

7 Ergebnisse

7.1 Titan auf Re(10-10)

Zur Eichung des Titanflusses wurde Titan bei Raumtemperatur auf die Re(10-10)-Oberfläche aufgedampft und mit LEIS, LEED und XPS untersucht.

7.1.1 LEIS

Die LEIS-Messungen wurden so optimiert, dass eine kumulative Aufdampfmessung mit 15 Messpunkten innerhalb von 40 Minuten abgeschlossen war. Damit konnte bei einem Basisdruck der UHV-Kammer von 2×10^{-10} mbar die Verunreinigung gering gehalten werden. Es wurden zwei verschiedene geometrische Anordnungen für die LEIS Messungen genutzt: paralleler Einfall der He-Ionen zu den Gräben der Re(10-10)-Oberfläche bzw. senkrechter Einfall. Der Winkel zwischen Oberflächennormalen und einfallenden He-Ionen betrug 65° . Abbildung 7.1-1 zeigt exemplarisch die Geometrie für den senkrechten Einfall. Bei allen gezeigten LEIS-Spektren betrug die kinetische Energie der He-Ionen 1000 eV.

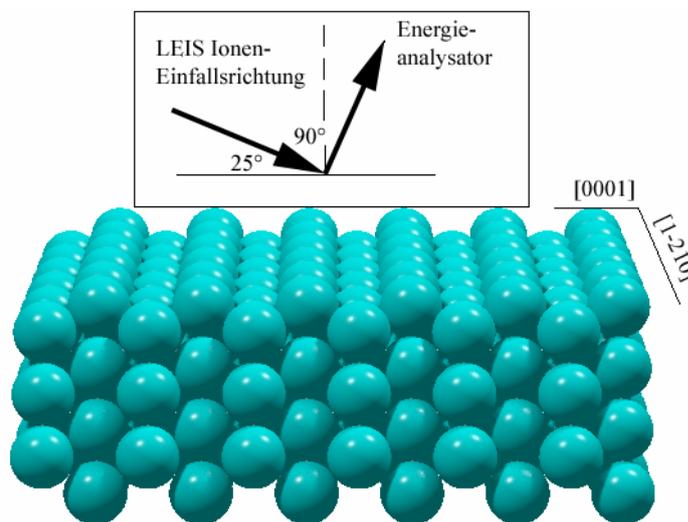


Abbildung 7.1-1: LEIS-Geometrie bezüglich der Re(10-10)-Oberfläche

Die Rohdaten bei senkrechtem Einfall der Helium-Ionen für eine Serie Titanaufdampfen mit einem Inkrement von 10s je Aufdampfeinheit sind in Abbildung 7.1-2 dargestellt. Neben der Entwicklung der Titan- und Rheniumsignale erkennt man auch eine geringe Verunreinigung mit Sauerstoff, auf die im Kapitel 7.1.3 (XPS) noch eingegangen wird.

