

2 Titan, Rhenium und Ruthenium

Die Substrate für das Titanoxidwachstum sollten neben den metallischen folgende Eigenschaften aufweisen: geringe Mischbarkeit mit Titan und gute Gitteranpassung für bestimmte Titanoxidoberflächen. Rhenium nimmt erst oberhalb von 1400°C Titan auf, und die grabenförmige Re(10-10)-Oberfläche zeigt eine sehr gute Gitteranpassung zu Brookit(001) und die in [1-210]-Richtung verdoppelte Re(10-10)-Einheitsmasche zu Rutil(011). Eine gute Anpassung besteht zu Rutil(100). Ruthenium hingegen nimmt schon unterhalb von 600°C Titan auf. Die hier gewählte Ru(0001)-Oberfläche zeigt eine ähnliche Gitteranpassung, ist aber hexagonal und kristallographisch „glatt“.

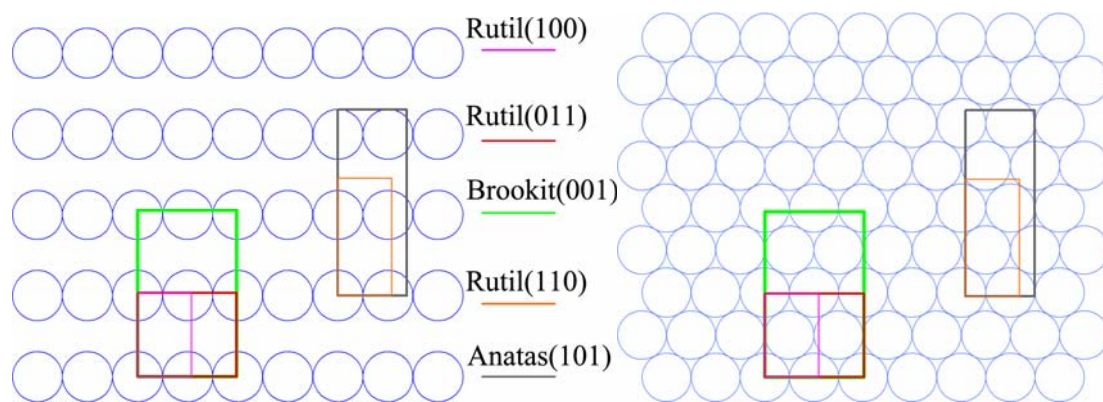


Abbildung 2.0-1: Größenanpassung von fünf Titandioxidoberflächen auf links: der Re(10-10) und rechts: der hexagonalen Ru(0001)-Oberfläche

Für einen optischen Eindruck sind in Abbildung 2.0-1 die Elementarzellen der drei verschiedenen TiO₂-Oberflächen und zum Vergleich die zwei thermodynamisch stabilsten Oberflächen (Rutil(110) und Anatas(101)) [17,18]) auf den Substratoberflächen dargestellt. Insofern sind die Substrate hervorragend geeignet, den Einfluss des Substrates auf das Titanoxidfilmwachstum zu studieren.

2.1 Rhenium

Rhenium ist ein silbrig-weiß glänzendes Metall. Es ist ein sehr seltenes Element in der Erdhülle (Masseanteil 10^{-7} %) und wurde 1925 nach gezielter Suche von Ida Tacke, Walter Noddack und Otto Berg mittels Röntgenspektroskopie entdeckt und nach dem Rhein benannt. Grundlage vieler technischer Anwendungen ist der hohe Schmelzpunkt (zweitöchster nach Wolfram), so in Glühkathoden und Thermoelementen dieses Metalls. Weiterhin findet Rhenium als Katalysator Verwendung, z.B. als PtRe-Legierung beim Reforming-Prozess. Ein großer Vorteil hierbei ist seine Unempfindlichkeit gegenüber den Katalysatorgiften Schwefel,

Phosphor und Stickstoff. Rhenium kristallisiert in hexagonal dichtester Kugelpackung mit den Gitterkonstanten ($a = 2,761 \text{ \AA}$, $c = 4,4576 \text{ \AA}$) [19].

