur mit einem Dublett gefittet, da sich der Ti 2*p*-Peak zu 100% aus der Ti<sup>4+</sup>-Komponente zusammensetzt. Der *rect*-TiO<sub>2</sub>-Film enthält wie die eventuell vorhandenen TiO<sub>x</sub>-Nanopartikel ausschliesslich die Ti<sup>4+</sup>-Komponente. Mittels XPS stellt man mit dem in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Verfahren für den Film eine Stöchiometrie von  $x = 2 \pm 0.1$  fest.

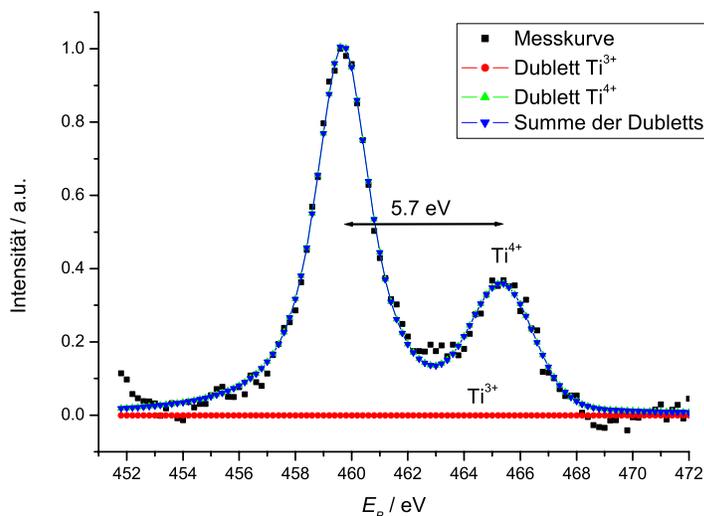
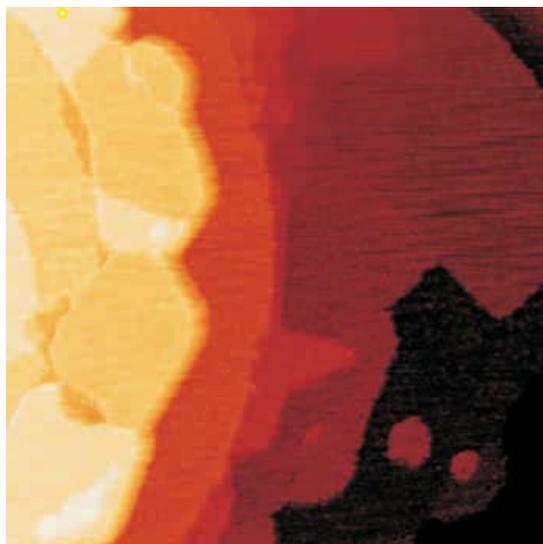
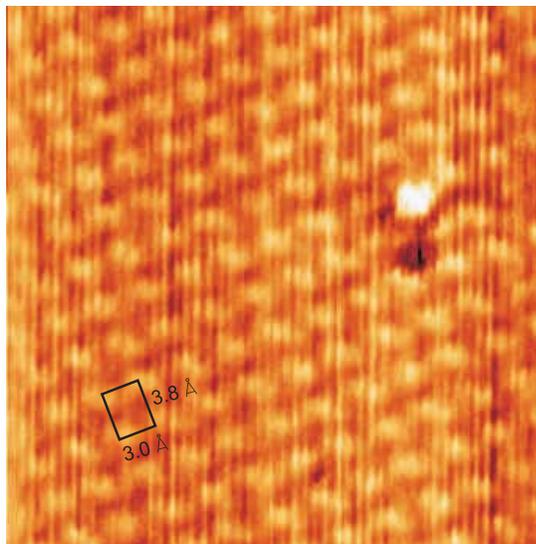


Abbildung 65: XPS-Ti  $2p$ -Spektrum der *rect*- $\text{TiO}_2$ -Phase (Anregung mit  $\text{Mg K}\alpha$ )

Die Abbildung 66(a) zeigt STM-Bilder von dem *rect*- $\text{TiO}_2$ -Film auf Pt(111). Der Film benetzt nicht die komplette Pt(111)-Oberfläche, sondern es bilden sich einzelne flache  $\text{TiO}_2$ -Inseln mit einer Größe von einigen  $100 \text{ \AA}$  auf dem Substrat. Es wird vermutet, dass man für den Aufbau des *rect*- $\text{TiO}_2$ -Films mehr Titan benötigt als für  $z$ - $\text{TiO}_x$  und  $z'$ - $\text{TiO}_x$ . Daher benetzt dieser *rect*- $\text{TiO}_2$ -Film nicht die komplette Oberfläche, wenn man  $0.8$  MLE Titan aufdampft.



(a)  $U_T=1.4\text{V}$ ,  $I_T=0.23\text{nA}$ ,  $1720\text{\AA}\times 1720\text{\AA}$



(b)  $U_T=1.4\text{V}$ ,  $I_T=0.23\text{nA}$ ,  $42\text{\AA}\times 42\text{\AA}$

Abbildung 66: STM-Bilder des *rect*- $\text{TiO}_2$ -Films

In Abbildung 66(b) ist eine  $\text{TiO}_2$ -Insel bei hoher Auflösung zu sehen. Auf der Oberfläche erkennt man eine rechteckige Oberflächenstruktur. Die rechteckige Elementarzelle mit der

Größe von  $3.8 \times 3.0 \text{ \AA}^2$  ist in Abbildung 66(b) eingezeichnet. Das STM-Bild ist mit vielen Störungen zu sehen, die eventuell davon herrühren, dass es sich bei der *rect*-TiO<sub>2</sub>-Phase um einen Halbleiter mit einem großen Bandabstand handelt.

Abbildung 67 zeigt das LEED-Beugungsbild der *rect*-TiO<sub>2</sub>-Phase. Das Beugungsbild kommt durch eine inkommensurable [(1.16, 0.18), (0.58, 1.56)]-Überstruktur zustande, entsprechend einer rechteckigen  $3.8 \pm 0.1 \times 3.0 \pm 0.1 \text{ \AA}^2$  Einheitszelle. Die Gittervektoren sind zu den dichtest-gepackten Atomreihen der Pt(111)-Oberfläche nicht ausgerichtet, sondern um den Winkel  $8.3^\circ$  gegen die Hauptrichtung des Pt(111)-Substrats gedreht. Wie man in der Simulation in Abbildung 68 sehen kann, ist die Diagonale der Oberflächeneinheitszelle nach der  $[10]_{\text{Pt}}$ -Richtung ausgerichtet. Der (11)-Spot der Überstruktur fällt mit dem (10)-Spot des Platinsubstrats zusammen.

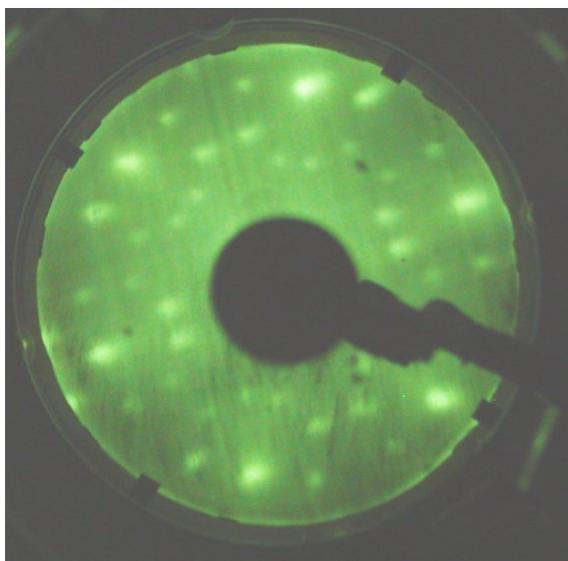


Abbildung 67: LEED-Bild der *rect*-TiO<sub>2</sub>-Phase bei einer Energie von  $E=58.7 \text{ eV}$ . Neben den hexagonalen Spots des Pt(111)-Substrats sind die Spots des Films zu sehen.

In Abbildung 68 ist das LEED-Bild simuliert. Das LEED-Bild wird erzeugt durch ein rechteckiges Gitter mit den Gittervektoren  $a_1^*=2\pi/3.8 \text{ \AA}$  und  $a_2^*=2\pi/3.0 \text{ \AA}$ , das um  $\pm 8.3^\circ$  gegen die Hauptrichtung von Pt(111) verdreht ist. Diese beiden Gitter müssen aufgrund der Symmetrie des Substrats noch zusätzlich um  $60^\circ$  und  $120^\circ$  gedreht werden.

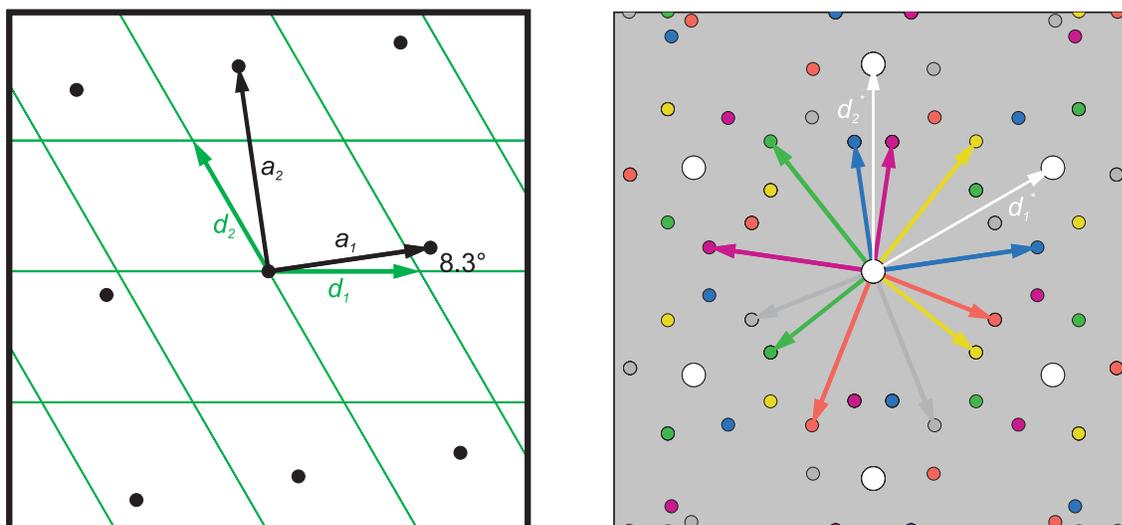


Abbildung 68: LEED-Simulation der *rect*-TiO<sub>2</sub>-Phase. Auf der linken Seite ist das reale Gitter des Platinsubstrats und der  $3.8 \times 3.0 \text{ \AA}^2$ -Überstruktur zu sehen. Auf der rechten Seite ist der entsprechende reziproke Raum des linken realen Gitters zu sehen. Die weißen Spots ergeben sich durch das Platingitter. Die roten, blauen, grünen, gelben, grauen und violetten Spots ergeben sich durch die Überstruktur des Films. Das LEED-Bild wurde mit LEEDpat2 simuliert [56].

Das LEED-Beugungsbild von *rect*-TiO<sub>2</sub> entspricht ziemlich genau der rechteckigen VO<sub>2</sub>-Phase, die von SURNEV *et al.* gefunden wurden [10, 11]. Diese wird bei einer nominalen Bedeckung von einer Monolage VO<sub>x</sub> auf Pd(111) gefunden und hat eine rechteckige Einheitszelle von  $3.8 \times 3.2 \text{ \AA}^2$ . Diese Zelle wird um den Winkel  $7.5^\circ$  gegenüber dem Pd-Substrat gedreht. Im Gegensatz zu der *rect*-TiO<sub>2</sub>-Phase koexistiert die rechteckige VO<sub>2</sub>-Phase mit anderen Vanadiumoxidphasen (hauptsächlich mit Oberflächen-V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase). KRESSE *et al.* schlagen ein Strukturmodell (siehe Abbildung 69) für die rechteckige VO<sub>2</sub>-Phase vor [70], das von der VO(110)-Oberfläche abgeleitet und durch DFT-Rechnungen bestätigt wurde. In ihrem Modell sind die Filme auf beiden Seiten mit Sauerstofflagen terminiert, und die Vanadiumatome sind in dem Modell oktaedrisch koordiniert. Aufgrund der Identität – abgesehen von der geringen Abweichung der Beträge der Gittervektoren und dem etwas anderen Winkel – der LEED-Ergebnisse ist dieses Modell auch geeignet, um daraus ein Modell für *rect*-TiO<sub>2</sub> abzuleiten. Außerdem zeigen die XPS-Daten, dass in *rect*-TiO<sub>2</sub> nahezu nur die Ti<sup>4+</sup>-Komponente vorkommt. Das stimmt auch mit dem Modell von KRESSE *et al.* [70] für *rect*-VO<sub>2</sub> überein.

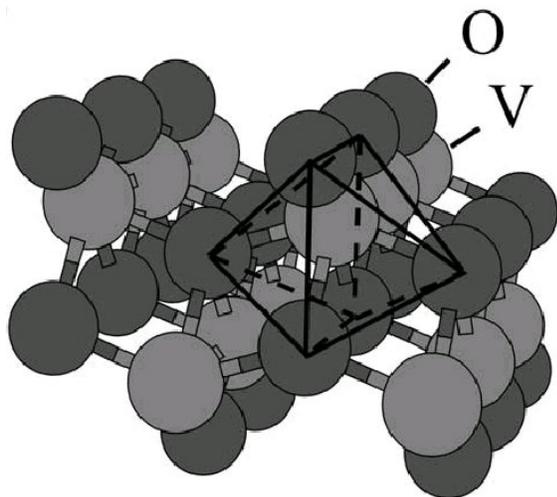


Abbildung 69: Strukturmodell der *rect*-VO<sub>2</sub>-Phase von KRESSE *et al.*. Für das Modell der *rect*-TiO<sub>2</sub>-Phase muss lediglich das Vanadium durch Titan, die Einheitszelle auf  $3.8 \times 3.0 \text{ \AA}^2$  und der Verdrehungswinkel gegen das Platinsubstrat auf  $8.3^\circ$  vergrößert werden (aus [70]).

Im ISS-Spektrum in Abbildung 70 kann man erkennen, dass der Sauerstoffpeak wesentlich stärker ist als der Titanpeak. Das Verhältnis von Sauerstoff zu Titan ist bei der *rect*-TiO<sub>2</sub>-Phase aber kleiner als bei allen anderen fünf Filmen.

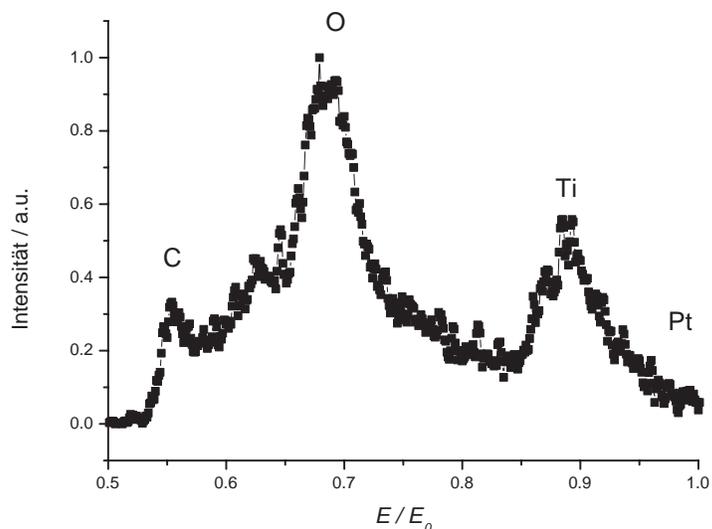


Abbildung 70: ISS-Spektrum der *rect*-TiO<sub>2</sub>-Phase. Streuung von He<sup>+</sup>-Ionen mit einer Energie von 1000 eV.

Eventuell ist die Sauerstoff-terminierte Oberfläche des Films so gebaut, dass die He<sup>+</sup>-Ionen unter einem Polarwinkel von  $\Psi = 25^\circ$  stärker das Titan sehen als in den übrigen fünf Filmen. Wiederum ist ein leichter Kohlenstoffpeak zu sehen, der durch die Kohlenstoff-Segregation an die Oberfläche beim Heizen bei  $T=973 \text{ K}$  zustande kommt.

## 5.5 Bedeckungsgrad $\Theta=1.2$ MLE

Bei einem Bedeckungsgrad von  $\Theta = 1.2$  MLE findet man zwei verschiedene Oberflächenphasen des  $\text{TiO}_x$  in Abhängigkeit der Heizbehandlung: Die  $w$ - $\text{TiO}_x$ - und die  $w'$ - $\text{TiO}_x$ -Phase.

### 5.5.1 $w$ - $\text{TiO}_x$

Die  $w$ - $\text{TiO}_x$ -Phase erhält man durch Verdampfen von Titan mit einer Bedeckung von  $\Theta = 1.2$  MLE in Sauerstoffatmosphäre von  $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar gefolgt von Heizen bei  $T=823$  K und  $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-7}$  mbar für 5 min. Das Verfahren ergibt im LEED das schon von BOFFA *et al.* [7] gefundene Beugungsmuster; es entspricht einem hexagonalen Koinzidenzgitter, in Matrixnotation  $[(7, 1), (-1, 6)]$  bzw. in Wood-Notation  $(\sqrt{43} \times \sqrt{43}) R7.6^\circ$ . Die Oberflächen-Einheitszelle hat eine Größe von  $18.2 \text{ \AA} \times 18.2 \text{ \AA}$ .

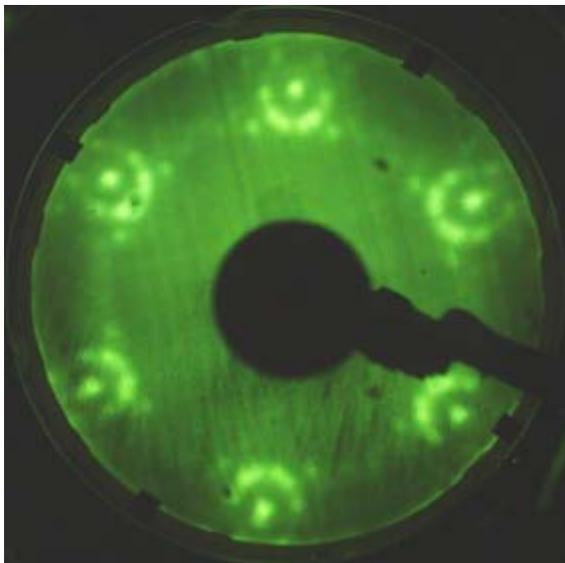


Abbildung 71: LEED-Bild der  $w$ - $\text{TiO}_x$ -Phase bei einer Energie von  $E=49.9$  eV. Neben den hexagonalen Spots des Pt(111)-Substrats sind die Spots des Films zu sehen.

Die Simulation des LEED-Bildes ist in Abbildung 72 dargestellt. Das LEED-Bild wird erzeugt durch ein hexagonales Gitter mit den Gittervektoren  $a_1^* = 2\pi/18.2 \text{ \AA}$  und  $a_2^* = 2\pi/18.2 \text{ \AA}$ , das noch um  $60^\circ$  und  $120^\circ$  gedreht wird. Neben den roten und blauen Spots des Films sind noch die weißen Spots des hexagonalen Gitters vom Pt(111) zu sehen.