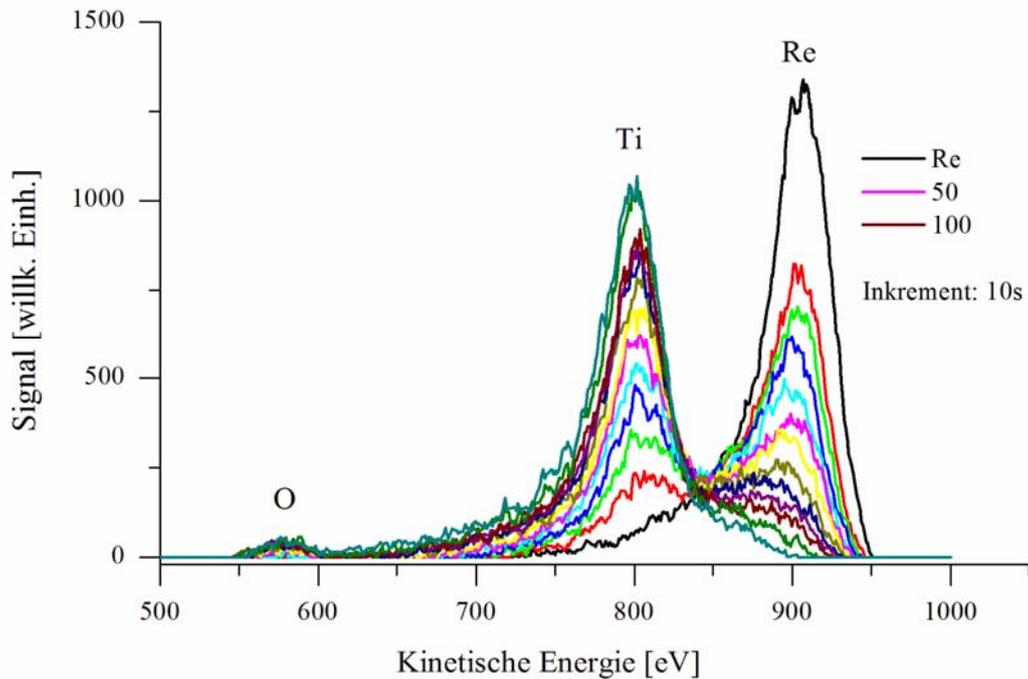


Abbildung 7.1-2: Verlauf der LEIS-Spektren bei senkrechtem Einfall und einem Inkrement von 10s außer den letzten beiden Spektren, welche bei 120 s und 150 s entstanden (statt 110 s und 120 s bei fortschreitendem Inkrement). Die Spektren von reinem Rhenium und Aufdampfzeiten von 50 s und 100 s sind in der Legende extra bezeichnet.

Ähnlich wie bei der Einfallswinkelvariation auf reinem Rhenium (vgl. Abbildung 5.2-2) sieht man eine Verschiebung des Re-Signalmaximums zu niedrigeren kinetischen Energien mit fortschreitender Bedeckung. Dies ist beim Titansignal eher gering ausgeprägt. Allerdings zeigt bereits das reine Rhenium Intensität im Bereich des Titansignals. Deshalb wurden drei prinzipiell verschiedene Auswertungen der Intensitäten verwendet, die sich im Wesentlichen im Untergrundabzug und der Signalform unterscheiden (vgl. Kapitel 5.2.4):

a) die Simulation der Titan und Rheniumsignale mit einer Gaußfunktion bei 800 eV bzw. 913 eV (zur Diskussion der energetischen Lage siehe Kapitel 5.2.4) mit linearem Untergrundabzug für das Titansignal und

- a1) einer Halbwertsbreite (FWHM) von 1,4% der energetischen Lage, Abbildung 7.1-3 zeigt ein prinzipielles Beispiel für die Simulation des Titansignals,
- a2) mit einer Halbwertsbreite von 40 eV für beide Signale.