2.1.1 Die Re(10-10)-Oberfläche

Die (10-10)-Oberfläche der hexagonal dichtesten Kugelpackung ist ein spezieller Fall, weil diese Fläche nicht eindeutig definiert ist. Der Kristall kann auf zwei verschiedene Arten geschnitten werden. In der Abbildung 2.1-1 links sind eine primitive und eine symmetrieadaptierte Elementarzelle des Rheniums mit den Gittervektoren (a_1 , a_2) bzw. (a_1 , a_2 , a_3) im Aufriss gezeigt. Die grüne und die rote gestrichelte Linie deuten die zwei unterschiedlichen Schnittmöglichkeiten an. Die resultierenden Oberflächen sind rechts gezeigt. Die rechte der Oberflächen besitzt die geringere Korrugation, die exponierten Rheniumatome haben acht Nachbarn, in der linken sind es nur sechs. Die Intuition des Chemikers stimmt sofort für die Oberfläche mit der höheren Anzahl an Nachbarn, und tatsächlich bewiesen David und Zehner mittels LEED I-V-Analyse [20], dass diese die real vorkommende Oberfläche darstellt.

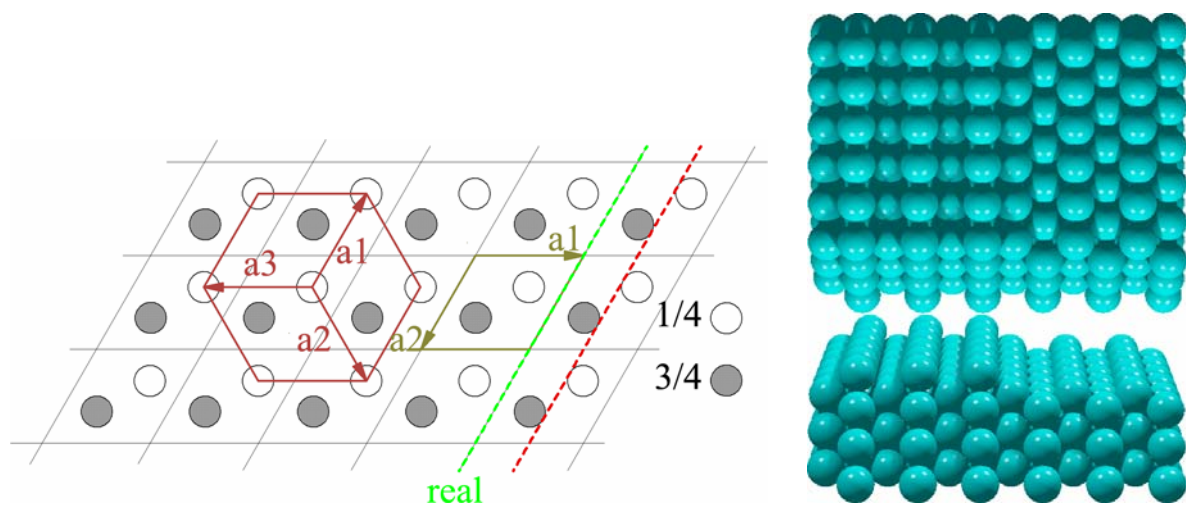


Abbildung 2.1-1: Die Rheniumkristallstruktur, links im Aufriss mit primitiver und symmetrieadaptierter Elementarzelle sowie zwei Schnittmöglichkeiten für die Re(10-10)-Oberfläche (rot bzw. grün gestrichelt), rechts die resultierenden Re(10-10)-Oberflächen, die rechte entspricht dem grün gestrichelten Schnitt und ist die tatsächlich vorkommende.

2.1.2 Die verwendeten Rheniumkristalle

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Rheniumkristalle verwendet. Der erste, rautenförmige, wurde bereits in einer früheren Doktorarbeit verwendet [21]. Der zweite war eher rund, mit

einem Durchmesser von ca. 1cm, seitlich waren Schlitze in [1-210] Richtung parallel zu den Gräben angebracht. Die Kristalle wurden durch (gegebenenfalls mehrere) Sputter-Heiz- und Oxidations-Reduktionszyklen gereinigt [21]: unmittelbar nach dem Entfernen von Titanoxidschichten mittels Sputtern wurde der Kristall auf ca. 2000°C geheizt um die Oberfläche zu glätten. Danach konnte meistens eine geringe Menge an Sauerstoff mittels LEIS nachgewiesen werden. Wenn diese stört, so konnte sie durch längeres Heizen bei 2000°C sowie Reaktion mit Wasserstoff (1×10^{-7} mbar bei 1400°C) entfernt werden (in Intervallen zu 30 – 60s). Diese Prozedur wurde solange wiederholt, bis mittels LEIS und XPS keine Verunreinigungen mehr festgestellt werden konnten sowie scharfe LEED-Reflexe der Re(10-10)-Oberfläche zu sehen waren.

2.2 Ruthenium

Ruthenium wurde 1845 vom russischen Chemiker Carl Claus entdeckt und nach den Ruthenen (Klein-Russen) benannt. Es ist ein silbrig-weißes Metall der Platingruppe, und es kommt ähnlich selten wie das Rhenium vor. Anwendung findet es vor allem als Korrosionsschutzzusatz z.B. in Titanstählen. Mit den Gitterparametern ($a = 2,701 \text{ \AA}$, $c = 4,282 \text{ \AA}$) [22] kristallisiert Ruthenium in der hexagonal dichtesten Kugelpackung.