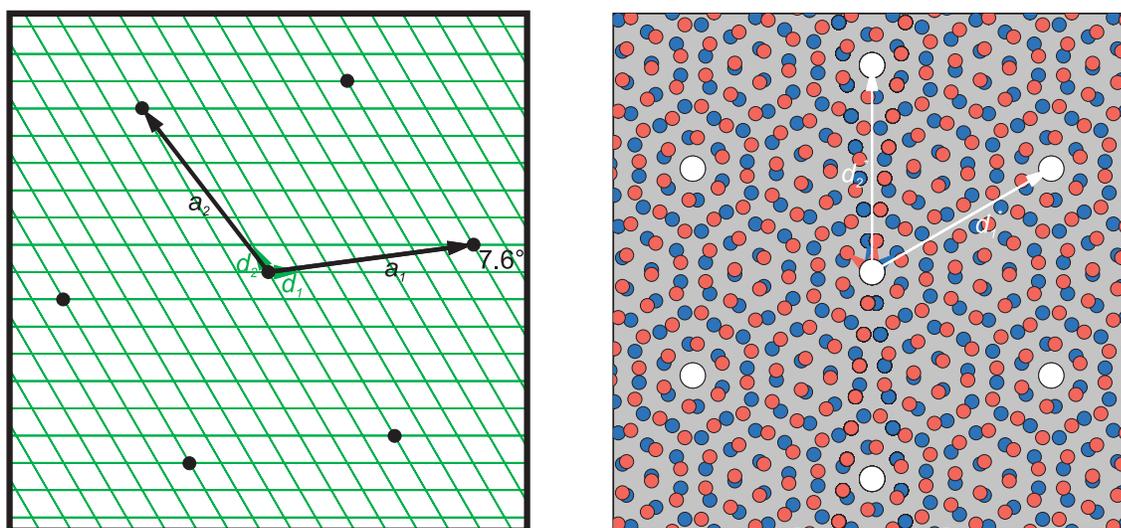
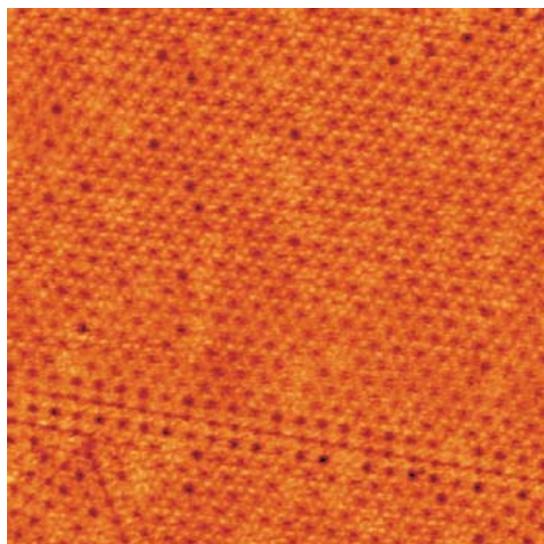
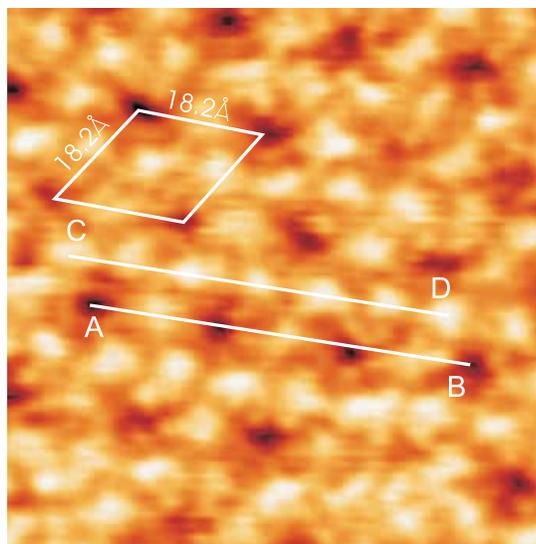
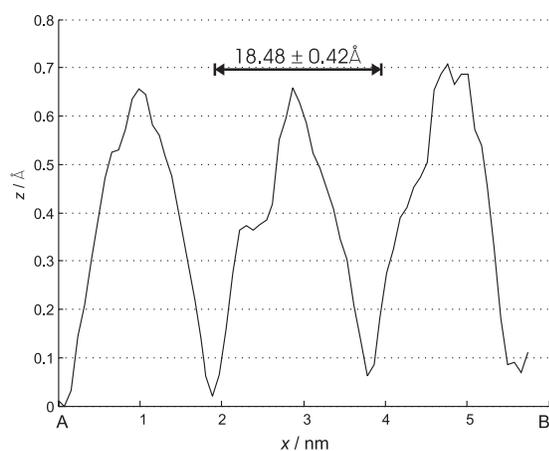
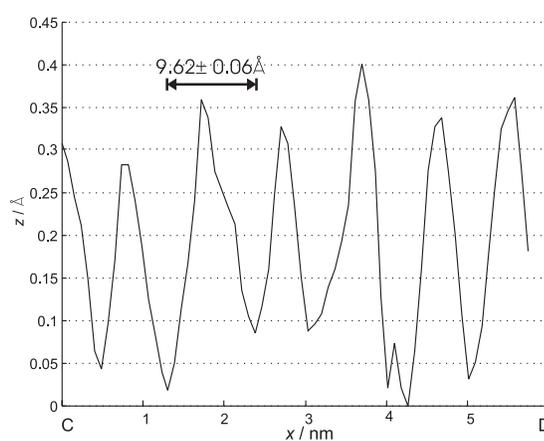


Abbildung 72: LEED-Simulation der  $w$ -TiO<sub>x</sub>-Phase. Auf der linken Seite ist das reale Gitter des Platinsubstrats und der  $18,2 \times 18,2 \text{ \AA}^2$ -Überstruktur zu sehen. Auf der rechten Seite ist der entsprechende reziproke Raum des linken realen Gitters zu sehen. Die weißen Spots ergeben sich durch das Platingitter. Die roten und blauen Spots ergeben sich durch die Überstruktur des Films. Das LEED-Bild wurde mit LEEDpat2 simuliert [56].

Im STM-Bild in Abbildung 73(a) sieht man einen flachen zusammenhängenden Film, der die komplette Oberfläche bedeckt. Das hochauflösende STM-Bild in Abbildung 73(b) zeigt ein hexagonales Netz von schwarzen Löchern mit einer Periodizität von  $18,48 \pm 0,42 \text{ \AA}$ . Die weißen Kreise in Abbildung 73(b) haben einen Abstand von  $9,62 \pm 0,06 \text{ \AA}$ .

(a)  $U_T=1\text{V}$ ,  $I_T=0.6\text{nA}$ ,  $448\text{Å}\times 448\text{Å}$ (b)  $U_T=1\text{V}$ ,  $I_T=0.6\text{nA}$ ,  $80\text{Å}\times 80\text{Å}$ 

(c) Schnitt durch Abbildung 73(b) von Punkt A nach B



(d) Schnitt durch Abbildung 73(b) von Punkt C nach D

Abbildung 73: STM-Bilder des  $w\text{-TiO}_x$ -Films

Alle in der Literatur bekannten hexagonalen Phasen auf Pd(111) und Pt(111) haben ebenfalls eine sogenannte “Pinwheel”-Überstruktur<sup>31</sup> [71, 70]. Diese Struktur ist dieser “wagon-wheel”-Überstruktur sehr ähnlich. In Abbildung 74 ist ein Kugelmodell der  $w\text{-TiO}_x$ -Phase zu sehen. Man sieht ein Moiré-ähnliches Koinzidenzgitter zwischen Pt(111) und dem  $\text{TiO}_x$ -Film. Zwei hexagonale Gitter vom Platinsubstrat und vom Film bilden das Koinzidenzgitter, das bzgl. des Platinsubstrats um  $7.6^\circ$  verdreht ist. Das Gitter des  $\text{TiO}_x$ -Films ist 18% größer als das Platin-Gitter und um  $1.4^\circ$  gegenüber dem Platin-Gitter verdreht. Das entspricht einem hexagonalen Gitter des Platinsubstrats mit einer Gitterkonstanten von  $2.77\text{Å}$  und einem hexagonalen Gitter des  $\text{TiO}_x$ -Films mit einer Gitterkonstanten von  $3.27\text{Å}$ .

<sup>31</sup>pinwheel engl. Feuerrad, Windrad

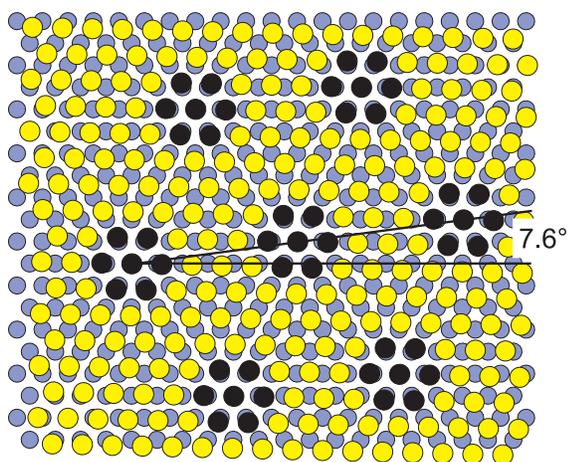


Abbildung 74: Kugelmodell der  $w$ - $\text{TiO}_x$ -Phase. Zwei hexagonale Gitter vom Platinsubstrat und vom Film bilden ein Moiré-ähnliches Koinzidenzgitter. Das Koinzidenzgitter ist bzgl. des Platinsubstrats um  $7.6^\circ$  verdreht.

In Abbildung 75 sieht man das XPS-Spektrum der  $w$ - $\text{TiO}_x$ -Phase. Der Ti  $2p$ -Peak besteht zu 36.34% aus  $\text{Ti}^{3+}$  und 64.65% aus  $\text{Ti}^{4+}$ , d.h. der Film ist mit vielen  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln bedeckt. Mit dem in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Verfahren stellt man eine Stöchiometrie von  $x = 1.1 \pm 0.2$  fest.

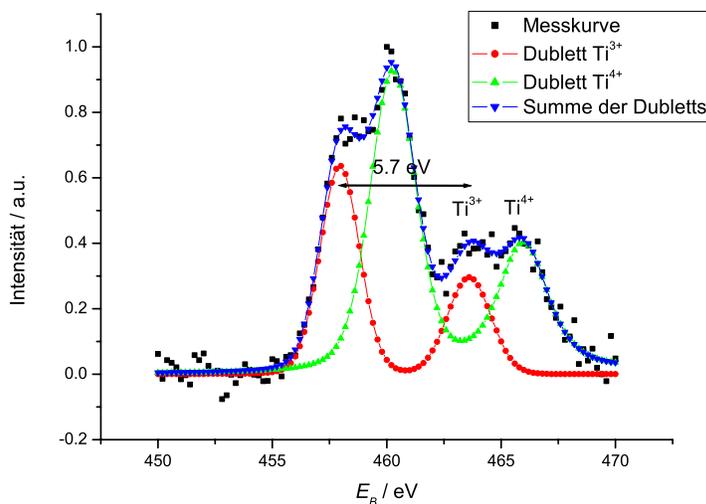


Abbildung 75: XPS-Ti  $2p$ -Spektrum der  $w$ - $\text{TiO}_x$ -Phase (Anregung mit  $\text{Mg K}\alpha$ )

In dem ISS-Spektrum in Abbildung 76 kann man erkennen, dass der Sauerstoffpeak wesentlich stärker ist als der Titanpeak. Das deutet darauf hin, dass der Oxidfilm Sauerstoffterminiert ist. Wiederum ist ein leichter Kohlenstoffpeak zu sehen, der durch die Kohlenstoff-Segregation an die Oberfläche beim Heizen bei  $T=823 \text{ K}$  zustande kommt.

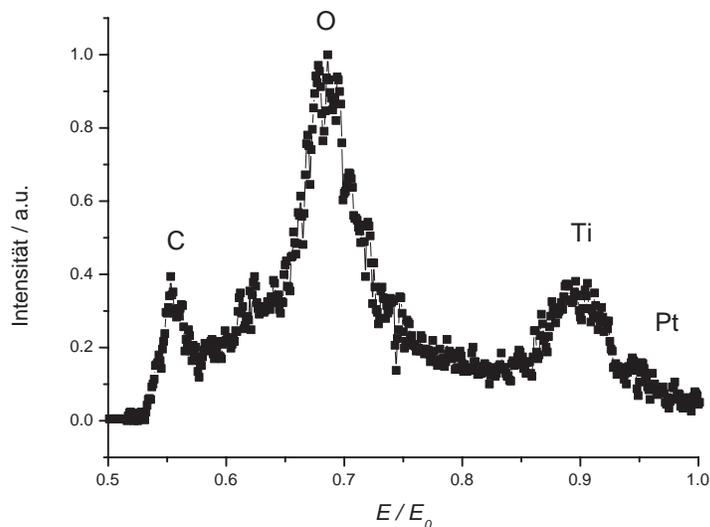


Abbildung 76: ISS-Spektrum der  $w$ - $\text{TiO}_x$ -Phase. Streuung von  $\text{He}^+$ -Ionen mit einer Energie von 1000 eV.

Abgesehen von der offensichtlichen Übereinstimmung der LEED-Daten mit den Ergebnissen von BOFFA *et al.*, wird dort die  $(\sqrt{43} \times \sqrt{43})$   $R7.6^\circ$ -Struktur bei Filmen mit einer Schichtdicke zwischen einer und fünf Monolagen gefunden. Hier wurde gezeigt, dass es diese Struktur nur bei einer Bedeckung von  $\Theta = 1.2$  MLE gibt. Ein weiterer Unterschied bezieht sich auf die XPS-Ergebnisse. BOFFA *et al.* geben eine Stöchiometrie von  $\text{TiO}_2$  an; hier wird  $\text{TiO}_{1.1 \pm 0.2}$  bestimmt. Erhöht man die Bedeckung noch weiter, so wachsen lediglich weitere  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel auf der  $(\sqrt{43} \times \sqrt{43})$   $R7.6^\circ$ -Phase auf (vgl. 5.6).

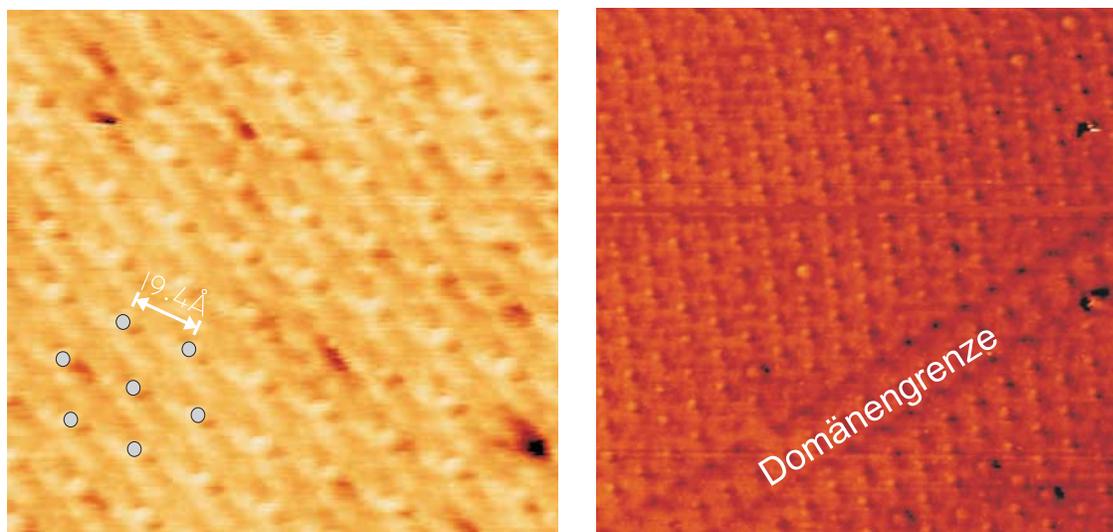
In einem Experiment wurde der Bedeckungsgrad ausgehend von  $w$ - $\text{TiO}_x$  schrittweise erhöht. Es wurde jeweils 0.4 MLE Titan zusätzlich aufgebracht und danach wurde der Film in  $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-7}$  mbar bei  $T=920$  K geheizt. Man sieht in den XPS-Ti  $2p$ -Spektren, dass sich ausgehend von  $w$ - $\text{TiO}_x$  bei Erhöhung der Bedeckung  $\text{TiO}_2$  ergibt. Das  $\text{Ti}^{3+} - 2p_{3/2}$ -Signal bei 456.2 eV geht bei einer Erhöhung des Bedeckungsgrades sehr schnell zurück, d.h. es entsteht nicht durch das jeweils neu aufgedampfte Titan, sondern es wird durch die  $\text{Ti}^{3+}$ -Komponente im Film mit der Bedeckung von  $\Theta=1.2$  MLE erzeugt. Nach dem Aufdampfen weiterer 2.8 MLE Titan auf eine  $w$ - $\text{TiO}_x$  bleibt im LEED weiterhin die  $(\sqrt{43} \times \sqrt{43})$   $R7.6^\circ$ -Struktur sichtbar. Lediglich der LEED-Hintergrund nimmt zu [68].

Daher ist es möglich, dass BOFFA *et al.* eine viel höhere Bedeckung eingestellt haben, die sich nur in der Zunahme der  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel auf der Oberfläche äußerte. Das LEED-Bild blieb abgesehen von dem erhöhten Hintergrund gleich und die Stöchiometrie stieg auf  $\text{TiO}_2$ .

### 5.5.2 $w'$ -TiO<sub>x</sub>

Ähnlich wie bei den kleineren Bedeckungen erhält man eine reduzierte Phase durch Heizen der  $w$ -TiO<sub>x</sub>-Phase im UHV bei  $T=723$  K für vier Minuten. Man kann den  $w'$ -TiO<sub>x</sub>-Film auch durch Verdampfen von Titan mit einem Bedeckungsgrad von  $\Theta = 1.2$  MLE gefolgt von Heizen unter den gleichen Bedingungen erhalten. Im LEED-Bild dieser Phase handelt es sich um eine kommensurable  $[(8, 3), (5, 8)]$ -Überstruktur oder in der Wood-Notation eine  $(7 \times 7) R21.8^\circ$ . Das entspricht einer hexagonalen Oberflächen-Einheitszelle mit der Periodizität von  $19.4\text{\AA}$ .

In Abbildung 77(a) wurde mit einer negativen Spannung getunnelt, daher sieht man in diesem Bild die besetzten Zustände der Probe. Man erkennt eine hexagonale Anordnung von "hellen Kugeln" im STM-Bild, die periodisch mit einem Abstand von  $19.4 \pm 0.1 \text{\AA}$  auf der Oberfläche verteilt sind. Die "hellen Kugeln" bilden eine Masche von der Symmetrie und der Periodizität wie das  $7 \times 7$ -Koinzidenzgitter. Dieses Koinzidenzgitter entsteht eventuell dadurch, dass die Sauerstoffionen "on-top"-Positionen auf Pt(111) einnehmen.

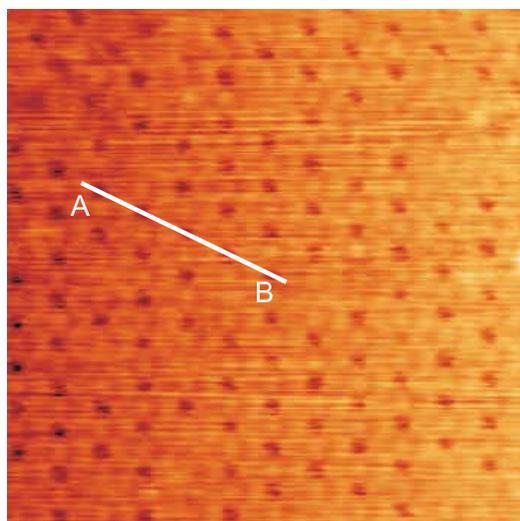
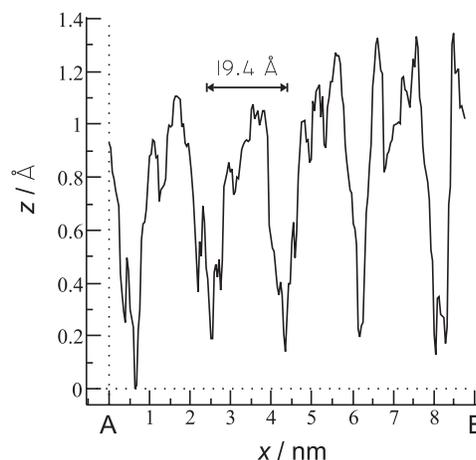


(a)  $U_T = -0.6\text{V}$ ,  $I_T = 0.37\text{nA}$ ,  $70\text{\AA} \times 70\text{\AA}$ .

(b)  $U_T = -0.6\text{V}$ ,  $I_T = 0.37\text{nA}$ ,  $120\text{\AA} \times 120\text{\AA}$ .

Abbildung 77: STM-Bilder und Linienprofile von  $w'$ -TiO<sub>x</sub>.

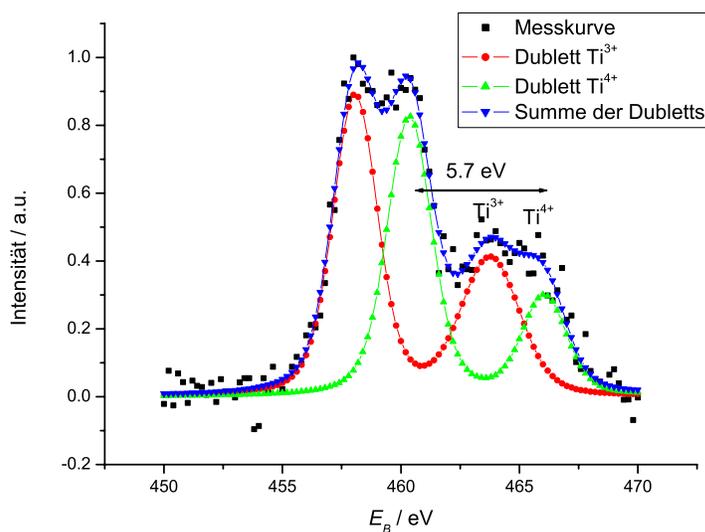
Aufgrund der Symmetrie des Platinsubstrats kann der  $w'$ -TiO<sub>x</sub>-Film mit verschiedenen Ausrichtungen aufwachsen. In Abbildung 77(b) sieht man zwei Domänen des  $w'$ -TiO<sub>x</sub>-Films, die durch eine Domänengrenze voneinander getrennt sind. In Abbildung 78 sieht man ein weiteres STM-Bild des  $w'$ -TiO<sub>x</sub>-Films bei einer höheren Tunnelspannung. Es werden hier ebenfalls die besetzten Zustände der Probe abgebildet.