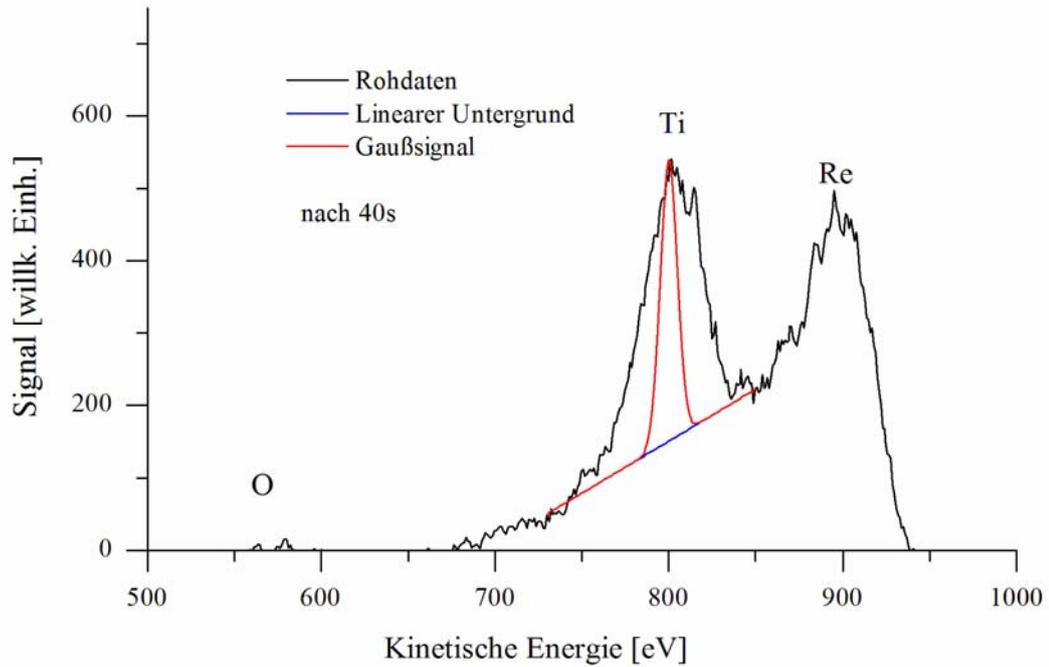


Abbildung 7.1-3: Prinzipielles Beispiel für die Auswertung nach Punkt a1: linearer Untergrundabzug für das Titansignal und Fit mit einem Gaußsignal mit einer Halbwertsbreite von 1,4% der energetischen Signallage (senkrechter Einfall nach 40s Ti-Aufdampfen)

b) Differenzbildung mit dem Signal des reinen Rheniums und anschließende Simulation des Signals mit einer Gaußfunktion (FWHM = 40eV), siehe nachstehende Abbildung 7.1-4.

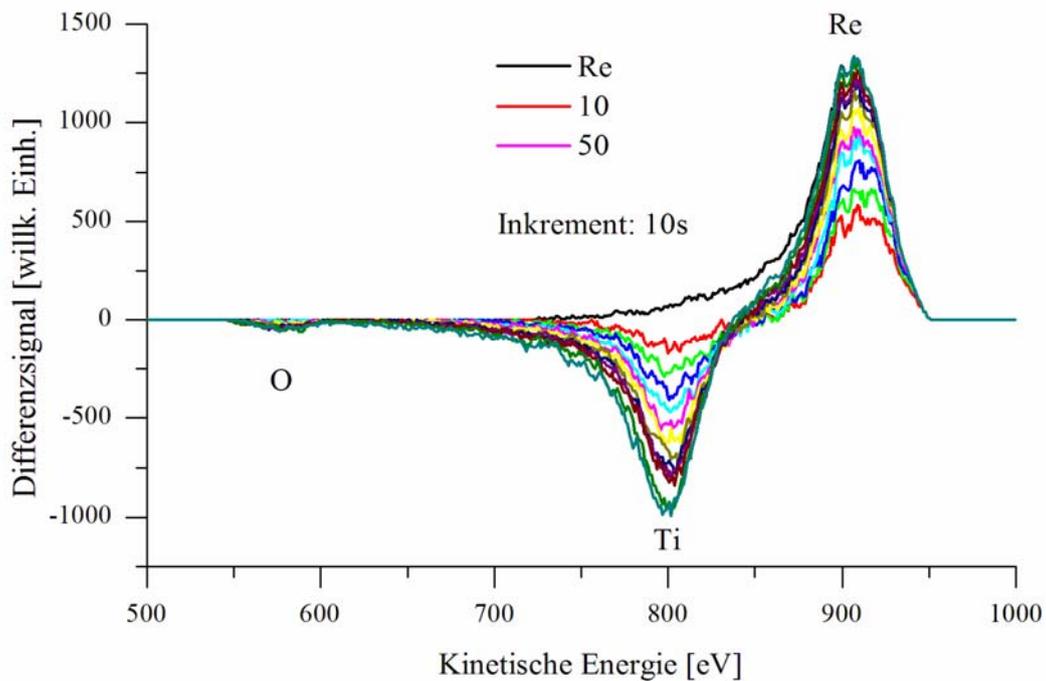


Abbildung 7.1-4: Beispiel für die Differenzbildung mit dem Re-Signal (Methode b)

c) die Bestimmung der Höhe Rheniumssignals ohne Untergrundkorrektur.