2.3 Titan

Titan ist ein silbrig-weißes Metall. Während es an Luft durch die Ausbildung einer Oxidschicht passiviert ist, wird unter UHV-Bedingungen eine hohe Reaktivität beobachtet, die Titan als Gettermaterial in Titansublimationspumpen geeignet macht. Es steht nach Magnesium und Wasserstoff in der Häufigkeitsskala an 10. Stelle. Im Jahr 1789 entdeckte es William Gregor, sechs Jahre später unabhängig davon Martin Heinrich Klaproth. Letzterer gab ihm den Namen Titan wegen der Schwierigkeit, das reine Metall zu erhalten (einer wahren „Titanenarbeit“). Erst 1825 konnte J. J. Berzelius das reine Metall als graues Pulver darstellen. Wesentliche Anwendung findet Titan zur Stahlveredelung (Titanstahl), dieser ist gegen Schläge und Stöße sehr widerstandsfähig. Auch in Magnesiumlegierungen dient es als Zusatz und führt zu besonders leichten und festen Werkstoffen in der Luft- und Raumfahrt. Zunehmend wird es an Stelle von Stahl in besonders leichten Konsumgütern eingesetzt (z.B. Kochgeschirr, Campingartikel). Titan kristallisiert ebenfalls in der hexagonal dichtesten Kugelpackung mit den Gitterparametern ($a = 2,951 \text{ \AA}$, $c = 4.686 \text{ \AA}$) [23].

2.4 Legierungen von Titan mit Rhenium und Ruthenium

In den Abbildung 2.4-1 und Abbildung 2.4-2 sind die Phasendiagramme für die Ti/Re und Ti/Ru-Systeme dargestellt (aus J. L. Murray, *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys* [24]).

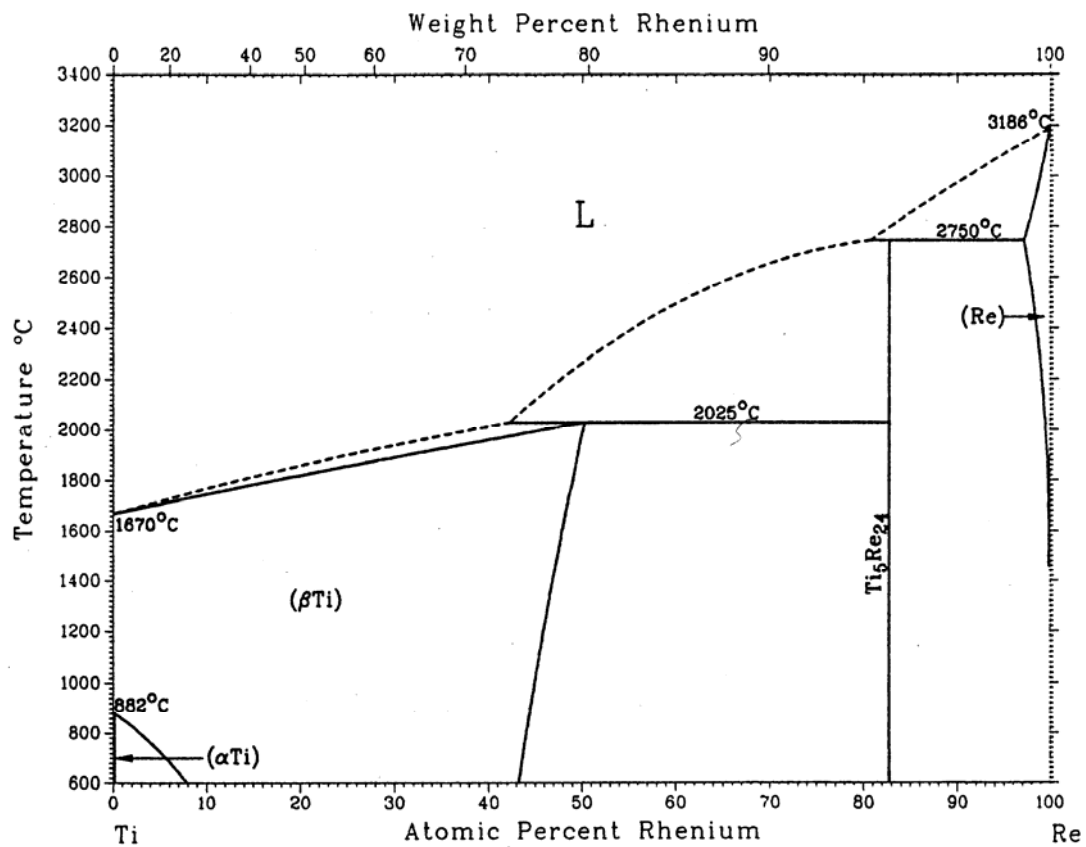


Abbildung 2.4-1: Das Phasendiagramm für Ti/Re (aus [24], S. 261)