(a)  $U_T=-1.53\text{V}$ ,  $I_T=0.13\text{nA}$ ,  $204\text{\AA}\times 204\text{\AA}$ 

(b) Linienprofil durch Abbildung 78(a) entlang AB

Abbildung 78: STM-Bild des  $w'$ - $\text{TiO}_x$ -Films

Abbildung 79 zeigt das XPS-Ti $2p$ -Spektrum der  $w'$ - $\text{TiO}_x$ -Phase. Der Ti $2p$ -Peak setzt sich zu 55.68% aus der  $\text{Ti}^{3+}$ - und zu 44.31% aus der  $\text{Ti}^{4+}$ -Komponente zusammen. Mit dem in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Verfahren stellt man eine Stöchiometrie von  $x = 1.1 \pm 0.1$  fest.

Abbildung 79: XPS-Ti  $2p$ -Spektrum der  $w'$ - $\text{TiO}_x$ -Phase (Anregung mit  $\text{Mg K}\alpha$ )

In Abbildung 80 ist ein Kugelmodell der  $w'$ - $\text{TiO}_x$ -Phase zu sehen. Man sieht ein Moiré-ähnliches Koinzidenzgitter zwischen Pt(111) und dem  $\text{TiO}_x$ -Film, das durch zwei hexagonale Gitter gebildet wird. Das hexagonale Gitter des  $\text{TiO}_x$ -Films ist dabei 16.6% größer, d.h. das hexagonale Gitter des Platinsubstrats hat eine Gitterkonstanten von  $2.77\text{\AA}$  und

das hexagonale Gitter des  $\text{TiO}_x$ -Films hat eine Gitterkonstante von  $3.21\text{\AA}$ .

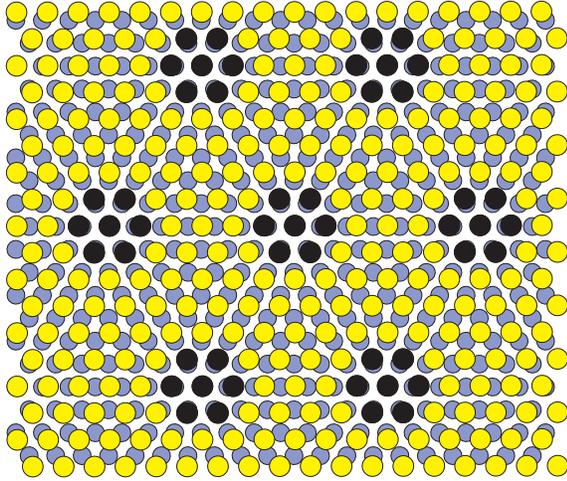


Abbildung 80: Kugelmodell der  $w'$ - $\text{TiO}_x$ -Phase. Zwei hexagonale Gitter vom Platinsubstrat und vom Film bilden ein Moiré-ähnliches Koinzidenzgitter.

In Abbildung 81 sieht man das LEED-Bild und in Abbildung 82 die Simulation zu dem LEED-Bild der  $w'$ - $\text{TiO}_x$ -Phase.

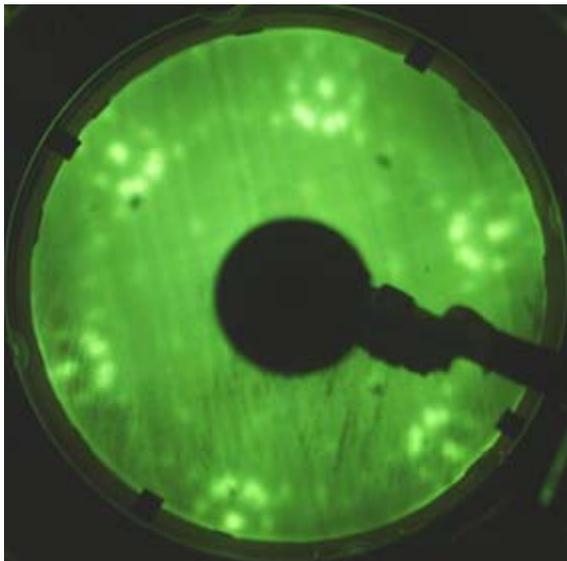


Abbildung 81: LEED-Bild der  $w'$ - $\text{TiO}_x$ -Phase bei einer Energie von  $E=44.4\text{ eV}$ . Neben den hexagonalen Spots des Pt(111)-Substrats sind die Spots des Films zu sehen.

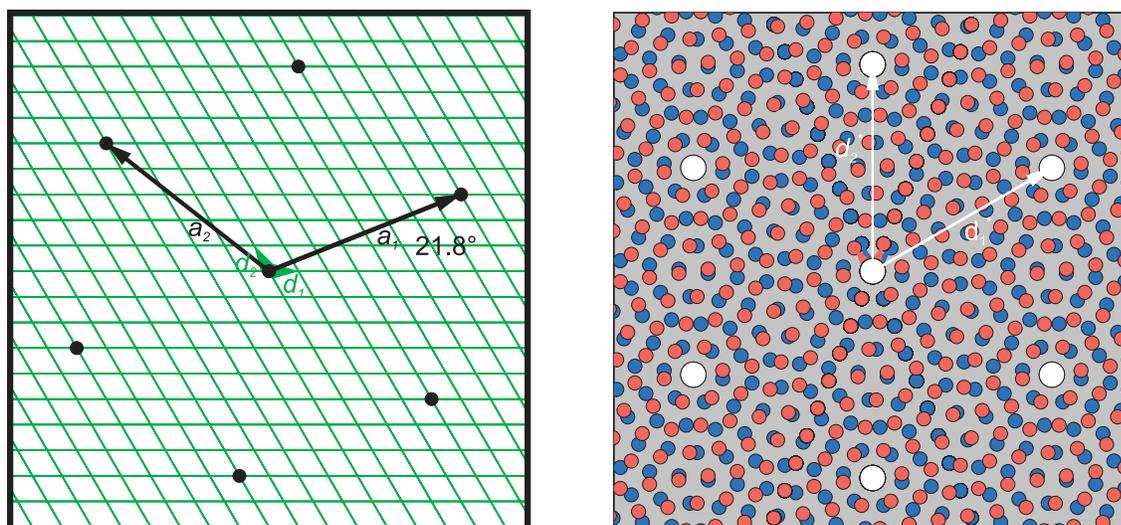


Abbildung 82: LEED-Simulation der  $w'$ - $\text{TiO}_x$ -Phase. Auf der linken Seite ist das reale Gitter des Platinsubstrats und der  $(7 \times 7)$ -Überstruktur zu sehen. Auf der rechten Seite ist der entsprechende reziproke Raum des linken realen Gitters zu sehen. Die weißen Spots ergeben sich durch das Platinsubstrat. Die blauen und roten Spots ergeben sich durch die  $(7 \times 7)$ - $R21.8^\circ$ -Überstruktur des Films. Das LEED-Bild wurde mit LEEDpat2 simuliert [56].

Im ISS-Spektrum in Abbildung 83 kann man erkennen, dass der Sauerstoffpeak wesentlich stärker ist als der Titanpeak. Das deutet darauf hin, dass der Oxidfilm Sauerstoffterminiert ist. Der fehlende oder nur leicht vorhandene Kohlenstoffpeak ist dadurch zu erklären, dass zum einen die Oberfläche mit einem relativ hohen Bedeckungsgrad von  $\Theta = 1.2$  MLE benetzt ist. Zum anderen wird dieser Kristall im Vergleich zu  $w$ - $\text{TiO}_x$  mit einer 100 K niedrigeren Temperatur geheizt. Dadurch segregiert nicht so viel Kohlenstoff an die Oberfläche wie bei dem  $w$ - $\text{TiO}_x$ -Film.

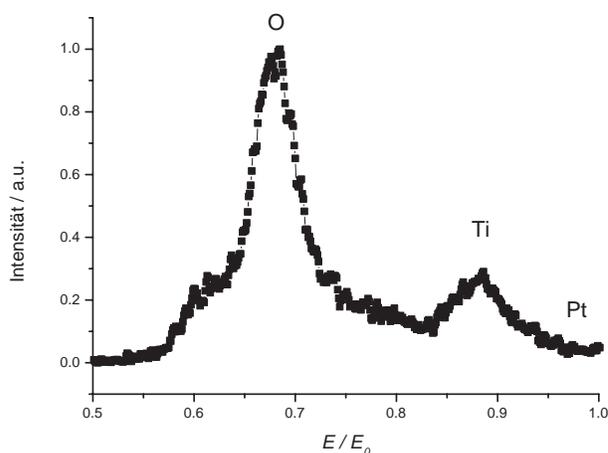
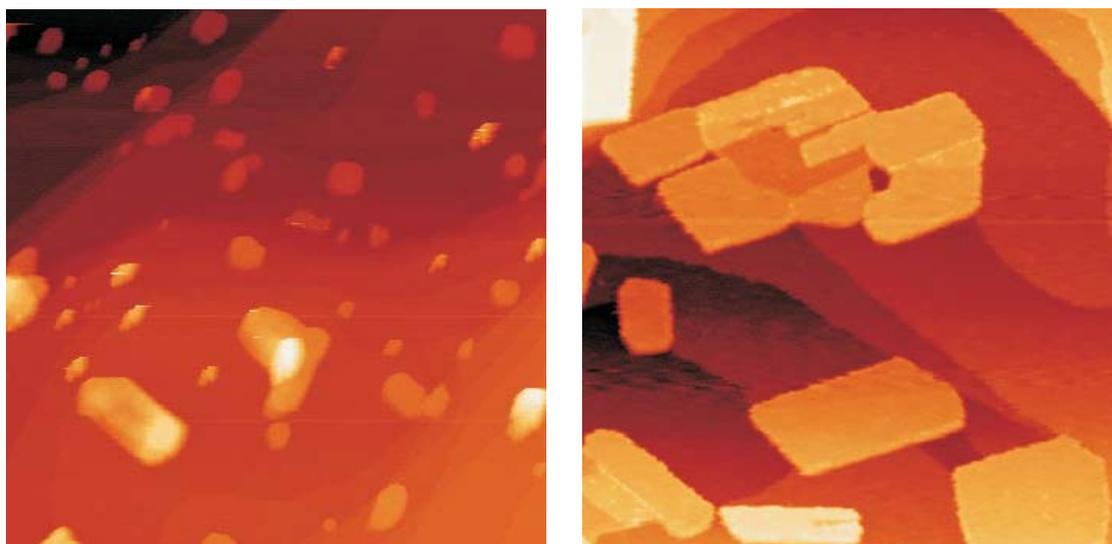


Abbildung 83: ISS-Spektrum der  $w'$ - $\text{TiO}_x$ -Phase. Streuung von  $\text{He}^+$ -Ionen mit einer Energie von 1000 eV.

## 5.6 Nanopartikelwachstum

Dampft man mehr Titan auf die Oberfläche als zum Bau des Films benötigt wird, wächst der Überschuss in Form von nanoskopischen  $\text{TiO}_2$ -Partikeln auf [68]. Dieses Wachstum findet man bei allen Bedeckungsgraden  $\Theta$ .

In Abbildung 84 sind zwei STM-Übersichtsscans von  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln auf dem  $w$ - $\text{TiO}_x$ -Film bei unterschiedlichen Bedeckungen zu sehen. Nach Aufdampfen einer weiteren MLE findet man auf dem Film statistisch verteilte flache Nanopartikel mit einer Höhe von 2-4 nm und einer Breite von 10-40 nm. Ca. 90% des Films sind aber noch unbedeckt und zeigen eine periodische Ordnung. In Abbildung 84(b) sind die  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel in der Größe gewachsen; die Zwischenbereiche sind aber weiterhin periodisch geordnet. Es werden in den beiden Bildern die unbesetzten Zustände abgebildet.



(a)  $U_T=1\text{V}$ ,  $I_T=0.28\text{nA}$ ,  $1900\text{\AA}\times 1900\text{\AA}$

(b)  $U_T=1.4\text{V}$ ,  $I_T=0.14\text{nA}$ ,  $800\text{\AA}\times 800\text{\AA}$

Abbildung 84: STM-Bilder des  $\text{TiO}_x$ -Films bei  $\Theta > 1.2$  MLE. Abbildung 84(a) zeigt den  $w$ - $\text{TiO}_x$ -Film nach weiterem Aufdampfen von 0.4 und in 84(b) nach 0.8 MLE Titan.

XPD-Messungen von SEDONA *et al.* bestätigen, dass Titanoxid-Nanopartikel aus  $\text{TiO}_2$  bestehen [68]. Hier wurde auf  $w$ - $\text{TiO}_x$ -Filme die Titanoxid-Bedeckung erhöht (es wurde sukzessive 0.4, 0.8 und 1.2 MLE Titan in Sauerstoffatmosphäre aufgedampft). Im Polarwinkelplot findet man keine Modulation der  $\text{Ti}^{3+}$ - aber eine Modulation der  $\text{Ti}^{4+}$ -Komponente. Die XPD-Daten ähneln den von HARDMAN *et al.* an Rutil- $\text{TiO}_2(100)$  bestimmten Daten [72]. In Abbildung 38 ist die  $\text{TiO}_2(100)$ -Oberfläche dargestellt. Computersimulationen mit dem MSCD-Programm (“Multiple Scattering Calculation of Diffraction”) von FADLEY *et al.* haben gezeigt [73], dass  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel eine  $\text{TiO}_2(100)$ -Terminierung haben [68]. Aus den Simulationen lassen sich epitaktische Beziehungen ableiten. Die Mehrheit dieser Rutil- $\text{TiO}_2(100)$ -Nanopartikel wachsen mit der  $\langle 010 \rangle_{\text{TiO}_2}$ -Richtung entlang der  $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle_{\text{Pt}}$ -Richtung auf dem Pt(111)-Kristall auf. Diese Kristallrichtung ist in Abbildung 45 eingezeichnet. Wegen der hexagonalen Symmetrie des Substrats, ist auch ein Aufwachsen um  $120^\circ$  und  $240^\circ$  Verdrehung gegenüber der  $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle_{\text{Pt}}$ -Richtung möglich. In

Abbildung 85 ist ein Strukturmodell für die Rutil-TiO<sub>2</sub>(100)-Nanopartikel zu sehen.

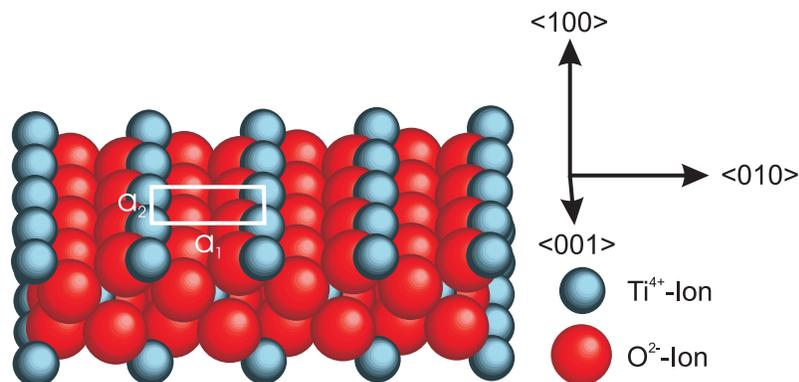


Abbildung 85: Strukturmodell der TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel. Auf der TiO<sub>2</sub>(100)-Oberfläche ist außerdem die Oberflächen-Einheitszelle mit  $a_1=4.59\text{\AA}$  und  $a_2=2.96\text{\AA}$  eingezeichnet.

Diese TiO<sub>2</sub>(100)-Nanopartikel sorgen auf der Pt(111)-Oberfläche im LEED-Beugungsbild für zusätzliche Spots. In Abbildung 86 ist eine LEED-Simulation dieser epitaktisch aufgewachsenen TiO<sub>2</sub>(100)-Nanopartikel zu sehen.

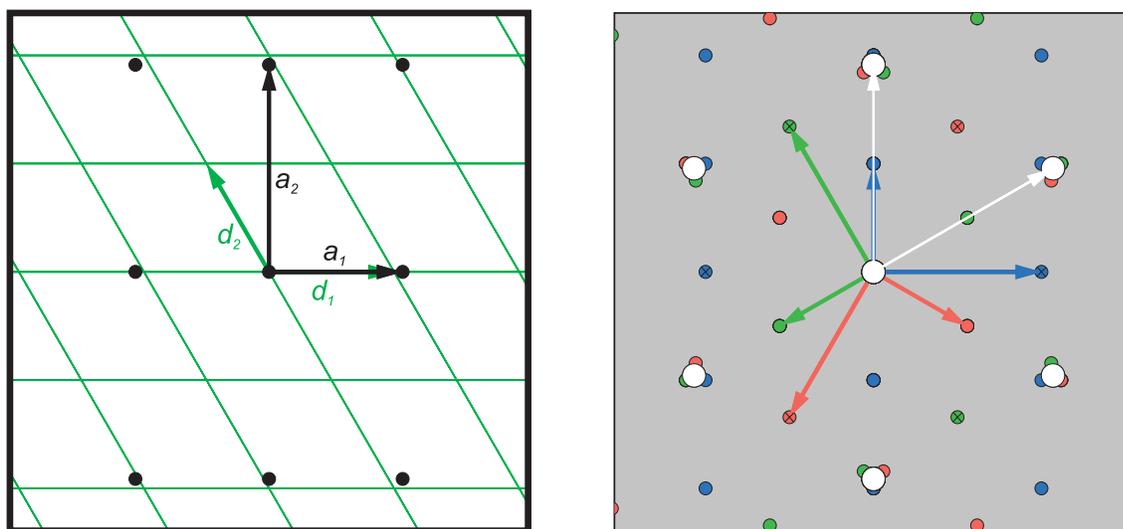
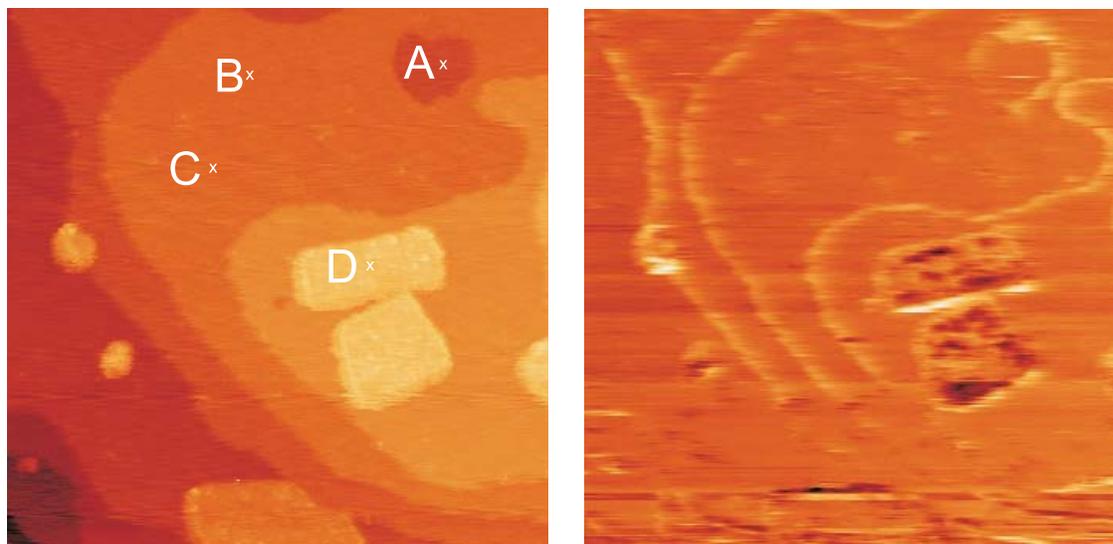


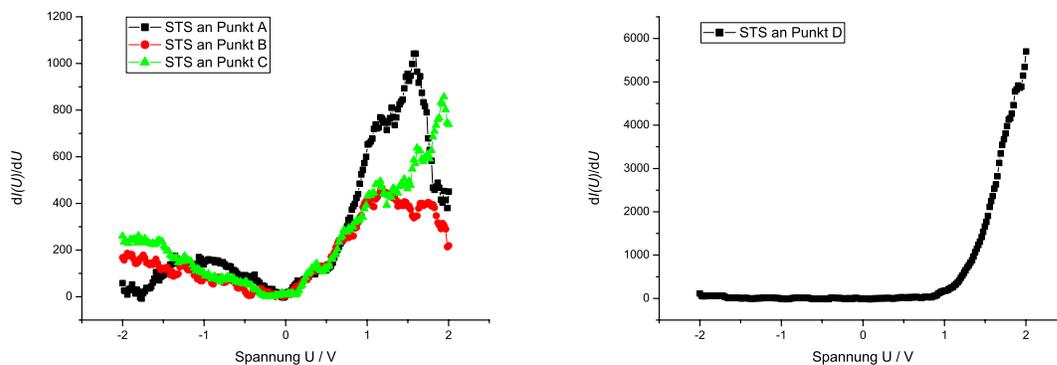
Abbildung 86: LEED-Simulation der TiO<sub>2</sub>(100)-Nanopartikel auf der Pt(111)-Oberfläche. Das LEED-Bild wurde mit LEEDpat2 simuliert [56].