Die einzelnen Ergebnisse sind unter willkürlicher Wahl der Intensitätseinheiten in Abbildung 7.1-5 aufgetragen, der Fehler in der Intensitätsbestimmung liegt ungefähr im Bereich der Symbolgröße. Unabhängig von der Auswertemethode zeigt das Rheniumsignal bis 40s Ti-Aufdampfzeit einen linearen Verlauf (abgesehen von dem Signal des reinen Rheniums), dann bei 40 ± 5 s einen Knick. Nach weiterem linearem Verlauf lässt sich im Bereich von 80 ± 10 s ein weiterer Knick erkennen, der allerdings wegen der geringen Intensitäten nur schwach ausgeprägt ist. Exemplarisch sind für die Auswertung nach der Methode a2 (linearer Untergrundabzug, Gaußfunktion mit $\text{FWHM} = 40$ eV) Hilfsgeraden eingezeichnet. Der Titansignalverlauf hingegen ergibt nur für zwei von vier Methoden (a1 und b) einen ähnlichen Verlauf mit linearen Abschnitten und mit zwei Knicken bei 40 ± 5 s und 80 ± 10 s. Die Auswertung nach der Methode a2 liefert hier nur *einen* Knick bei 80 ± 10 s, die nach c zeigt am Anfang keinen linearen Verlauf. Genau genommen ist auch der Verlauf für die Methode c am Anfang eher nichtlinear (man erkennt das am deutlichsten an einer Geraden durch die Punkte bei 0 und 40 s).

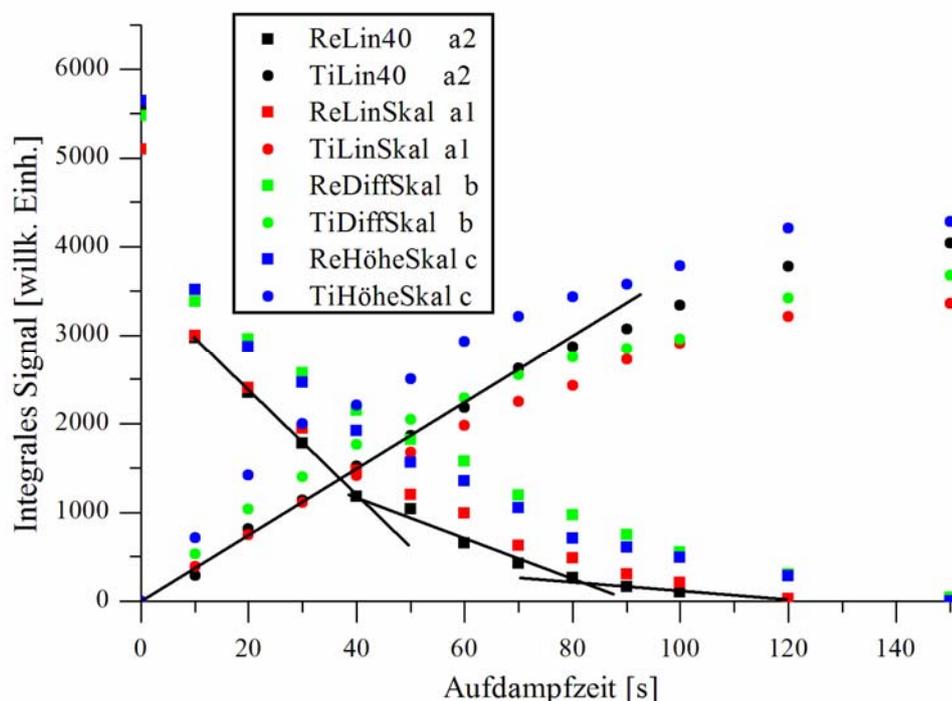


Abbildung 7.1-5: Auftragung der integralen Signale nach den verschiedenen Methoden (in der Legende gekennzeichnet, Rohdaten aus Abbildung 7.1-2)