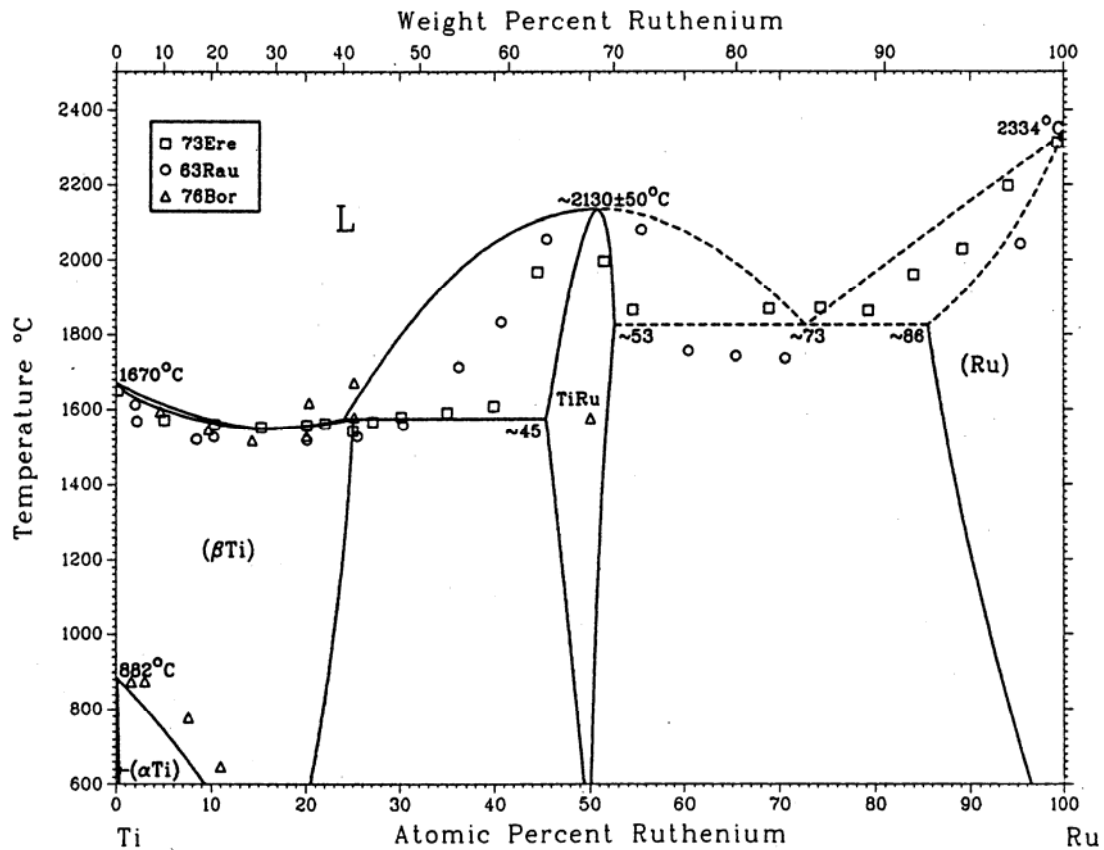


Abbildung 2.4-2: Das Phasendiagramm für Ti/Ru (aus [24], S. 271)

2.5 Sauerstoffadsorbatsysteme auf Rhenium und Ruthenium

Die reinen Re(10-10)- und Ru(0001)-Oberflächen sind nicht notwendigerweise die tatsächlichen Substrate für das Titanoxidwachstum, sondern die Sauerstoffadsorbatphasen auf diesen Oberflächen. Die Sättigungsadsorbatphase von Sauerstoff unter Dosen bis zu 1000×10^{-6} mbar x s ist für Rhenium die (1x3)-2O Phase, d.h. in der Einheitsmasche befinden sich zwei Sauerstoffatome. Wahrscheinlich liegt eine Sauerstoff-induzierte Re(10-10)-Oberflächenrekonstruktion vor [25]. Für Ru sind unter diesen Drucken je nach Dosis zwei Adsorbatphasen, p(2x2) und p(2x1), möglich (für einen Überblick siehe [26]).