Beim Vergleich dieses Beugungsbildes mit dem LEED-Bild der  $k$ -TiO <sub>$x$</sub> -Phase in Abbildung 52 stellt man eine starke Ähnlichkeit dieser Beugungsbilder fest. Anhand der breiteren Platin-Spots und der  $a_2^*$ -Spots des Films (in der rechten Graphik mit einem Kreuz versehen), die weiter zum Platin-(0,0)-Spot liegen, kann man die Beugungsbilder voneinander unterscheiden.

Abbildung 87 zeigt den  $w$ -TiO <sub>$x$</sub> -Film mit zusätzlichen TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln. Neben der Topographie in Abbildung 87(a) ist das LBH-Bild der Oberfläche in Abbildung 87(b) zu sehen.

(a)  $U_T=1.54\text{V}$ ,  $I_T=0.4\text{nA}$ ,  $746\text{\AA}\times 746\text{\AA}$ (b) LBH-Bild von Abbildung 87(a). Amplitude  $\delta z=2.3\text{\AA}$ , Frequenz= $7\text{ kHz}$ Abbildung 87:  $\text{TiO}_x$ -Film mit einer Bedeckung  $\Theta > 1.2\text{ MLE}$ 

Im LBH-Bild in Abbildung 87(b) zeigt die ganze Oberfläche die gleiche lokale Barrierenhöhe, bis auf die Stufenkanten und die zwei Nanopartikel. An den Stufenkanten ist die Barrierenhöhe kleiner und an den Partikeln größer. An den Stellen A, B, C, D in Abbildung 87(a) wurden Strom-Spannungs-Kennlinien bestimmt. Diese Spektren sind in Abbildung 88 dargestellt.



(a) STS an den Punkten A, B, C.

(b) STS am Punkt D.

Abbildung 88: STS an  $w\text{-TiO}_x$  und am  $\text{TiO}_2(110)$ -Nanopartikel auf  $w\text{-TiO}_x$ .

Die Spektren in Abbildung 88(a) zeigen, dass es im System  $w\text{-TiO}_x/\text{Pt}$  im Bereich  $E_F$  bis  $E_F - 2\text{ eV}$  besetzte Zustände gibt, aus denen Elektronen in die Spitze tunneln können.

Außerdem muss es im Bereich  $E_F$  bis  $E_F + 2$  eV unbesetzte Zustände geben, in die die Elektronen aus der Spitze hineintunneln können. Oberhalb von  $E_F + 1$  eV ist die Dichte der unbesetzten Zustände in der Probe höher; dabei wird es sich um das Leitungsband von  $w$ -TiO<sub>x</sub> handeln.

In Abbildung 89 ist ein Energieschema für einen hypothetischen Pt(111)/TiO<sub>2</sub>-Vakuum-W-Tunnelübergang dargestellt (hier liegt die Probe auf  $U_T = 1.5$  V gegenüber der Spitze). Vereinfachend wurden hierzu die ungestörten und nicht wechselwirkenden Energieschemata von Pt(111), bulk-Rutil-TiO<sub>2</sub>(110) und W eingesetzt. Die benutzten Austrittsarbeiten lauten für Pt:  $\phi = 5.3$  eV, TiO<sub>2</sub>:  $\phi = 5.65$  eV und W:  $\phi = 4.55$  eV. Das Bandgap von TiO<sub>2</sub> wurde mit  $E_{\text{gap}} = 3.1$  eV angenommen. Die verschiedenen Austrittsarbeiten und Fermi-Energien sind im richtigen Verhältnis zueinander eingezeichnet. Von allen Komponenten sind die Vakuumniveaus  $E_{\text{vac}}$ , die Fermi-niveaus  $E_F$  und die Zustandsdichten der einzelnen Systeme schematisch eingezeichnet. Das Substrat und die Oxid-Schicht befinden sich in direktem Kontakt und damit im thermodynamischen Gleichgewicht, d.h. die Fermi-Niveaus sind ausgeglichen. Im Modell wird angenommen, dass die Tunnelspannung vollständig über der Vakuumbarriere abfällt. Diese Annahme ist allerdings nur für dünne Oxid-Schichten und große Dielektrizitätskonstanten sinnvoll. Während die zwischen zwei Metallen angelegte Tunnelspannung vollständig und linear im Vakuumbereich abfällt, würde bei Hinzunahme der Oxid-Schicht die Spannung teilweise auch über der Schicht abfallen.

Offensichtlich zeigt Abbildung 88(b) die Kennlinie eines Isolators in Übereinstimmung mit der Stöchiometrie, d.h. der TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel ist ein Isolator. Im LBH-Bild erscheinen diese Nanopartikel dunkel, da die lokale Barrierenhöhe auf dem TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel größer als auf dem TiO<sub>x</sub>-Film ist.

Mit dem Modell Abbildung 89 kann man ebenfalls die erhaltenen Kennlinien erklären. Im Bereich  $-2$  V -  $+1$  V befindet sich die Bandlücke des Films und daher können keine Elektronen in oder aus dem Film tunneln. Der TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel hat eine so große Schichtdicke  $s$ , dass ein Durchtunneln des Energiegaps offensichtlich nicht erfolgt. Ab einer bestimmten Spannung  $+1$  V fließt ein Strom. Das kann man dadurch erklären, dass die Elektronen vom Fermi-niveau der W-Spitze in das Leitungsband des Oxidfilms tunneln. Daher erhält man die in Abbildung 88(b) gefundene Strom-Spannungs-Kennlinie. Bei dem dünneren  $w$ -TiO<sub>x</sub>-Film tunneln die Elektronen durch das Energiegap, da hier die zu durchtunnelnde Schichtdicke  $s$  kleiner ist als beim TiO<sub>2</sub>(100)-Nanopartikel. Daher ist die Zustandsdichte des Systems  $w$ -TiO<sub>x</sub> auf Platin im Bereich der Bandlücke nicht gleich Null und man erhält die in Abbildung 88(a) zu sehenden Strom-Spannungs-Kennlinie.

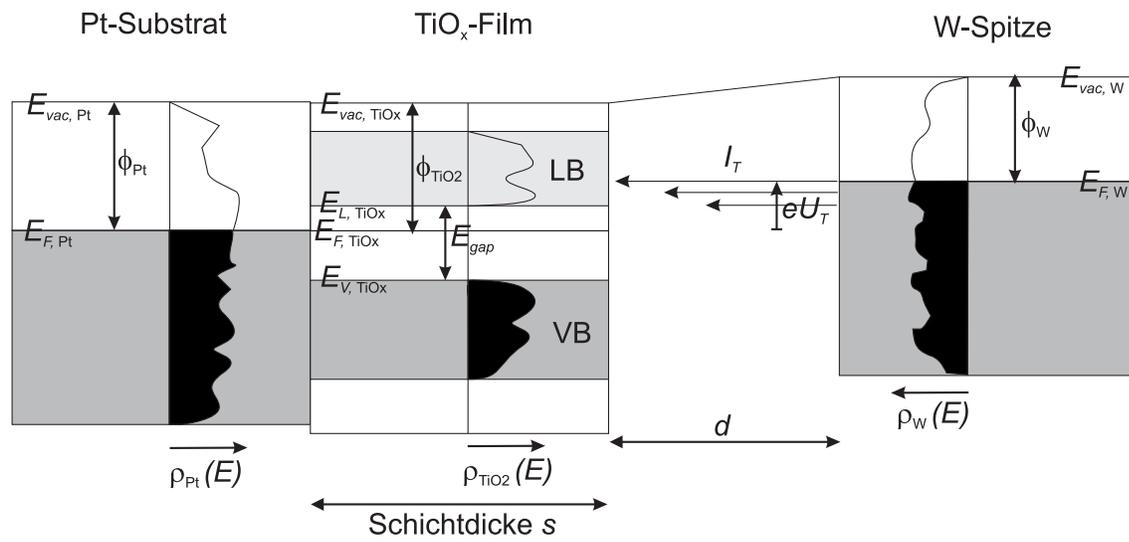


Abbildung 89: Schematische Darstellung des Tunnelprozesses zwischen einer W-Spitze und einer Pt(111)-TiO<sub>2</sub>-Oxid-Probe im Bild der elektronischen Bandstruktur.

## 6 Palladium auf Titanoxid-Filmen

Der letzte Teil der Arbeit befasst sich mit Untersuchungen zur Abscheidung von metallischen Palladium-Clustern bzw. -Inseln auf ausgewählten  $\text{TiO}_x$ -Filmen. Dies führt zu nanoskopischen Pd/ $\text{TiO}_x$ /Pt-Strukturen, d.h. Metall-Isolator-Metall-Systemen, an denen mit dem STM lokale Strom-Spannungs-Kennlinien bestimmt wurden.

Pd ist nicht nur ein interessantes Metall wegen seiner Eigenschaft, Wasserstoff bis zum 900-fachen seines eigenen Volumens aufnehmen zu können und damit als Sensormaterial für Wasserstoff verwendbar zu sein, sondern es ist mit XPS auch vom Pt unterscheidbar.

### 6.1 Pd auf *rect*- $\text{TiO}_2$ und *z*- $\text{TiO}_x$

Palladium wurde mit einem Elektronenstoß-Verdampfer (1 min, 5 W Leistung; vgl. Darstellung in Kapitel 3.6.) unter UHV-Bedingungen bei  $T=300$  K auf *rect*- $\text{TiO}_2$ /Pt(111) aufgedampft. Die Abbildung 90 zeigt das XPS-Übersichtsspektrum nach dem Aufdampfen von Pd.

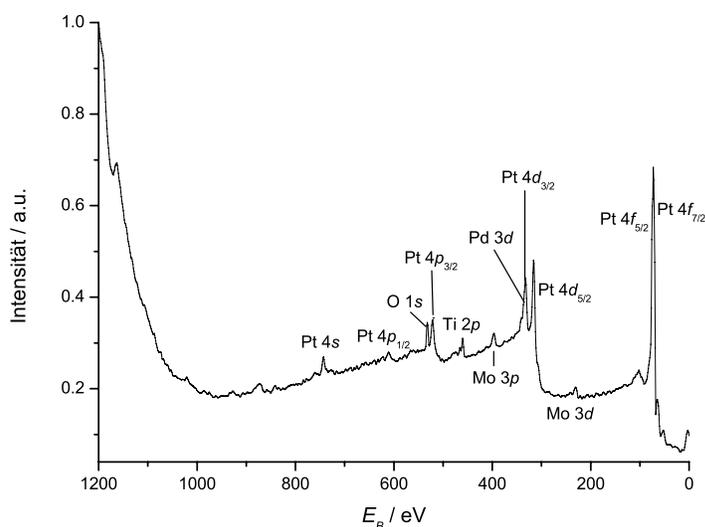


Abbildung 90: XPS-Übersichtsspektrum von *rect*- $\text{TiO}_2$ /Pt(111) nach dem Aufdampfen von Pd ( $\Theta \approx 0.3$  ML) mit den intensivsten Rumpfenergiezuständen (Anregung mit  $\text{Mg K}\alpha$ )

Neben den Pt-Peaks treten Signale von Ti, O und Mo (vom Probenhalter) auf. Der Pd  $3d_{5/2}$ -Peak liegt bei 336.3 eV, d.h. auf der hochenergetischen Seite des Pt  $4d_{3/2}$ -Peaks (Abbildung 91). Man kann den Pd-Peaks aufgrund ihrer Bindungsenergie, rein metallischem Pd zuordnen. Diese Verschiebung um 1.2 eV ist ein Effekt der kleinen Teilchen. Sobald ein Röntgenphoton ein Elektron des Pd-Clusters auslöst, lädt sich der Cluster auf und sorgt so für eine Verschiebung des Peaks im XPS-Spektrum.

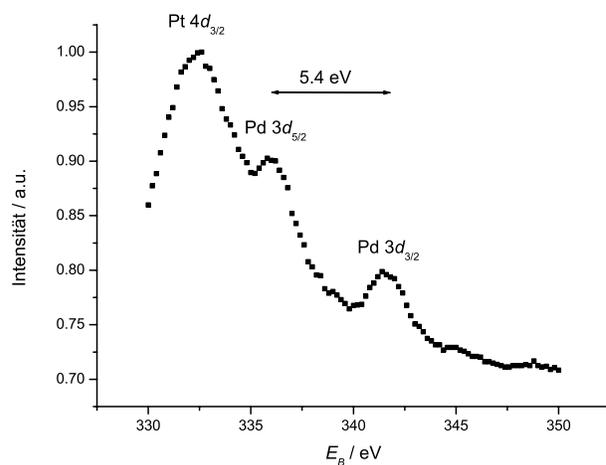


Abbildung 91: XPS-Pd 3d-Spektrum von Pd/*rect*-TiO<sub>2</sub>/Pt(111) (Anregung mit Mg K<sub>α</sub>).

Der Pd 3d<sub>5/2</sub>- und der Pd 3d<sub>3/2</sub>-Peak liegen auf der hochenergetischen Seite des intensiven Pt 4d<sub>3/2</sub>-Peaks.

Das LEED-Bild (Abbildung 92) zeigt, dass die langreichweitige Ordnung des Films erhalten bleibt. Zusätzliche Reflexe findet man nicht; offensichtlich ist das Pd ungeordnet und führt lediglich zu einem leicht erhöhten Untergrund.

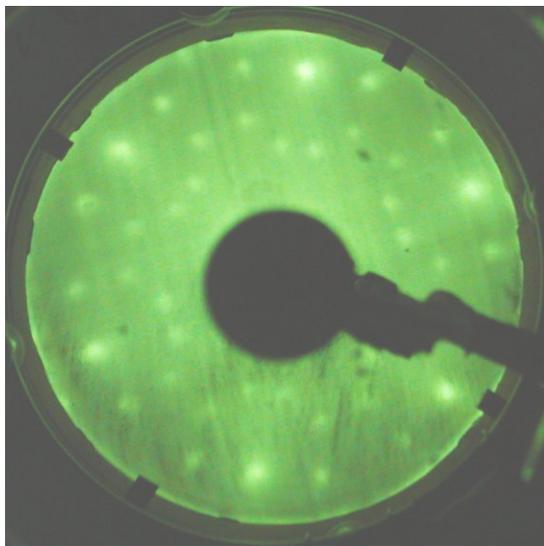
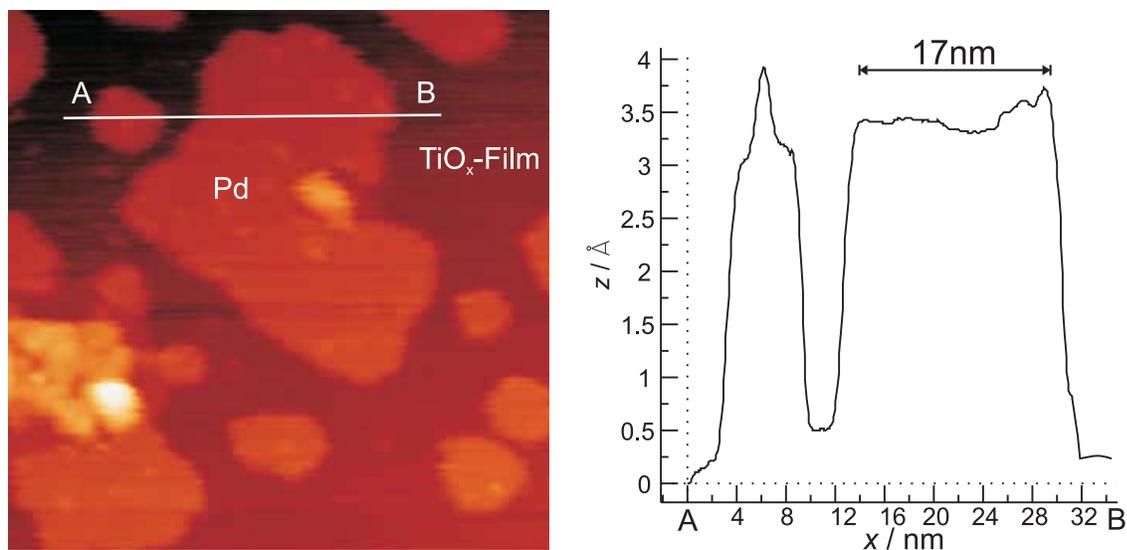


Abbildung 92: LEED-Beugungsbild ( $E=58.7\text{eV}$ ) der *rect*-TiO<sub>2</sub>-Phase nach Aufdampfen von Pd. Das Beugungsbild ist vergleichbar mit der sauberen *rect*-TiO<sub>2</sub>-Phase (vgl. Abbildung 67).

Palladium wächst auf *rect*-TiO<sub>2</sub> flächig auf. Im STM-Bild (Abbildung 93(a)) sieht man verschiedene Inseln mit praktisch gleicher Höhe (Linienprofil A-B). Die Höhe der Pd-Insel entspricht ungefähr einem Atomdurchmesser von Palladium (3.58Å). Die Pd-Insel, die in der Abbildung mit Pd gekennzeichnet ist, besteht aus ungefähr 6000 Pd-Atomen.

(a)  $U_T=1.2\text{V}$ ,  $I_T=0.19\text{nA}$ ,  $1120\text{\AA}\times 1120\text{\AA}$ 

(b) Linienprofil entlang AB

Abbildung 93: STM-Bild von Pd/*rect*-TiO<sub>2</sub>/Pt(111)

In vielen Edelmetall/Metalloxid-Systemen ist ein 3D-Clusterwachstum gegenüber dem 2D-Inselwachstum begünstigt, da die Unterschiede der Grenzflächenenergiedichten hoch sind. Eine gemeinsame Grenzfläche ist daher ungünstig. Für das System Pd/*rect*-TiO<sub>2</sub>/Pt(111) erfolgt offensichtlich eine Benetzung der *rect*-TiO<sub>2</sub>-Phase bei Raumtemperatur unter der Aufdampfbedingung. Geht man von einer hexagonalen dichten Anordnung der Pd-Lage aus, beträgt die Gitterfehlpassung zwischen *rect*-TiO<sub>2</sub> und den dicht-gepackten Pd-Reihen 38.18% (in  $a_1$ -Richtung; vgl. Kapitel 5.4.3) bzw. 9.09% (in  $a_2$ -Richtung). Diese Werte liegen in einem Bereich, in den für andere Systeme sogar epitaktisches Wachstum gefunden wird.

Heizen der Probe im UHV (1 min,  $T=420\text{ K}$ ) führt zu einer deutlichen Veränderung der Morphologie. Das STM-Bild (Abbildung 94) zeigt helle "Kugeln" mit einem einheitlichen Durchmesser von  $40\text{\AA}$  und einer Höhe von  $8\text{\AA}$  (das entspricht 2-3 Atomlagen). Sie sind entstanden durch "Zusammenlaufen" der Inseln, wobei noch keine Ostwald-Reifung eingesetzt hat. Eine einfache Abschätzung mit einem fcc-artigen Gitter im Cluster ergibt eine ungefähre Anzahl von ca. 160 Pd-Atomen/Cluster.

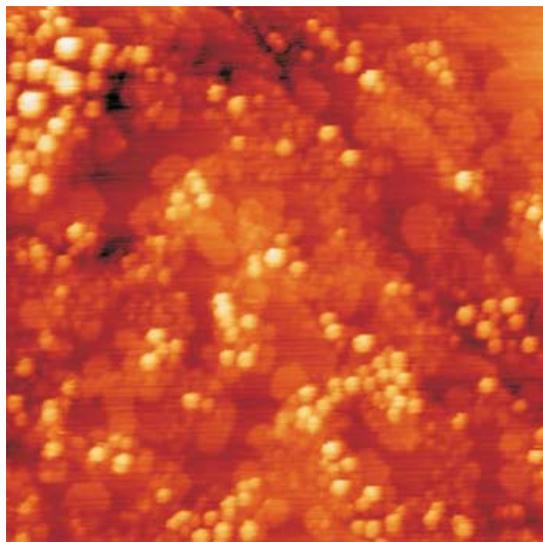


Abbildung 94: STM-Bild der Pd-Cluster nach Heizen von Pd/*rect*-TiO<sub>2</sub>/Pt(111) ( $U_T=1.4\text{V}$ ,  $I_T=0.28\text{nA}$ ,  $1240\text{\AA}\times 1240\text{\AA}$ ). Die Pd-Cluster haben einen einheitlichen Durchmesser von  $40\text{\AA}$ .