Die LEIS-Spektren für parallelen Einfall der Helium-Ionen unterscheiden sich deutlich in den Intensitätsverhältnissen der Re- und Ti-Signale (Abbildung 7.1-6). Während bei senkrechtem

Einfall schon nach 40 s Ti-Aufdampfen das Re-Signal von der Höhe geringer war, ist das bei parallelem Einfall erst nach 64 s der Fall. Auch das Ti-Signal bei 120 s Aufdampfzeit fällt viel niedriger als das ursprüngliche Re-Signal aus. Ein weiterer Unterschied ist die Konvergenz des Rheniumsignals. Während es bei senkrechtem Einfall nach 120 s bereits bei 900 eV und höheren Bindungsenergien kaum Intensität zeigt, scheint das Signal bei parallelem Einfall gegen einen recht hohen Wert zu konvergieren.

Zur Auswertung wurde sich auf die Methoden a) (linearer Untergrundabzug und Gaußfunktion mit 1,4 % der kinetischen Energie) und b) (Differenzbildung) beschränkt. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.1-7 dargestellt, wiederum liegt der Fehler der Intensitätsbestimmung innerhalb der Symbolgröße. Diesmal verlaufen sowohl die Rhenium- als auch die Titan-Signale in drei linearen Abschnitten mit zwei Knicken bei 40 ± 5 s und 80 ± 5 s. Auch die hohe Endintensität des Rheniums aus den Rohdaten ist wieder zu erkennen.

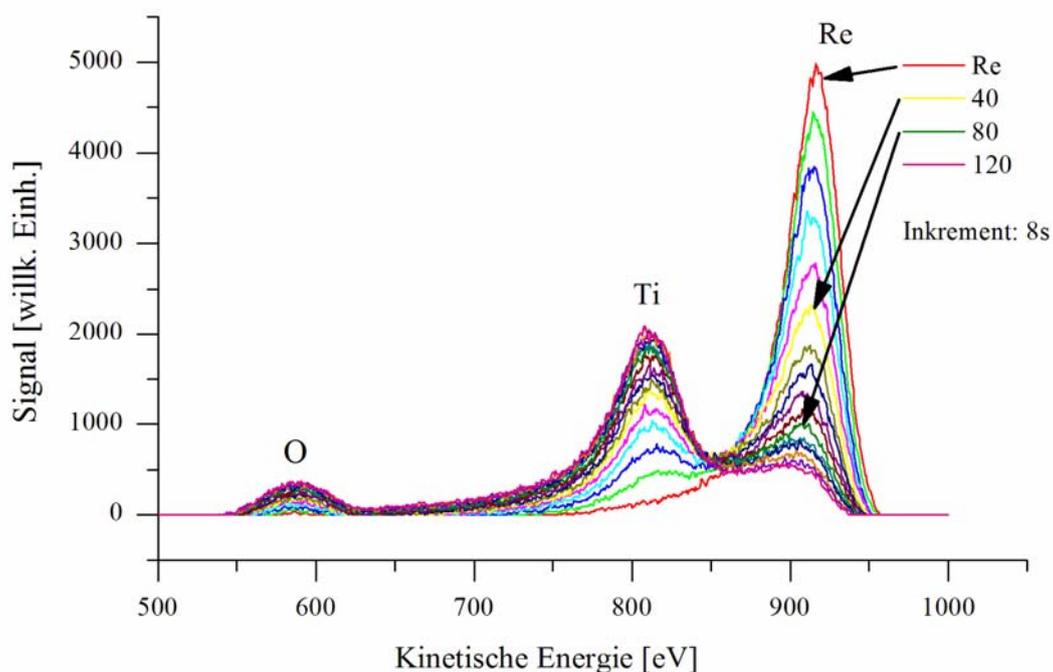


Abbildung 7.1-6: Verlauf der LEIS-Spektren bei parallelem Einfall und einem Inkrement von 8s. Die Spektren von reinem Rhenium und Aufdampfzeiten von 40, 80 und 120 s sind in der Legende extra bezeichnet.