Durch das kurze Heizen hat sich auch die *rect*-TiO<sub>2</sub>-Phase teilweise umgewandelt. Im XPS-Spektrum des Ti 2*p*-Peaks (Abbildung 95) erkennt man neben der Ti<sup>4+</sup>-Komponente auch noch eine Ti<sup>3+</sup>-Komponente. Die Auswertung ergibt 19.18% Ti<sup>3+</sup> und 80.82% Ti<sup>4+</sup>. Man kann schlussfolgern, dass sich *rect*-TiO<sub>2</sub> teilweise in *z*-TiO<sub>*x*</sub> umwandelt. Diese Umwandlung von *rect*-TiO<sub>2</sub> in *z*-TiO<sub>*x*</sub> wurde bei den unbedeckten Titanoxidfilmen nicht gefunden. Außerdem ist die Umwandlungstemperatur von  $T=420\text{ K}$  besonders niedrig. Die niedrigste Umwandlungstemperatur bei den unbedeckten Titanoxidfilmen liegt bei  $T=673\text{ K}$ . Vermutlich ist Palladium als Katalysator für die Umwandlung verantwortlich.

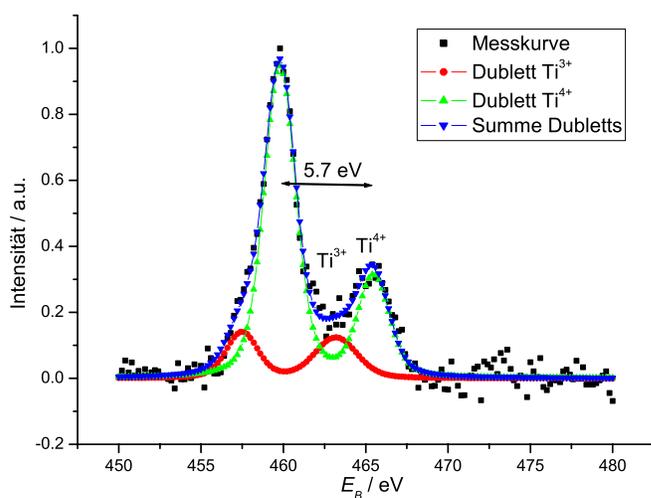


Abbildung 95: XPS-Ti 2*p*-Spektrum von Pd/*rect*-TiO<sub>2</sub>/Pt(111) nach kurzem Heizen (1 min,  $T=420\text{ K}$ ; Anregung mit Mg K<sub>α</sub>)

Für *z*-TiO<sub>*x*</sub> beträgt die Gitterfehlpassung gegenüber fcc-Pd 150.91% (in  $a_1$ -Richtung; vgl. Kapitel 5.4.1) bzw. 216.36% (in  $a_2$ -Richtung). Man kann entsprechende mechanische Spannungen zwischen *z*-TiO<sub>*x*</sub> und Pd annehmen; dies allein kann den Übergang von Pd-Inseln zu Pd-Cluster schon erklären. Man kann auch unterschiedliche Diffusionslängen  $\lambda_{\text{diff}}$  auf beiden Filmen erwarten; die Atome wären dann auf *z*-TiO<sub>*x*</sub> mobiler als auf *rect*-TiO<sub>2</sub> (vgl. 3.6).

Um die entstandene zweite Phase zu bestimmen, wurde die Probe auch mit LEED charakterisiert. Abbildung 96 zeigt das Beugungsbild; neben den LEED-Reflexen von *rect*-TiO<sub>2</sub> treten zusätzliche Reflexe von *z*-TiO<sub>x</sub> auf. Damit folgt die Gittertransformation von *rect*-TiO<sub>2</sub> dem Verhalten der reinen Systeme, und das Pd hat höchstens eine katalysierende Funktion für die Umwandlung.

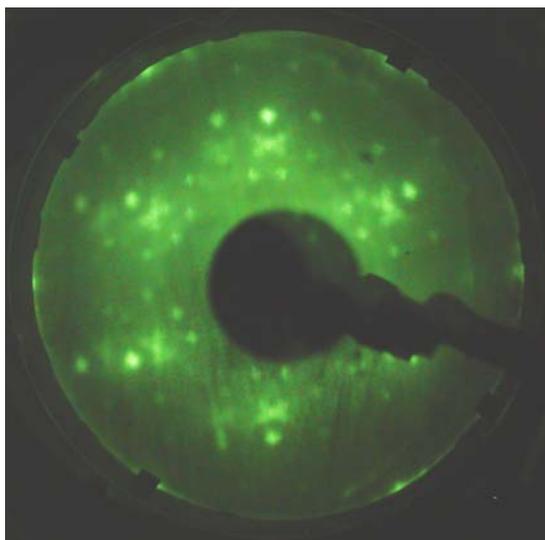


Abbildung 96: LEED-Beugungsbild bei  $E=85.7\text{eV}$  von Pd/*rect*-TiO<sub>2</sub>/Pt(111) nach kurzem Heizen (1 min,  $T=420\text{ K}$ ). In dem LEED-Bild sind die charakteristischen Spots von *rect*-TiO<sub>2</sub> und von *z*-TiO<sub>x</sub> simultan zu sehen.

Nach weiterem Heizen (4 min,  $T=420\text{ K}$ ) vervollständigt sich die Umwandlung von *rect*-TiO<sub>2</sub> in *z*-TiO<sub>x</sub>. Das XPS-Spektrum der Ti *2p*-Peaks dieser beiden Phasen besteht zu 20.41% aus Ti<sup>3+</sup> und zu 79.58% aus Ti<sup>4+</sup>. Da die *rect*-TiO<sub>2</sub>-Phase praktisch keinen Ti<sup>3+</sup>-Anteil hat, kann man die prozentuale Zusammensetzung nach dieser Probenbehandlung berechnen. Man findet 53.8% *rect*-TiO<sub>2</sub> und 46.2% *z*-TiO<sub>x</sub>.

Das LEED-Bild ändert sich dabei nur wenig. In den STM-Aufnahmen (Abbildung 97) erkennt man, dass die großen Flächen des Pt(111)-Substrats weiterhin mit *rect*-TiO<sub>2</sub> bedeckt sind. Dort liegt das Pd in Form statistisch verteilter, flacher Inseln vor. Daneben koexistieren zwei isolierte *z*-TiO<sub>x</sub>-Inseln mit Pd-3D-Clustern. Die Zuordnung dieser Inseln zu *rect*-TiO<sub>2</sub> liegt daher durch das LBH-Bild nahe (Abbildung 97(b)). Es zeigt sich, dass sie eine lokale Barrierenhöhe haben wie der restliche Film. TiO<sub>2</sub>(100)-Nanopartikel erscheinen dagegen im LBH-Bild aber immer dunkel und haben einen Kontrast zum Film.

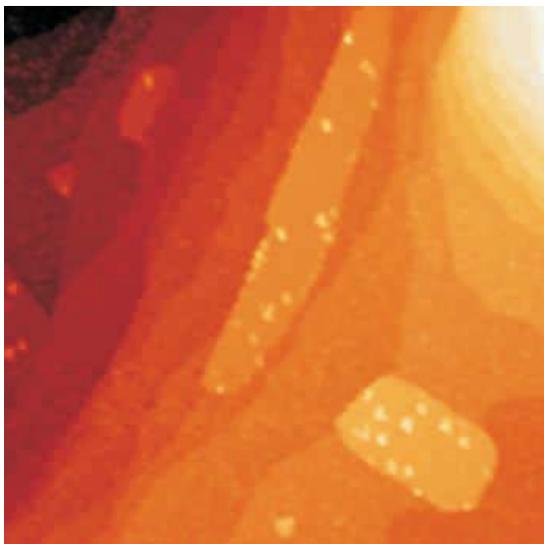
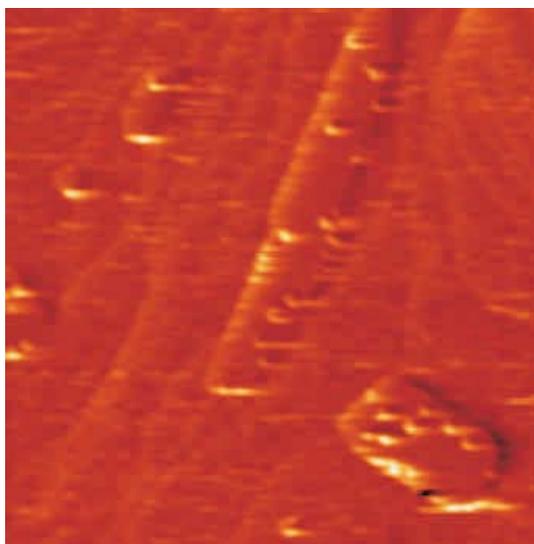
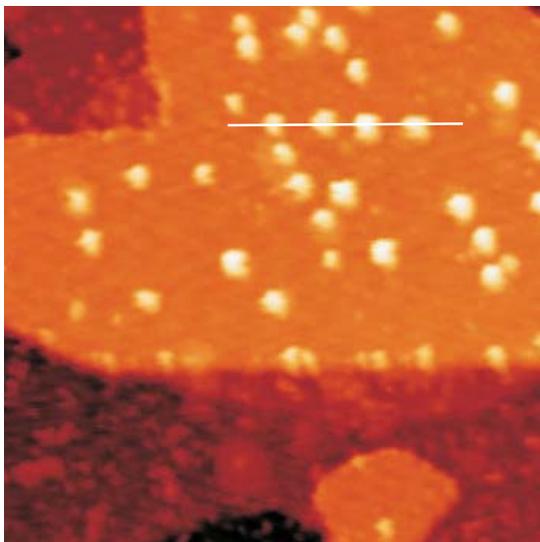
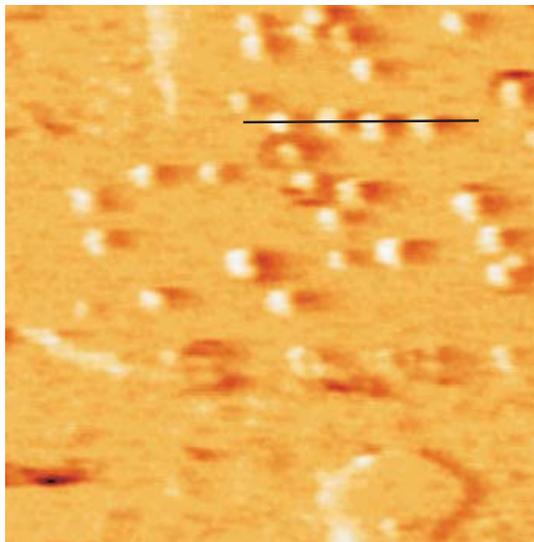
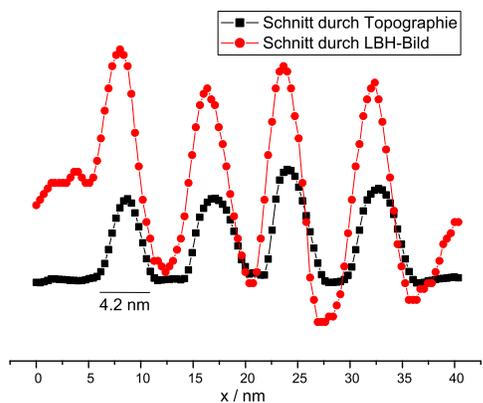
(a)  $U_T=1.4\text{V}$ ,  $I_T=0.4\text{nA}$ ,  $1780\text{\AA} \times 1780\text{\AA}$ (b) LBH-Aufnahme, Amplitude  $\delta z=2.29\text{\AA}$ , Frequenz=7 kHz

Abbildung 97: STM- und LBH-Aufnahmen von Pd/*rect*-TiO<sub>2</sub>/Pt(111) nach Heizen (4 min,  $T=420\text{ K}$ )

Das STM-Bild in Abbildung 98 zeigt einen Ausschnitt bei höherer Auflösung, wobei der größere Teil des Bildes aus der  $z\text{-TiO}_x$ -Phase besteht. Man findet Pd-3D-Cluster auf einer  $z\text{-TiO}_x$ -Insel. Beide Linienprofile durch das CCM- und das LBH-Bild in Abbildung 98(c) zeigen, dass die Pd-Cluster einen mehr oder weniger einheitlichen Durchmesser von  $43.4 \pm 2.8\text{\AA}$  haben.

(a)  $U_T=1.4\text{V}$ ,  $I_T=-0.1\text{nA}$ ,  $940\text{\AA}\times 940\text{\AA}$ (b) LBH-Aufnahme, Amplitude  $\delta z=0.62\text{\AA}$ , Frequenz=7 kHz

(c) Linienprofile durch Abbildung 98(a) und 98(b)

Abbildung 98: STM- und LBH-Aufnahme mit Linienprofil von Pd/*z*-TiO<sub>x</sub>/Pt(111)

Nach weiterem Heizen mit höherer Temperatur ( $T=550\text{ K}$ , 4 min) wandeln sich immer größere Bereiche von *rect*-TiO<sub>2</sub> in *z*-TiO<sub>x</sub> um. Abbildung 99 zeigt das entsprechende XPS-Ti2*p*-Spektrum. Die Auswertung ergibt 26.25% Ti<sup>3+</sup> und 73.75% Ti<sup>4+</sup>, d.h. es sind weitere Teile des *rect*-TiO<sub>2</sub>-Films in einen *z*-TiO<sub>x</sub>-Film umgewandelt worden.

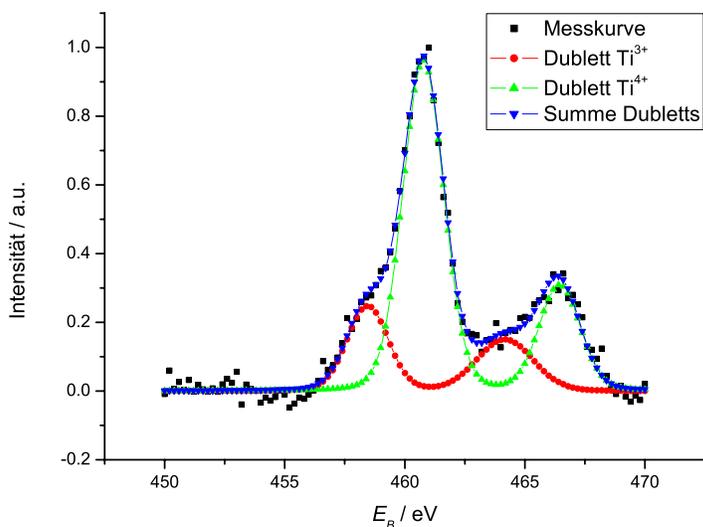
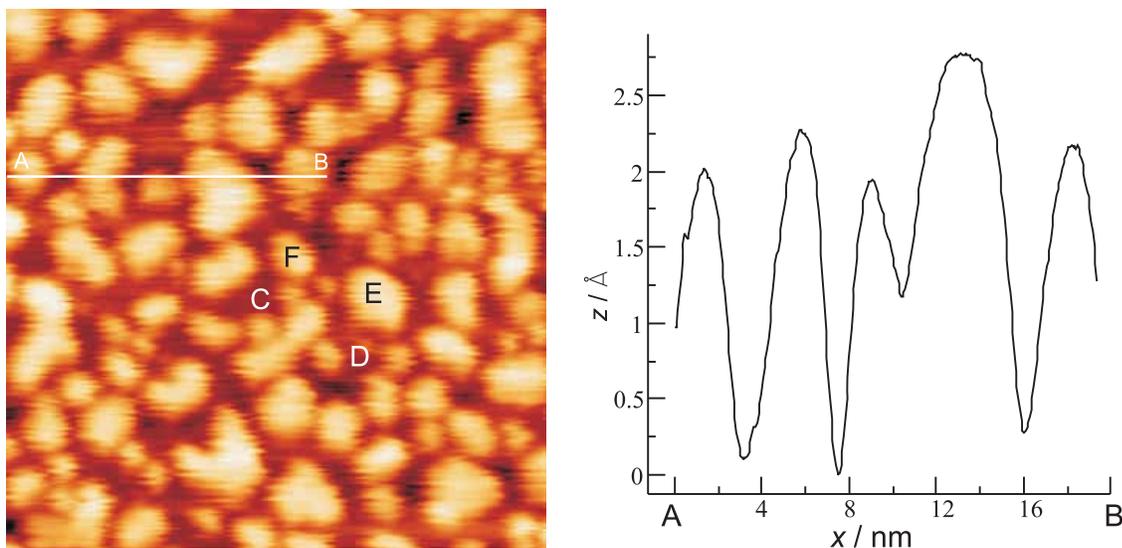


Abbildung 99: XPS-Ti 2p-Spektrum nach Heizen von Pd/*rect*-TiO<sub>2</sub>/Pt(111) mit  $T=550$  K für 4 min. (Anregung mit Mg K<sub>α</sub>)

Das STM-Bild (Abbildung 100(a)) bestätigt, dass sich unter diesen Bedingungen eine breitere Größenverteilung der Pd-3D-Cluster einstellt, vergleichbar mit dem Wachstum von Palladium auf SrTiO<sub>3</sub>(001)-Oberfläche (nominelle Schichtdicke von 2 nm) [74].

Diese Vorgänge kann man im Rahmen der Keimbildungs-/Keimwachstums-Theorie qualitativ verstehen. Mit ihr kann man die Größenverteilung bei sehr vereinfachten Modellannahmen auch herleiten; auf eine quantitative Auswertung wird aber hier verzichtet.



(a)  $U_T=1.4$  V,  $I_T=0.19$  nA,  $454\text{Å} \times 454\text{Å}$

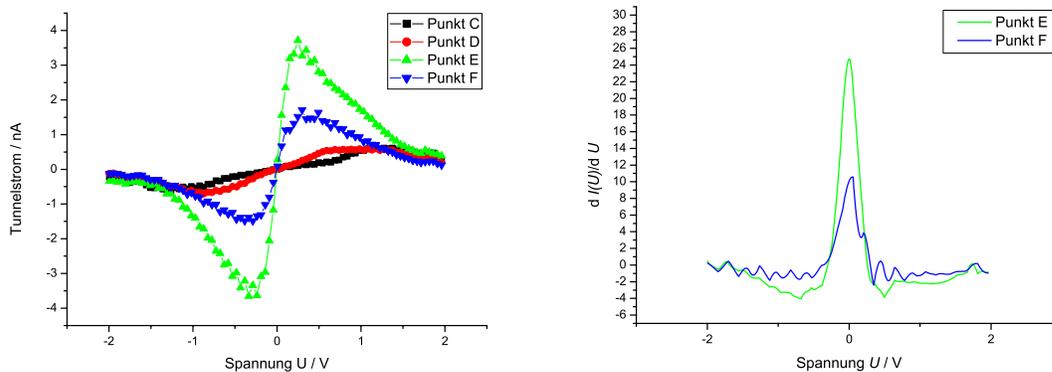
(b) Schnitt durch Abbildung 100(a) entlang AB

Abbildung 100: STM-Bild der Pd-Cluster auf  $z$ -TiO<sub>x</sub>

Die Pd-Cluster in Abbildung 100(a) haben eine scheinbare Höhe von  $2.19 \pm 0.28$  Å und einen Durchmesser von  $4.86 \pm 0.5$  nm und enthalten ca. 200 Pd-Atome/Cluster. Die Pd-

Inseln haben also scheinbar eine geringere Höhe als auf *rect*-TiO<sub>2</sub> ( $\sim 3.5\text{\AA}$ ). Man könnte vermuten, dass dies Folge des größeren Gitterabstands der obersten Sauerstofflage von *z*-TiO<sub>x</sub> ist. Dieser beträgt im Vergleich mit *rect*-TiO<sub>2</sub>  $3.14\text{\AA}$  gegenüber  $3.45\text{\AA}$  beträgt. Damit werden Muldenpositionen eingenommen.

Interessanterweise zeigen die STS-Spektren deutliche Unterschiede zu Ergebnissen mit den unbedeckten Oxidfilmen auf Pt(111). Die Abbildung 101(a) und 101(b) stellen die Strom-Spannungs-Kennlinien und die Ableitungen  $dI/dU$  dar, bestimmt an zwei unterschiedlich großen Pd-Clustern (F,E) und dazwischen (C,D).



(a) Strom-Spannungs-Kennlinien

(b) Ableitungen der Strom-Spannungs-Kennlinien

Abbildung 101: STS an den Stellen C, D, E und F (siehe Abbildung 100(a))

Die Strom-Spannungs-Kennlinien in Abbildung 101(b) weisen auf eine hohe Zustandsdichte nahe der Fermienergie  $E_F$  hin. Die reinen TiO<sub>x</sub>-Filme besitzen nur eine geringe Zustandsdichte am Fermienergie (vgl. Abbildung 88(a)). Diese Zustände, in die bei niedrigen positiven Spannungen hinein- und bei negativen Spannungen herausgetunnelt wird, werden hier dem Pd zugeordnet. Das *d*-Band von Pd bildet die Zustände um die Fermienergie  $E_F$  [75]. Daher kann man annehmen, dass die Zustandsdichte am Fermienergie hauptsächlich vom *d*-Band von Pd stammt und wegen der geringen Oxiddicke Elektronen von den Pd-Zuständen durch die Oxidbandlücke zum Pt-Substrat tunneln können.

Das System Pd/*z*-TiO<sub>x</sub>/Pt zeigt bei Raumtemperatur also einen *negativen differentiellen Widerstand*. Bei Gold-Nanodots auf oxidierten Si(100)-Oberflächen hat man einen ähnlichen Effekt entdeckt [76]. In Abbildung 101(b) sieht man, dass bei einer Spannung von +2V, bei der in den Strom-Spannungs-Kennlinien an dem reinen TiO<sub>x</sub>-Film der Strom bereits einsetzt, noch kein Tunnelstrom fließt. Im ersten Fall erfolgt bereits Tunneln in das Leitungsband des Oxidfilms (vgl. mit Abbildung 88(a)). Dieser Unterschied könnte damit zu erklären sein, dass in Pd/*z*-TiO<sub>x</sub>/Pt(111) eine gewisse Teilspannung beim Tunnelprozess abfällt (siehe Kapitel 4.2). Zu vermuten ist dann, dass erst bei einer höheren Spannung Tunneln in das Leitungsband erfolgt.

In Abbildung 102(a), 102(b), 103(a) und 103(b) sind Energieschemata für einen hypothe-

tischen Pt(111)/TiO<sub>2</sub>-Pd-Vakuum-W-Tunnelübergang dargestellt. Vereinfachend wurde hierzu die ungestörten und nicht wechselwirkende Energieschemata von Pt(111), bulk-Rutil-TiO<sub>2</sub>(110), Pd und W eingesetzt. Die benutzten Austrittsarbeiten lauten für Pt:  $\phi = 5.3$  eV, TiO<sub>2</sub>:  $\phi = 5.65$  eV, Pd:  $\phi = 5.0$  eV und W:  $\phi = 4.55$  eV. Das Bandgap von TiO<sub>2</sub> wurde mit  $E_{\text{gap}} = 3.1$  eV angenommen. Die verschiedenen Austrittsarbeiten und Fermi-Energien sind im richtigen Verhältnis zueinander eingezeichnet. Von allen Komponenten sind die Vakuumniveaus  $E_{\text{vac}}$  und die Fermi-niveaus  $E_F$  eingezeichnet. Außerdem sind Abstände und Dicken sowie die Zustandsdichten der einzelnen Systeme schematisch eingezeichnet. Das Substrat und die Oxid-Schicht befinden sich in direktem Kontakt und damit im thermodynamischen Gleichgewicht, d.h. die Fermi-Niveaus sind ausgeglichen. Im Modell wird angenommen, dass die Tunnelspannung zum einen über der Vakuumbarriere und zum anderen in der halbleitenden Schicht abfällt.

In Abbildung 102(a) ist das System nach Anlegen einer Spannung von  $U = -0.3\text{V}$  zu sehen. Es fließt ein hoher Strom vom System Pd/TiO<sub>x</sub>/Pt(111) in die Wolframspitze, da von den besetzten Zuständen des Pd Elektronen in die unbesetzten Zustände der Spitze tunneln. Damit kann man den steilen Anstieg der Strom-Spannungs-Kennlinie in Abbildung 101(a) erklären.

Bei einer Spannung von  $U = -1\text{V}$  fließt nur noch ein kleiner Strom vom System Pd/TiO<sub>x</sub>/Pt(111) in die Wolframspitze, da in der Nähe der Fermikante keine besetzten Zustände im Pd existieren. Vom Oxidfilm können keine Elektronen zur Spitze tunneln, da man sich im Bandgap der halbleitenden Schicht befindet. Vom Platin-Kristall können auch keine Elektronen zur Spitze tunneln, da der Abstand zur Wolfram-Spitze zu groß ist. Daher geht der Strom für ansteigende Spannungen zurück.

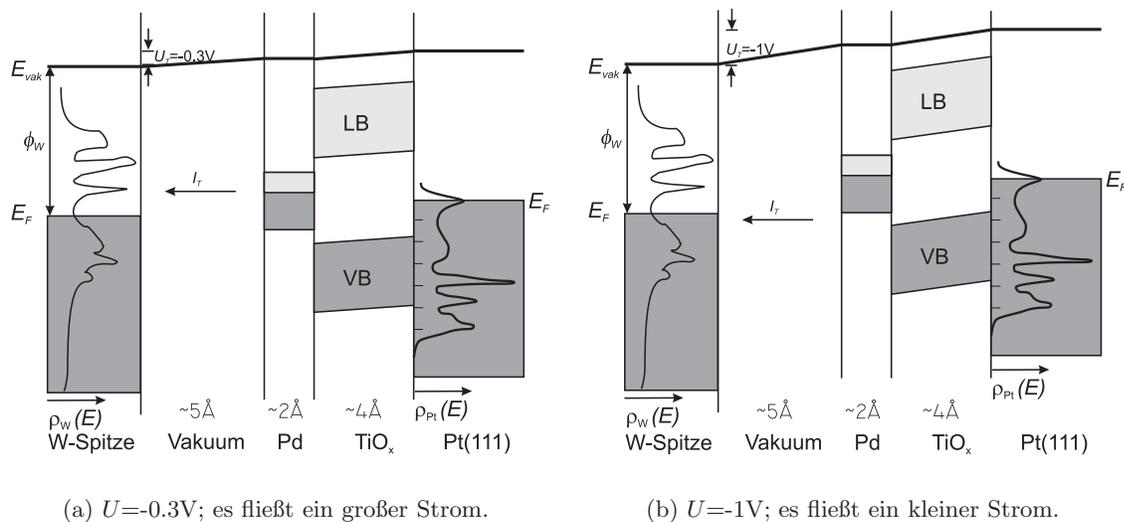


Abbildung 102: Bändermodell des Systems W-Spitze / Vakuumgap / Pd / TiO<sub>x</sub> / Pt(111). Das System befindet sich im Tunnelkontakt und es liegt eine negative Spannung an.

Legt man eine Spannung von  $U = 0.3\text{V}$  an, so fließt wiederum ein hoher Strom von der Wolframspitze in das System Pd/TiO<sub>x</sub>/Pt(111) (vgl. Abbildung 101(a)). Von den besetzten Zuständen der Wolframspitze tunneln die Elektronen in die unbesetzten Zustände des

Palladiums. Dieser Sachverhalt wird in Abbildung 103(a) dargestellt.

Bei einer Spannung von  $U=1V$  fließt nur noch ein kleiner Strom von der Wolframspitze in das System Pd/TiO<sub>x</sub>/Pt(111), da die Zustandsdichte vom Palladiumcluster in dem Bereich Null ist. Weder in das Leitungsband des TiO<sub>x</sub>-Films noch in den weit entfernten Platinkristall können die Elektronen tunneln. Daher geht der Strom für ansteigende Spannungen zurück. Dieser Sachverhalt wird in Abbildung 103(b) dargestellt.

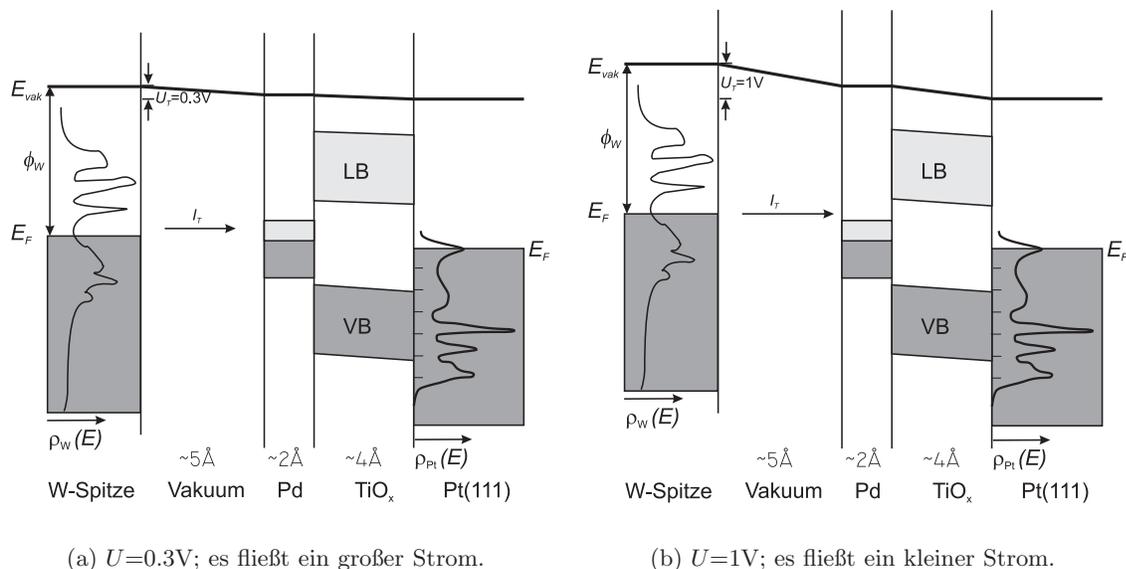
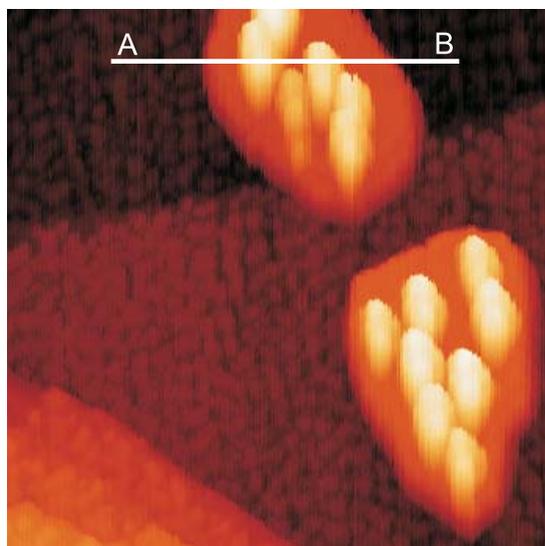
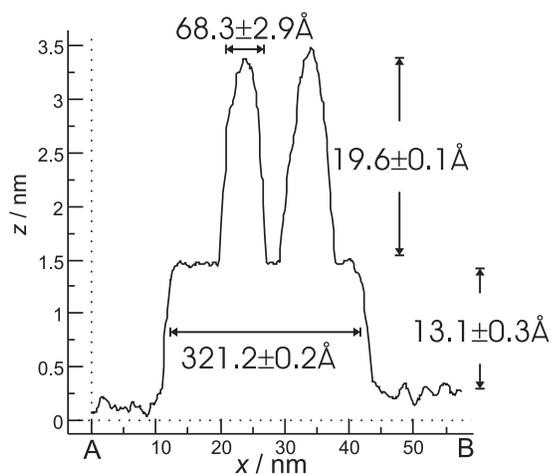


Abbildung 103: Bändermodell des Systems W-Spitze / Vakuumgap / Pd / TiO<sub>x</sub> / Pt(111). Das System befindet sich im Tunnelkontakt und es liegt eine positive Spannung an.

## 6.2 Pd auf TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel

In weiteren Experimenten wurde das Verhalten von Pd auf TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln untersucht. Hierzu wurden TiO<sub>x</sub>-Filme mit  $\Theta > 1.2$  MLE präpariert.

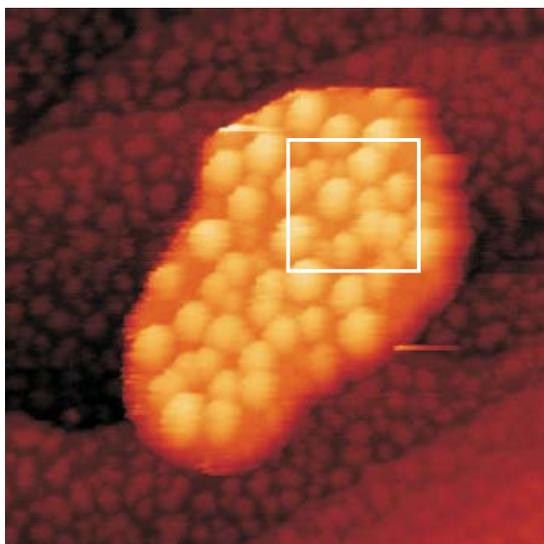
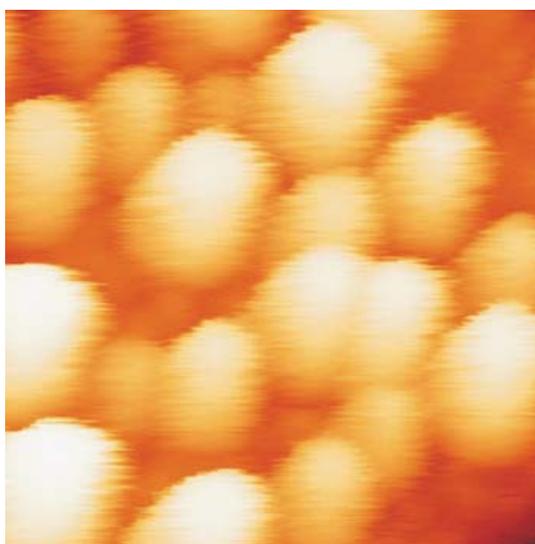
Aufdampfen von Pd führt zu typischen STM-Bildern wie beispielhaft in Abbildung 104(a) gezeigt wird. Pd wächst in Form von Kugeln mit einem Durchmesser von  $68.3 \pm 2.9 \text{ \AA}$  und einer Höhe von  $19.6 \pm 0.1 \text{ \AA}$  auf. Die Morphologie ist im Einklang mit den erwarteten Gitterfehlpasungen zwischen den TiO<sub>2</sub>(100)-Nanopartikeln und Pd von 66.9% (in  $a_1$ -Richtung; vgl. Abbildung 85) und 7.6% (in  $a_2$ -Richtung).

(a)  $U_T=2V$ ,  $I_T=0.16nA$ ,  $894\text{\AA}\times 894\text{\AA}$ 

(b) Schnitt durch Abbildung 104(a) entlang AB

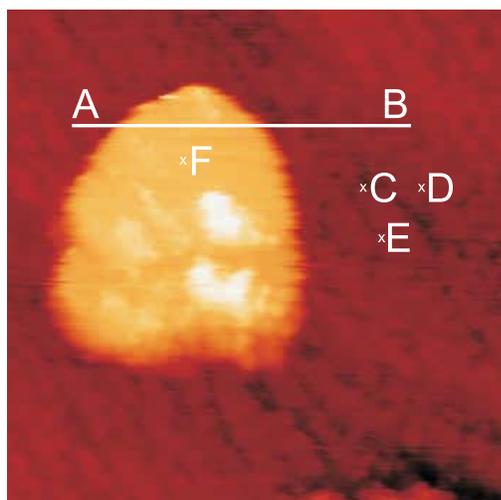
Abbildung 104: Pd-Cluster auf  $TiO_2$ -Nanopartikel

In Abbildung 105 ist ein weiteres STM-Bild von Palladium-Cluster auf  $TiO_2$ -Nanopartikel zu sehen. Der  $TiO_2(100)$ -Nanopartikel hat eine Höhe von 2.25 nm. Die Palladium-Cluster darauf haben einen Durchmesser von 50-60 $\text{\AA}$ .

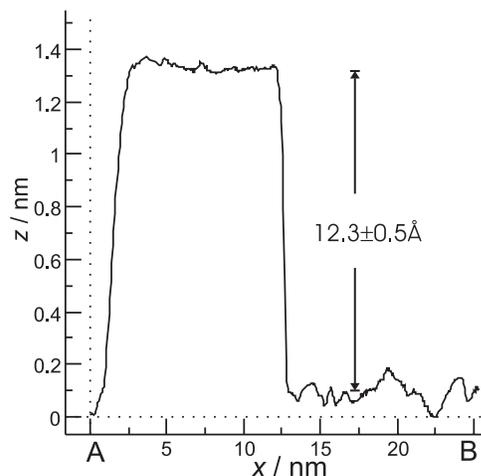
(a)  $U_T=-1V$ ,  $I_T=0.01nA$ ,  $768\text{\AA}\times 768\text{\AA}$ (b) Ausschnitt von Abbildung 105(a),  $U_T=-1V$ ,  $I_T=0.01nA$ ,  $204\text{\AA}\times 204\text{\AA}$ Abbildung 105: Pd-Cluster auf  $TiO_2$ -Nanopartikel

Die Morphologie entspricht weitestgehend dem Verhalten von anderen Edelmetallen (z.B.

Pt) auf TiO<sub>2</sub>(110); 3D-Clusterwachstum ist hier energetisch bevorzugt.



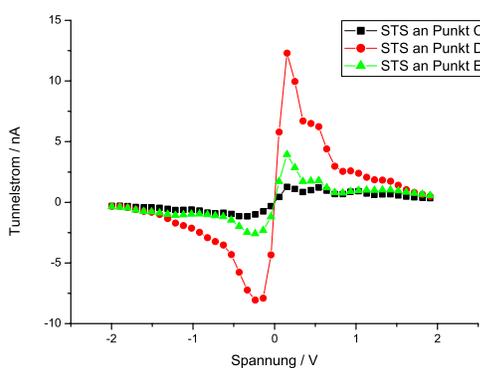
(a)  $U_T=2.55\text{V}$ ,  $I_T=1.65\text{nA}$ ,  $656\text{\AA}\times 656\text{\AA}$



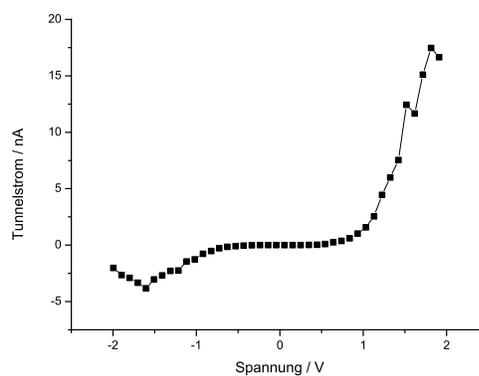
(b) Schnitt durch Abbildung 106(a).

Abbildung 106: Pd-Cluster auf TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel

Die Nanostrukturen in Abbildung 106 wurden mittels STS spektroskopiert. An den Stellen C, D, E befinden sich Pd-Atome auf  $w\text{-TiO}_x$  und an der Stelle F befindet sich Pd auf einem TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel. Die aufgenommenen Strom-Spannungs-Kennlinien werden in Abbildung 107 dargestellt.



(a) STS an den Punkten C, D, E



(b) STS an den Punkten F

Abbildung 107: STS von Pd-Cluster

Am System Pd/ $w\text{-TiO}_x$ /Pt(111) zeigt sich wiederum der *negative differentielle Widerstand* wie schon in Abbildung 101 am System Pd/ $z\text{-TiO}_x$ /Pt(111) zu sehen ist. In Abbildung 107(a) sieht man die Strom-Spannungs-Kennlinie des Pd-Clusters auf einem TiO<sub>2</sub>(100)-

Nanopartikel. Im Vergleich zum unbedeckten  $\text{TiO}_2(100)$ -Nanopartikel in Abbildung 88(b), sieht man in Abbildung 107(a) einige besetzte Zustände ca. 1.5 eV unter dem Fermi-niveau, die den Pd  $4d$ -Zuständen zugeschrieben werden (vgl. Abbildung 89).

## 7 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ultradünne Titanoxidschichten auf der Pt(111)-Einkristalloberfläche herzustellen, auf dieses Pd im Submonolagenbereich abzuscheiden und mittels Rastertunnelmikroskopie (STM), Photoelektronenspektroskopie (XPS), Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) und Streuung niederenergetischer Ionen (ISS) zu charakterisieren. Für die Durchführung der Experimente wurde eine UHV-Apparatur aufgebaut, bestehend aus Präparationskammer mit LEED und Verdampfer, Schleuse, XPS- und STM-Kammer.