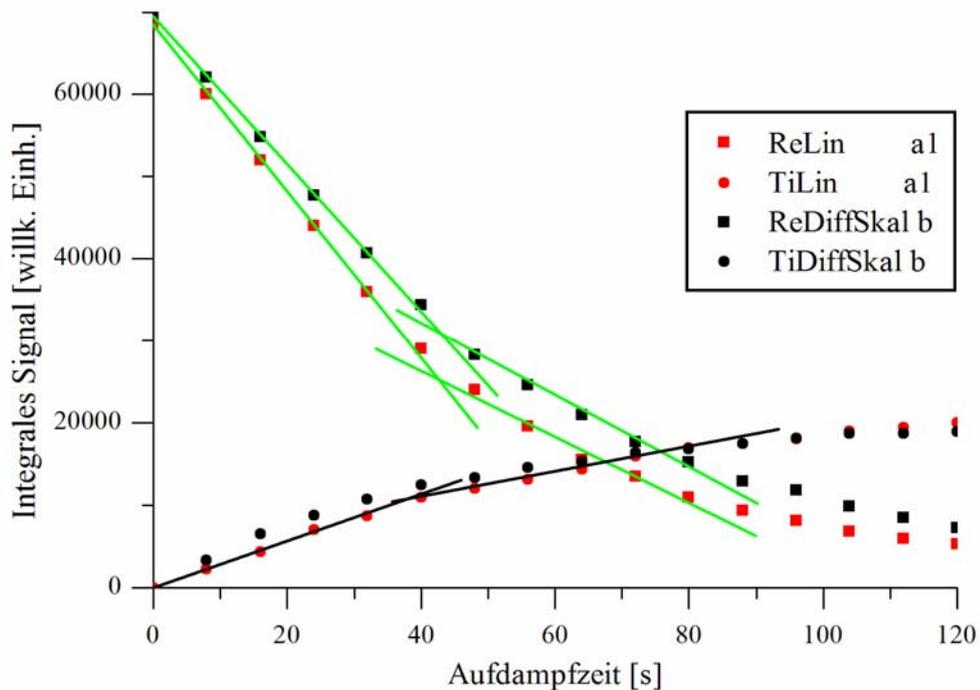


Abbildung 7.1-7: Auftragung der integralen Signale nach den Methoden a1 und b (in der Legende gekennzeichnet, Rohdaten aus Abbildung 7.1-6)

7.1.2 LEED

Die Titanfilme wurden zusätzlich mit LEED untersucht. Dabei zeigten LEED-Bilder bis zu einer Aufdampfzeit von ca. 60 s nur eine Abschwächung der Rheniumreflexe sowie eine teilweise Veränderung der Reflexintensitätsverhältnisse. Nach längeren Aufdampfzeiten waren schwache Verdoppelungen der $(\pm 1, x)$ Reflexe des Rheniums (in $[12-10]$ Richtung) zu erkennen. Heizt man einen solchen Titanfilm kurz auf 500 K, werden die Reflexe etwas schärfer. In Abbildung 7.1-8 sind zwei LEED-Bilder eines so geheizten Films (120 s Aufdampfzeit) bei 78 und 86 eV dargestellt. Zusätzlich ist die Rheniumelementarzelle grün markiert. Die Zusatzreflexe bilden wiederum ein Rechteck, welches den gleichen kurzen, aber einen $7 \pm 1\%$ kürzeren langen reziproken Gittervektor besitzt. Dem entspricht eine rechteckige Elementarzelle im Realraum mit den Gitterparametern $4,456 \times 2,97 \pm 0,03 \text{ \AA}^2$.