Die Titanoxidschichten wurden reaktiv hergestellt, d.h. das Aufdampfen von Titan erfolgte in einer Sauerstoffatmosphäre, nach einem Verfahren, das bereits für einige Metalloxide erfolgreich war (z.B. für Magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (111) auf Pt(111) [65],  $\text{V}_2\text{O}_3$  auf Au(111) [77] und Pd(111) [10],  $\text{CeO}_2$  auf Ru(0001), Ni(111) [78] und Pt(111) [64]) und von SEDONA *et al.* auf  $\text{TiO}_x$  übertragen wurde. Für  $\text{TiO}_x$ /Pt(111) ist dabei eine nachfolgende thermische Behandlung erforderlich, um geordnete Filme zu erzeugen. Durch Variation der Aufdampfmenge und der nachfolgenden Heizbehandlung wurden sechs verschiedene, geordnete Titanoxid-Schichten auf Pt(111) präpariert:  $k$ - $\text{TiO}_x$ ,  $z'$ - $\text{TiO}_x$ ,  $z$ - $\text{TiO}_x$ , *rect*- $\text{TiO}_2$ ,  $w$ - $\text{TiO}_x$  und  $w'$ - $\text{TiO}_x$ . Auf diese ausgewählten Schichten wurde anschließend Palladium aufgedampft und bestimmtes nanoskopisches 3D-Wachstum gefunden. Auf *rect*- $\text{TiO}_2$  wurde Inselwachstum von Pd gefunden. Nach thermischer Behandlung wandeln sich *rect*- $\text{TiO}_2$  in  $z$ - $\text{TiO}_x$  und die Pd-Inseln in 3D-Cluster um.

### Titanoxidfilme auf Pt(111)

Die Experimente beginnen mit der Herstellung einer chemisch sauberen und wohlgeordneten Pt(111)-Einkristalloberfläche. Der Pt(111)-Einkristall wurde mittels XPS, LEED, ISS und STM charakterisiert. LEED zeigt scharfe  $(1 \times 1)$ -Reflexe und einen geringen Hintergrund. XPS und ISS bestätigen, dass die chemischen Verunreinigungen unter der Detektionsschwelle des XPS (ca. 1% einer Atomlage) liegen. STM zeigt eine  $(1 \times 1)$ -rekonstruierte Pt(111)-Oberfläche mit breiten Terrassen (ca.  $100\text{\AA}$ ). Auf die Pt(111)-Oberfläche wurde Titan aus einem thermischen Verdampfer (99.9% Ti) in  $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar aufgedampft. Es wurden  $\text{TiO}_x$ -Bedeckungen mit  $0.4 \leq \Theta \leq 1.2$  MLE hergestellt und untersucht, wobei 1 MLE der Ti-Oberflächendichte  $1.5 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-2}$  entspricht. Um die unterschiedlichen Bedeckungen herzustellen, wurde die Aufdampfzeit  $t$  variiert ( $t=4-12$  min für Bedeckungen von  $\Theta = 0.4 - 1.2$  MLE).

Bei einer Schichtdicke von  $\Theta = 0.4$  MLE findet man eine  $\text{TiO}_x$ -Phase, die hier als  $k$ - $\text{TiO}_x$  bezeichnet wird. Dieser Film benetzt die Pt(111)-Oberfläche und wächst 2D-artig auf, wie die STM-Bilder zeigen. In hochauflösenden STM-Bildern kann man ein Kagomé-Gitter mit einer Gitterkonstanten von  $6\text{\AA}$  erkennen. LEED bestätigt das hexagonale Gitter und zeigt Reflexe einer inkommensurablen Überstruktur mit einer hexagonalen Einheitszelle von  $6 \times 6 \text{\AA}^2$ . Mittels ISS stellt man eine Sauerstoff-Terminierung des Films fest. Der  $k$ - $\text{TiO}_x$ -Film besteht somit aus einer Lage Titan an der Grenzfläche zum Platin, die mit einer Lage Sauerstoff terminiert ist. Die Auswertung der XPS-Spektren ergibt eine Stöchiometrie von  $\text{TiO}_{1.5}$ . Unter allen beobachteten  $\text{TiO}_x$ -Phasen, ist  $k$ - $\text{TiO}_x$  die einzige Phase, die bei Raumtemperatur im UHV nur eine begrenzte Stabilität hat und langsam in  $z$ - $\text{TiO}_x$  übergeht. Bezogen auf das Erscheinungsbild im STM ist 1 MLE  $\text{TiO}_x$ /Pt(111) sehr ähnlich zu 1 MLE  $\text{TiO}_x$ /Ru(0001) [69].

Bei einer Schichtdicke von  $\Theta = 0.8$  MLE lassen sich drei verschiedene Oberflächenphasen vom  $\text{TiO}_x$  nachweisen, die hier als  $z\text{-TiO}_x$ ,  $z'\text{-TiO}_x$  und  $rect\text{-TiO}_2$  bezeichnet werden. Diese drei Phasen haben unterschiedliche chemische Zusammensetzungen, und sie zeigen unterschiedliche Größen der rechteckigen Oberflächen-Elementarzellen.

Beim Heizen von 0.8 MLE reaktiv abgeschiedenes Ti auf eine Temperatur von  $T=823$  K in  $p_{\text{O}_2}=1 \cdot 10^{-7}$  mbar für vier Minuten erhält man  $z\text{-TiO}_x$ . Im STM sieht man einen Film, der ebenfalls die komplette Oberfläche benetzt. Dunkle Reihen mit einem Zick-Zack-Muster verlaufen in einem Abstand von  $8.6 \text{ \AA}$  durch den Film. LEED zeigt Reflexe einer inkommensurablen Überstruktur mit einer rechteckigen Einheitszelle von  $6.8 \times 8.6 \text{ \AA}^2$ . In Matrix-Notation lautet die Überstruktur  $[(2.5, 0), (1.8, 3.6)]$ . STM zeigt einen zusammenhängenden glatten Film mit Reihen, die einen Abstand von  $8.6 \pm 0.2 \text{ \AA}$  haben. Mit XPS findet man eine Stöchiometrie von  $1.3 \pm 0.2$ . Mittels ISS stellt man fest, dass die komplette Oberfläche mit Film bedeckt ist, und dass wiederum eine Sauerstoff-Terminierung vorliegt.

Heizt man einen Pt(111)-Einkristall mit einer Bedeckung von 0.8 MLE reaktiv aufgedampftem Ti auf  $T=673$  K im UHV für vier Minuten, so erhält man  $z'\text{-TiO}_x$  in Form eines Films. LEED zeigt Reflexe, die durch eine kommensurable  $[(6, 0), (3, 6)]$ -Überstruktur erzeugt werden. Dies entspricht einer rechteckigen Oberflächen-Einheitszelle von  $16.6 \times 14.4 \text{ \AA}^2$ . Im STM sieht man einen Film, der ebenfalls die komplette Oberfläche benetzt. Dunkle Reihen mit einem Zick-Zack-Muster verlaufen in einem Abstand von  $14.4 \text{ \AA}$  durch den Film. Mit XPS findet man eine Stöchiometrie von  $1.3 \pm 0.2$ . Mittels ISS konnte man feststellen, dass die komplette Oberfläche mit Film bedeckt ist und dass bei diesem Film wiederum eine Sauerstoff-Terminierung vorliegt.

Wird ein Pt(111)-Kristall mit 0.8 MLE reaktiv aufgedampftem Ti bei  $T=973$  K in  $p_{\text{O}_2}=1 \cdot 10^{-6}$  mbar für 10 min geheizt, so erhält man  $rect\text{-TiO}_2$ . LEED zeigt eine inkommensurable  $[(1.16, 0.18), (0.58, 1.56)]$ -Überstruktur. Da dieser Film im Vergleich zu der  $z'\text{-TiO}_x$ - und der  $z\text{-TiO}_x$ -Phase vermutlich mehr Titan benötigt und bei höheren Temperaturen geheizt wird, benetzt der Film an vielen Stellen die Oberfläche nicht komplett; dies äußert sich im Auftreten isolierter, flacher  $rect\text{-TiO}_2$ -Inseln auf dem Pt-Substrat. Im STM sieht man auf diesen isolierten  $\text{TiO}_2$ -Inseln eine rechteckige Oberflächenstruktur mit einer  $3.8 \times 3.0 \text{ \AA}^2$  großen Masche. Mittels ISS konnte man feststellen, dass nicht die komplette Oberfläche mit  $rect\text{-TiO}_2$ -Film bedeckt ist, und dass im Vergleich zu allen anderen fünf Filmen am meisten Titan an der Film-Oberfläche zu sehen ist. Es liegt bei diesem Film aber dennoch eine Sauerstoff-Terminierung vor. Der Film besteht aus einer Lage Sauerstoff an der Grenzfläche zum Platin, einer Lage Titan und einer Sauerstofflage zum Abschluss. Der  $rect\text{-TiO}_2$ -Film ist der einzige gefundene Film, der nicht aus einer Lage Sauerstoff und einer Lage Titan besteht.

XPS zeigt einen Ti  $2p$ -Peak, der vollständig von  $\text{Ti}^{4+}$  gebildet wird, entsprechend der Stöchiometrie von  $\text{TiO}_2$ . Die LEED-Reflexe sind praktisch identisch mit  $rect\text{-VO}_2/\text{Pd}(111)$  von SURNEV *et al.* [10, 11]. Es wird daher ein entsprechendes Strukturmodell mit geringfügigen Änderungen vorgeschlagen. Ti ersetzt hier das V, die Oberflächen-Einheitszelle ist  $3.8 \times 3.0 \text{ \AA}^2$  und der Verdrehungswinkel zwischen dem Film und der Haupttrichtung auf der Pt(111)-Oberfläche beträgt  $8.3^\circ$ .

Diese 0.8 MLE-Phasen sind reversibel ineinander umwandelbar. Für die Ausbildung der jeweiligen Morphologie der Filme treten jedoch noch zusätzliche Effekte auf. Die verschie-

denen Phasen benötigen vermutlich unterschiedlich viele Titanionen für die vollständige Bedeckung des Pt-Substrats. Außerdem diffundieren im UHV bzw. in einer Sauerstoffatmosphäre geringe Mengen von Titan in oder aus dem Platinsubstrat. Hier ergibt sich tendenziell, dass beim Heizen im UHV Titan in den Platinkristall und bei Heizen in Sauerstoffatmosphäre Titan aus dem Platinkristall diffundiert. Wandelt man 0.8 MLE  $z$ -TiO<sub>x</sub> durch eine thermische Behandlung bei  $T=923$  K in  $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar Sauerstoffatmosphäre in *rect*-TiO<sub>2</sub> um, so erhält man eine Bedeckung, die kleiner ist als 0.8 MLE. *rect*-TiO<sub>2</sub> benötigt mehr Titanionen für die Ausbildung eines 0.8 MLE Films im Vergleich zu  $z$ -TiO<sub>x</sub>. Das könnte die Inselbildung von *rect*-TiO<sub>2</sub> erklären, wenn es durch Umwandlung von 0.8 MLE  $z$ -TiO<sub>x</sub> gebildet wird.

Bei einer Titanbedeckung von  $\Theta = 1.2$  MLE erhält man zwei verschiedene Oberflächenphasen des Titanoxids in Abhängigkeit der Heizbehandlung:  $w$ -TiO<sub>x</sub>- und  $w'$ -TiO<sub>x</sub>. Die  $w$ -TiO<sub>x</sub>-Phase erhält man durch Verdampfen von 1.2 MLE Titan in Sauerstoffatmosphäre gefolgt von Heizen bei  $T=823$  K und  $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-7}$  mbar für 5 min. Das LEED-Beugungsbild ist identisch mit dem LEED-Beugungsbild von BOFFA *et al.* [7] und entspricht einer hexagonalen ( $\sqrt{43} \times \sqrt{43}$ )  $R7.6^\circ$ -Oberflächenstruktur mit einer Oberflächen-Einheitszelle von  $18.2 \times 18.2 \text{ \AA}^2$ . Im Gegensatz zu den Ergebnissen von BOFFA *et al.* ist eine ( $\sqrt{43} \times \sqrt{43}$ )  $R7.6^\circ$ -Struktur erst bei Filmen mit einer Bedeckung von  $\Theta = 1.2$  MLE zu finden. Außerdem stimmen die XPS-Ergebnisse nicht mit denen von BOFFA *et al.* überein. Während diese Autoren TiO<sub>2</sub> finden, zeigt die Auswertung des XPS-Ti2*p*-Spektrums eine Zusammensetzung von TiO<sub>1.1</sub>. In STM-Bildern sieht man einen flachen zusammenhängenden Film, der die komplette Oberfläche benetzt. Hochaufgelöste STM-Bilder der leeren Probenzustände zeigen ein hexagonales Netz von schwarzen Löchern mit einer Periodizität von  $18.2 \text{ \AA}$ . Es wird ein Kugelmodell vorgeschlagen, das die STM-Bilder erklären kann. Ein hexagonales Gitter mit einer Gitterkonstanten von  $3.37 \text{ \AA}$  liegt um  $1.4^\circ$  verdreht auf dem hexagonalen Gitter des Platinsubstrats. Ein Koinzidenzgitter bildet das mit dem STM gefundene hexagonale Netz von schwarzen Löchern. Mittels Ionenstreuung konnte man wiederum eine Sauerstoff-Terminierung dieses Films finden. Die  $w$ -TiO<sub>x</sub>-Phase ist also an der Oberfläche mit einer Sauerstofflage und an der Grenzfläche zum Platinsubstrat mit einer Titanlage terminiert.

Ähnlich wie bei den kleineren Bedeckungen erhält man durch Heizen der 1.2 MLE Titanoxid im UHV bei  $T=723$  K für 4 min eine reduzierte Phase, die hier mit  $w'$ -TiO<sub>x</sub> bezeichnet wird. Im LEED-Bild sieht man eine koinzidenturale ( $7 \times 7$ )  $R21.8^\circ$ -Struktur. Eine Auswertung der XPS-Daten liefert eine Stöchiometrie von TiO<sub>1.0</sub>. In STM-Bildern sieht man einen flachen zusammenhängenden Film, der die komplette Oberfläche benetzt. Hochaufgelöste STM-Bilder der besetzten Probenzustände zeigen ein hexagonales Netz von schwarzen Löchern mit einer Periodizität von  $19.4 \text{ \AA}$ . Es wird ein Kugelmodell vorgeschlagen, das die STM-Bilder erklären kann. Ein hexagonales Gitter mit einer Gitterkonstanten von  $3.21 \text{ \AA}$  liegt auf dem hexagonalen Gitter des Platinsubstrats. Ein Koinzidenzgitter bildet das mit dem STM gefundenen hexagonalen Netz von schwarzen Löchern. Mittels Ionenstreuung konnte man wiederum eine Sauerstoff-Terminierung dieses Films finden. Die  $w'$ -TiO<sub>x</sub>-Phase ist also an der Oberfläche mit einer Sauerstofflage und an der Grenzfläche zum Platinsubstrat mit einer Titanlage terminiert.

Bei allen Bedeckungen bilden sich neben den Titanoxid-Filmen auch nanoskopische, kristalline Partikel auf den Filmen. XPS-Messungen lassen den Schluss zu, dass diese Nano-

partikel die Stöchiometrie  $\text{TiO}_2$  besitzen. XPD-Experimente von SEDONA *et al.* [68] zeigen, dass sie mit der (100)-Oberfläche terminiert sind. In STM-Bildern sieht man, dass Nanopartikel auf dem  $w\text{-TiO}_x$ -Film aufwachsen. Erhöht man den Bedeckungsgrad sukzessive durch wiederholtes, reaktives Aufdampfen von Ti auf einen  $w\text{-TiO}_x$ -Film, so findet man nach 0.4 MLE mit STM statistisch verteilte flache Nanopartikel (Höhe 2-4 nm, Breite 10-40 nm). Bringt man weitere 2.8 MLE Titan in Sauerstoffatmosphäre auf, so koalysieren die Nanopartikel teilweise. Sie haben dann eine mittlere Höhe von 6-10 nm und eine Breite von 20-50 nm. Die Oberfläche erscheint im STM sehr rau. Zwischen den epitaktischen  $\text{TiO}_2(100)$ -Nanopartikeln ist der Film aber weiterhin geordnet. Man kann vermuten, dass die  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel auf dem Film aufwachsen und nicht direkt auf dem Pt-Einkristall unter teilweiser Gittertransformation des Films entstehen.

In LBH-Bildern ist die lokale Barrierenhöhe auf einem  $\text{TiO}_2(100)$ -Nanopartikel größer als auf dem  $w\text{-TiO}_x$ - bzw.  $w'\text{-TiO}_x$ -Film. Mit dem STM kann lokal die Strom-Spannungskennlinie der Nanopartikel bestimmt werden. Sie zeigen das Verhalten eines Isolators, in Übereinstimmung mit der elektronischen Bandstruktur von stöchiometrischem  $\text{TiO}_2$ .

### Palladium auf Titanoxidfilmen

Ausgewählte Titanoxidfilme dienen als Substrat, um darauf Palladium im Submonolagen-Bereich aufzudampfen. Die entscheidende Größe, ob das Palladium schichtweise oder als dreidimensionaler Cluster aufwächst, ist die Fehlpassung zwischen  $\text{TiO}_x$ -Film und Palladium.

Bei *rect*- $\text{TiO}_2$  liegt die Fehlpassung zwischen *rect*- $\text{TiO}_2$  und den dicht-gepackten Pd-Reihen 38.2% (in  $a_1$ -Richtung) bzw. 9.1% (in  $a_2$ -Richtung). Daher sind die mechanischen Spannungen zwischen  $\text{TiO}_x$ -Film und Palladium relativ gering und entsprechend findet man 2D-Pd-Inseln. Die größten Pd-Inseln bestehen aus einigen 1000 Pd-Atomen. Im LEED führt das zu einer Erhöhung des Untergrundes, während die Beugungsreflexe von *rect*- $\text{TiO}_2$  erhalten bleiben.

Heizt man solche Proben mit Pd-Inseln auf *rect*- $\text{TiO}_2$ , dann findet man eine Umwandlung in  $z\text{-TiO}_x$  und eine Änderung der Pd-Morphologie. Die Umwandlung der *rect*- $\text{TiO}_2$  in  $z\text{-TiO}_x$  wurde bei unbedeckten  $\text{TiO}_x$ -Filmen nicht gefunden. Ebenfalls bemerkenswert ist die niedrige Umwandlungstemperatur von  $T=423$  K, die dem Vorhandensein von Palladium als Katalysator zugeschrieben wird. Gegenüber  $z\text{-TiO}_x$  ist die Fehlanpassung von Pd 150.9% (in  $a_1$ -Richtung) bzw. 216.4% (in  $a_2$ -Richtung); dies führt zu mechanischen Spannungen. Im STM erscheinen daher kleine kreisrunde Pd-Cluster. Dadurch verringert sich die gemeinsame Grenzfläche. Strom-Spannungskennlinien an den Pd-Clustern auf 0.8 MLE  $z\text{-TiO}_x$ -Film zeigen Maxima bei ca.  $\pm 0.5$  V und einen Abfall bei größeren positiven und kleineren negativen Spannungen. Das System zeigt also einen negativen differentiellen Widerstand. Auf  $w\text{-TiO}_x$ -Filmen und  $\text{TiO}_2(100)$ -Nanopartikeln wächst Pd immer als dreidimensionaler Cluster auf. Geordnetes Wachstum auf den  $9.1\text{\AA}$  entfernten Löchern von  $w\text{-TiO}_x$  findet aber bei Raumtemperatur und dem (hier benutzten) Aufdampfprozess nicht statt.

## Literatur

- [1] P. Cox  
*Transition metal Oxides. An introduction to their electronic structure and properties*  
(Oxford: Clarendon Press, 1995).
- [2] V. Henrich und P. Cox  
*The surface science of metal oxides*  
(Cambridge University Press, 1996).
- [3] S. Degen, C. Becker und K. Wandelt  
*Thin alumina films on Ni<sub>3</sub>Al(111): A template for nanostructured Pd cluster growth*  
Faraday Discussions **125**, S. 343 (2003).
- [4] U. Diebold  
*The surface science of titanium dioxide*  
Surface Science Reports **48**, S. 53–229 (2002).
- [5] W. Göpel, G. Rocker und R. Feierabend  
*Intrinsic defects of TiO<sub>2</sub>(110) - Interaction with chemisorbed O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, and CO<sub>2</sub>*  
Physical Review B **28**, S. 3427 (1983).
- [6] O. Dulub, W. Hebenstreit und U. Diebold  
*Imaging cluster surfaces with atomic resolution: The strong metal-support interaction state of Pt supported on TiO<sub>2</sub>(110)*  
Physical Review Letters **84**, S. 3646–3649 (2000).
- [7] A. Boffa, H. Galloway, P. Jakobs, J. Benitez, J. Batteas, M. Salmeron, A. Bell und G. Somorjai  
*The growth and structure of titanium-oxide films on Pt(111): Investigated by LEED, XPS, ISS, and STM*  
Surface Science **326**, S. 80–92 (1995).
- [8] T. Matsumoto, M. Batzill, S. Hsieh und B. Koel  
*Fundamental studies of titanium oxide-Pt(100) interfaces - I. Stable high temperature structures formed by annealing TiO<sub>x</sub> films on Pt(100)*  
Surface Science **572**, S. 127–145 (2004).
- [9] T. Matsumoto, M. Batzill, S. Hsieh und B. Koel  
*Fundamental studies of titanium oxide-Pt(100) interfaces - II. Influence of oxidation and reduction reactions on the surface structure of TiO<sub>x</sub> films on Pt(100)*  
Surface Science **572**, S. 146–161 (2004).
- [10] S. Surnev, L. Vitali, M. Ramsey, F. P. Netzer, G. Kresse und J. Hafner  
*Growth and structure of ultrathin vanadium oxide layers on Pd(111)*  
Physical Review B **61**, S. 13945–13954 (2000).
- [11] S. Surnev, G. Kresse, M. Sock, M. Ramsey und F. Netzer  
*Surface structures of ultrathin vanadium oxide films on Pd(111)*  
Surface Science **495**, S. 91–106 (2001).

- [12] S. Surnev, J. Schoiswohl, G. Kresse, M. G. Ramsey und F. P. Netzer  
*Reversible dynamic behavior in catalyst systems: Oscillations of structure and morphology*  
Physical Review Letters **89**, S. 246101 (2002).
- [13] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel  
*Tunneling through a controllable vacuum gap*  
Applied Physical Letters **40**, S. 178–180 (1982).
- [14] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel  
*Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*  
Physical Review Letters **49**, S. 57–61 (1982).
- [15] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel  
*7×7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space*  
Physical Review Letters **50**, S. 120 (1983).
- [16] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel  
*(111) Facets as the origin of reconstructed Au(110) surfaces*  
Surface Science **131**, S. L131 (1983).
- [17] J. Tersoff und N. Lang  
*Theory of Scanning Tunneling Microscopy*  
in: *Scanning Tunneling Microscopy* (herausgegeben von J. A. Stroscio und W. J. Kaiser)  
Bd. 27 von *Methods of Experimental Physics*, Kap. 1  
(Academic Press, Inc., Boston, San Diego, New York, London, Sydney, Tokyo, Toronto, 1993).
- [18] J. Tersoff und D. Hamann  
*Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope*  
Physical Review Letters **50**, S. 1998–2001 (1983).
- [19] J. Tersoff und D. Hamann  
*Theory of the Scanning Tunneling Microscope*  
Physical Review B **31**, S. 805–813 (1985).
- [20] J. Bardeen  
*Tunneling from a many-particle point of view*  
Physical Review Letters **6**, S. 57–59 (1961).
- [21] C. Chen  
*Tunneling matrix-elements in 3-dimensional space - The derivative rule and the sum-rule*  
Physical Review B **42**, S. 8841 (1990).
- [22] P. Price  
*Handbook on Semiconductors*  
Kap. 12, Electron Tunneling in Semiconductors  
(Elsevier, Amsterdam, 1992).

- [23] R. Hamers  
*Scanning tunneling microscopy I*  
Bd. 83  
(Springer series in surface science, Springer-Verlag, Berlin, 1994).
- [24] K.-H. Hellwege und O. Madelung  
*Neue Serie, Gruppe III: Physik von Festkörperoberflächen*  
Bd. 24 von *Landolt-Börnstein - Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik*  
(Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984).
- [25] R. Hamers  
*Scanning tunneling microscopy and spectroscopy: Theory, techniques and applications*  
Bd. 83  
(Springer series in surface science, VCH, Weinheim, 1993).
- [26] J. Viernow, D. Petrovykh, A. Kirakosian, J. Lin, F. Henzler und F. Himpsel  
*Chemical imaging of insulators by STM*  
Physical Review B **59**, S. 10356 (1999).
- [27] S. Speller  
*Die Struktur von Metall-Einkristall-Oberflächen auf atomarer Ebene- eine Untersuchung mit Rastertunnelmikroskopie an den Beispielen Au und Pb*  
Dissertation, Universität Osnabrück (1995).
- [28] D. Ostermann, G. Walther und K. Schierbaum  
*Local-barrier-height imaging of  $TiO_2(110)$  surfaces*  
Physical Review B **71**, S. 1 (2005).
- [29] M. Yoon, H. Mai und R. Willis  
*Large modulation-amplitude, local barrier-height, scanning tunneling microscopy*  
Europhysics Letters **54**, S. 626 (2001).
- [30] W. Hofer  
*Challenges and errors: interpreting high resolution images in scanning tunneling microscopy*  
Progress in Surface Science **71**, S. 147 (2003).
- [31] G. Binnig, N. Garcia, H. Rohrer, J. Soler und F. Flores  
*Electron metal-surface interaction potential with vacuum tunneling - observation of the image force*  
Physical Review B **30**, S. 4816 (1984).
- [32] N. Lang  
*Apparent barrier height in scanning tunneling microscopy*  
Physical Review B **37**, S. 10395 (1988).
- [33] L. Olesen, M. Brandbyge, M. Sørensen, K. Jakobsen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard und F. Besenbacher  
Physical Review Letters **76**, S. 1485 (1996).

- [34] C. Chen  
*Scanning tunneling microscopy III: Theory of STM and related scanning probe methods*  
Bd. 29, S. 141  
(Springer series in surface science, 1996).
- [35] H. Hertz  
*Über sehr schnelle elektrische Schwingungen*  
Annalen der Physik und Chemie **31**, S. 421 (1887).
- [36] W. Hallwachs  
Annalen der Physik und Chemie **37**, S. 666 (1889).
- [37] A. Einstein  
Annalen der Physik und Chemie **37**, S. 938 (1905).
- [38] D. Briggs und M. Seah  
*Practical Surface Analysis*  
Bd. 1  
(John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1990).
- [39] M. Henzler und W. Göpel  
*Oberflächenphysik des Festkörpers*  
(Teubner Studienbücher Physik, 1991).
- [40] S. Tanuma, C. Powell und D. Penn  
*Calculations of electron inelastic mean free paths (IMFPS): Evaluation of calculated IMFPS and of the predictive IMFFP formula TPP-2 for electron energies between 50 and 2000 eV*  
Surface and Interface Analysis **21**, S. 165 (1993).
- [41] L. de Broglie  
The London, Edinburgh, and Dublin Phil. Mag. and J. of Sci. **47**, S. 446 (1924).
- [42] C. Davisson und L. Germer  
*Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel*  
Physical Review **30**, S. 705–740 (1927).
- [43] M. A. van Hove, W. H. Weinberg und C. M. Chan  
*Low-Energy Electron Diffraction*  
(Springer Verlag, Berlin, 1986).
- [44] M. Hoheisel  
*Rastertunnelmikroskopie an der Pt<sub>3</sub>Sn(111)-Oberfläche*  
Diplomarbeit, Universität Osnabrück (1998).
- [45] D. Smith  
*Scattering of Low-Energy Noble Gas Ions from Metal Surfaces*  
Journal of Applied Physics **38**, S. 340–347 (1967).
- [46] E. Taglauer  
*Ion Scattering Spectroscopy*

- in: *Ion spectroscopies for surface analysis* (herausgegeben von A. W. Czanderna und D. Hercules)  
Bd. 2, S. 363–416  
(Plenum Press, New York and London, 1991).
- [47] M. Aschoff  
*Strukturuntersuchungen an der Au<sub>3</sub>Pd(113)- und der Au<sub>3</sub>Pd(001)-Einkristalloberfläche*  
Dissertation, Universität Osnabrück (1986).
- [48] H. Niehus, W. Heiland und E. Taglauer  
*Low-energy ion scattering at surfaces*  
Surface Science Reports **17**, S. 213–303 (1993).
- [49] K. Besocke, M. Teske und J. Frohn  
*Investigation of silicon in air with a fast scanning tunneling microscope*  
Journal of Vacuum Science and Technology A **6**, S. 408 (1988).
- [50] K. Besocke  
*An easily operable scanning tunneling microscope*  
Surface Science **181**, S. 145 (1987).
- [51] U. Berner  
*Struktur und Reaktivität ultradünner Ceroxidschichten auf Pt(111)-Einkristalloberflächen: Untersuchungen mit Rastertunnelmikroskopie, Photoemission und IR-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie*  
Dissertation, Universität Düsseldorf (2002).
- [52] J. Moulder, W. Stickle, P. Sobol und K. Bomben, Hg.  
*Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*  
(Physical Electronics Industries, Inc., 6509 Flying Cloud Drive, Eden Prairie, Minnesota 55343, 2003).
- [53] M. Pohl  
*Katalytische Chemie von CO<sub>2</sub> an sauberen und modifizierten Kupferoberflächen untersucht mittels oberflächenverstärkter Ramanspektroskopie und Röntgen-Photoemissionsspektroskopie*  
Dissertation, Universität Düsseldorf (1998).
- [54] Unifit  
<http://www.uni-leipzig.de/~unifit/>.
- [55] D. Gonbeau, C. Guimon, G. Pfisterguillouzo, A. Levasseur, G. Meunier und R. Dormoy  
*XPS study of thin-films of titanium oxysulfides*  
Surface Science **254**, S. 81–89 (1991).
- [56] LEEDpat2  
<http://w3.rz-berlin.mpg.de/~hermann/LEEDpat/>.
- [57] LEEDsim  
<http://www.creaphys.de>.

- [58] M. A. Herman und H. Sitter  
*Molecular Beam Epitaxy - Fundamentals and Current Status*  
(Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1989).
- [59] A. Zangwill  
*Physics at surfaces*  
(Cambridge University Press, 1992).
- [60] W. Unertl  
*Physical Structure*  
(Elsevier Science, Netherlands, 1996).
- [61] V. Bogomolov und V. Zhuse  
*Anisotropy of the hall effect in partially-reduced single-crystal rutile ( $\text{TiO}_2$ )*  
Soviet Physics-Solid State **11**, S. 2404–2408 (1964).
- [62] U. Diebold, J. Lehman, T. Mahmoud, M. Kuhn, G. Leonardelli, W. Hebenstreit, M. Schmid und P. Varga  
*Intrinsic defects on a  $\text{TiO}_2(110)(1\times 1)$  surface and their reaction with oxygen: a scanning tunneling microscopy study*  
Surface Science **411**, S. 137–153 (1998).
- [63] R. Schaub, P. Thostrup, N. Lopez, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, J. Nørksov und F. Besenbacher  
*Oxygen vacancies as active sites for water dissociation on rutile  $\text{TiO}_2(110)$*   
Physical Review Letters **87**, S. 266104–1 (2001).
- [64] U. Berner und K. Schierbaum  
*Cerium oxides and cerium-platinum surface alloys on  $\text{Pt}(111)$  single-crystal surfaces studied by scanning tunneling microscopy*  
Physical Review B **65**, S. 235404 (2002).
- [65] S. Shaikhutdinov, M. Ritter, X. Wang, H. Over und W. Weiss  
*Defect structures on epitaxial  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$  films*  
Physical Review B **60**, S. 11062–11069 (1999).
- [66] U. Bardi  
*On the composition and structure of thin-layers of titanium-oxide on platinum surfaces*  
Catalysis Letters **5**, S. 81–88 (1990).
- [67] Z. Liu und M. Vannice  
*Characterization and chemical behavior of submonolayer coverages of titania on a Pt foil*  
Surface Science **350**, S. 45–59 (1996).
- [68] F. Sedona, M. Eusebio, G. A. Rizzi, G. Granozzi, D. Ostermann und K. Schierbaum  
*Epitaxial  $\text{TiO}_2$  nanoclusters on  $\text{Pt}(111)$ : a structural study by photoelectron diffraction and scanning tunneling microscopy*  
Physical Chemistry Chemical Physics **7**, S. 697–702 (2005).

- [69] A. Mannig, Z. Zhao, D. Rosenthal, K. Christmann, H. Hoster, H. Rauscher und R. Behm  
*Structure and growth of ultrathin titanium oxide lms on Ru(0001)*  
Surface Science **576**, S. 29–44 (2005).
- [70] G. Kresse, S. Surnev, M. Ramsey und F. Netzer  
*First-principles calculations for  $V_xO_y$  grown on Pd(111)*  
Surface Science **492**, S. 329–344 (2001).
- [71] R. Bennett, C. Pang, N. Perkins, R. Smith, P. Morrall, R. Kvon und M. Bowker  
*Surface structures in the SMSI state; Pd on (1×2) reconstructed TiO<sub>2</sub>(110)*  
Journal of Physical Chemistry B **106**, S. 4688–4696 (2002).
- [72] P. Hardman, P. Wincott, G. Thornton, A. Kaduwela und C. Fadley  
*X-ray photoelectron diffraction and Auger electron diffraction from TiO<sub>2</sub>(100)*  
Physical Review B **60**, S. 11700–11706 (1999).
- [73] C. Fadley  
*Angle-resolved x-ray photoelectron-spectroscopy*  
Progress in Surface Science **16**, S. 275–388 (1984).
- [74] G. Richter  
*Charakterisierung der Keimbildung und des Wachstums dünner Pd-Schichten auf der SrTiO<sub>3</sub>(001)-Oberfläche*  
Dissertation, Max-Planck-Institut für Metallforschung (2000).
- [75] K.-H. Hellwege und O. Madelung  
*Neue Serie, Gruppe III: Physik von Festkörperoberflächen*  
Bd. 13, Metalle: Phononenzustände, Elektronenzustände und Fermiflächen von  
*Landolt-Börnstein - Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik*  
(Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984).
- [76] J. Park, R. Phaneuf und E. Williams  
*Scanning tunneling spectroscopy of field-induced Au nanodots on ultrathin oxides on Si(100)*  
Journal of Vacuum Science and Technology B **19**, S. 523–526 (2001).
- [77] K. Lewis, S. Oyama und G. Somorjai  
*The preparation and reactivity of thin, ordered films of vanadium-oxide on Au(111)*  
Surface Science **233**, S. 75–83 (1990).
- [78] D. Mullins, P. Radulovic und S. Overbury  
*Ordered cerium oxide thin films grown on Ru(0001) and Ni(111)*  
Surface Science **429**, S. 186–198 (1999).

**Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht in:**

F. Sedona, M. Eusebio, G. A. Rizzi, G. Granozzi, D. Ostermann, K. Schierbaum, “*Epitaxial TiO<sub>2</sub> nanoparticles on Pt(111): a structural study by photoelectron diffraction and scanning tunneling microscopy*”, Physical Chemistry Chemical Physics. 7 (2005) 697-702

F. Sedona, G. Rizzi, S. Agnoli, F. X. Llabrés Xamena, A. Papageorgiou, D. Ostermann, M. Sambì, P. Finetti, K. Schierbaum, G. Granozzi, “*Ultrathin TiO<sub>x</sub> films on Pt(111): a LEED, XPS and STM investigation*”, akzeptiert beim Journal of the Physical Chemistry B

D. Ostermann, G. Walther, K. Schierbaum, “*Local-barrier-height images of TiO<sub>2</sub>(110) surfaces*”, Physical Review. B 71 (2005) 235416

D. Ostermann, “*TiO<sub>x</sub> films on Pt(111)*”, Barcelona, European Cooperation in the field of scientific und technical research (COST), Oktober 2004, Vortrag

D. Ostermann, K. Schierbaum, “*Ordered TiO<sub>x</sub> films on Pt crystal surfaces*”, Nizza, European Cooperation in the field of scientific und technical research (COST), Posterbeitrag

K. Schierbaum, D. Ostermann, “*Intrinsic defects of TiO<sub>2</sub>(110) studied with local barrier height imaging and STM*”, Nizza, European Cooperation in the field of scientific und technical research (COST), Posterbeitrag

F. Sedona, F. X. Llabrés Xamena, G. A. Rizzi, G. Granozzi, D. Ostermann, K. Schierbaum, “*Growth and structure of ultrathin films of TiO<sub>x</sub> on Pt(111)*”, Turin, The Fourth International Workshop on oxide surfaces (IWOX-4), Posterbeitrag

U. Mick, D. Ostermann, K. Schierbaum “*Combined local barrier height and STM studies on Pt/TiO<sub>2</sub>(110) and TiO<sub>x</sub>/Pt(111)*”, Berlin, European Conference on Surface Science (ECOSS 23), Posterbeitrag

# Abkürzungen

In dieser Arbeit werden folgende Abkürzungen benutzt:

a.u.	willkürliche Einheiten (arbitrary units)
<i>et al.</i>	und andere (et alii)
eV	Elektronenvolt
CCD	Ladungsgekoppeltes Bauelement (charge coupled device)
CCM	Rastertunnelmikroskopie mit konstantem Strom (constant current mode)
ccp	kubisch dichtesten Kugelpackung (cubic close packed)
CHM	Rastertunnelmikroskopie mit konstanter Höhe (constant height mode)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
fcc	kubisch flächenzentriert (face centered cubic)
FWHM	Volle Breite bei halber Maximumhöhe (full width at half maximum)
hcp	hexagonal dichteste Kugelpackung (hexagonal close packed)
LBH	Lokale Barrierenhöhe
LEED	Elektronenbeugung bei niedrigen Energien (low energy electron diffraction)
MBE	Molekularstrahlepitaxie (molecular beam epitaxy)
MLE	äquivalente Monolage (monolayer equivalent)
QMS	Quadrupolmassenspektroskopie
REM	Rasterelektronenmikroskopie
STM	Rastertunnelmikroskopie (scanning tunneling microscopy)
STS	Rastertunnelspektroskopie (scanning tunneling spectroscopy)
UHV	Ultrahochvakuum
WKB	Wentzel-Kramers-Brillouin
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (x-ray photoelectron spectroscopy)
XPD	Röntgen-Photoelektronenbeugung (x-ray photoelectron diffraction)
$c$	Lichtgeschwindigkeit
$D$	Diffusionskonstante
$e$	Elementarladung
$E_a$	Aktivierungsenergie
$E_F$	FERMI-Energie
$E_{\text{Gap}}$	Gap-Energie
$h$	PLANK'sches Wirkungsquantum
$\rho$	Zustandsdichte
$\kappa$	Abklinglänge
$k_B$	BOLTZMANN-Konstante
$\lambda$	mittlere freie Weglänge
$m_e$	Elektronenmasse
$\phi$	Austrittsarbeit
$\sigma$	Cofieldfaktor
$\sigma_T$	Tunnelleitwert
$\Theta$	Bedeckungsgrad
$\vec{a}_i$	Gittervektoren im Realraum
$\vec{a}_i^*$	Gittervektoren im reziproken Raum
$\vec{G}$	reziproker Gittervektor
$\vec{K}$	Wellenvektor

# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Physik der kondensierten Materie in der Abteilung für Materialwissenschaft der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, bedanken. Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. K. Schierbaum für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die Überlassung des interessanten Themas und für die zahlreichen und fruchtbaren wissenschaftlichen Diskussionen,

Herrn Prof. Dr. T. Heinzl für die Übernahme des Koreferats,

Herrn Prof. Dr. G. Granozzi und Dipl. Chem. F. Sedona von der Universität Padua/Italien für die fruchtbare Zusammenarbeit,

Herrn Dr. D. Zerulla für die zahlreichen und anregenden Diskussionen bei den täglichen Kaffeepausen,

Herrn Dipl. Phys. M. Kölbach, Herrn Dr. G. Isfort und Herrn Dipl. Phys. U. Mick für die freundschaftliche und kompetente Unterstützung,

Frau K. Lütjens für ihre bereitwillige und unkomplizierte Hilfe in jeder Situation des Institutslebens,

Herrn D. Gherban für die schnelle Lösung sämtlicher Elektronik- und Linux-Probleme,

Herrn J. van Ommen für die schnelle und zuverlässige technische Unterstützung,

allen IPkM-Mitgliedern, insbesondere F. Piegay, T. Staudt, S. Evers, J. Liebetrau und B. Moser

der EU für die Finanzierung des Projekts "Nanostructures for Chemical Sensors",

Tanja und Ingo für die Suche nach den vielen Tippfehlern.

Meinen Eltern für das in mich gesetzte Vertrauen und die Unterstützung während meines gesamten Studiums und meiner Doktorandenzeit.

Und ganz besonders möchte ich mich bei meiner zukünftigen Frau Sandra für ihre Geduld und ihre liebe Unterstützung in allen Lebenslagen bedanken.

# Erklärung

Die hier vorgelegte Dissertation habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 04.12.2005



(Dieter Ostermann)