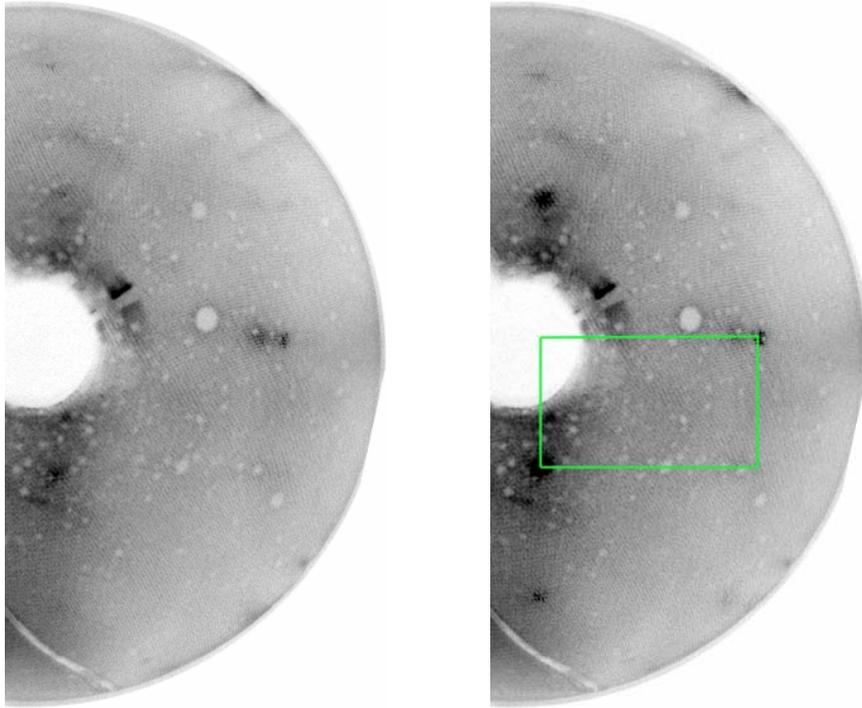


Abbildung 7.1-8: LEED Bilder eines Titanfilms von 120s Aufdampfzeit bei links 78 eV und rechts 86 eV nach kurzem Heizen auf 500K (verstärkte Reflexe gegenüber nicht Heizen). Die Rheniumelementarzelle ist grün markiert, die Verdopplung des (1,0) Reflexes ist gut zu sehen, die der (1, \pm 1) Reflexe hingegen nur schwach.

7.1.3 XPS

Um die Reinheit der Titanfilme zu bestimmen, wurde XPS angewendet. Wegen der zunehmenden Verunreinigung der Titanfilme durch das Restgas der UHV-Kammer war es notwendig, die XP-Spektren schnell aufzunehmen. Für ein gutes Signal-Rauschverhältnis waren dazu aber allein für das Titan-2p Spektrum 10 min. erforderlich. Abbildung 7.1-9 zeigt die Re 4p, O 1s und Ti 2p-Signale eines Titan-Films nach 120 s Aufdampfen unmittelbar nach einer LEIS-Messung. Insgesamt ist die Probe damit 50 Minuten einem Restgashintergrund von 2×10^{-10} mbar ausgesetzt gewesen (der Kammerdruck während der LEIS-Messung ist ca. 4×10^{-8} mbar He). Das Ti 2p-Signal ist deutlich asymmetrisch, die Bindungsenergie des Ti 2p_{3/2} Signals beträgt 455,1 eV, die des (symmetrischen) O 1s-Signals 531,3 eV. Das Flächenverhältnis des Re 4p_{1/2} Signals zum O 1s-Signal ergibt sich nach Shirley-Untergrundabzug zu 4,7:1. Im Vergleich dazu beträgt dieses Verhältnis für die (1x3) 2O/Re Sauerstoffphase 3:1. Weiterhin gleichen die Re 4f und 4p_{3/2} Signale dem des reinen Rheniums sowohl in der Form als auch der energetischen Lage.

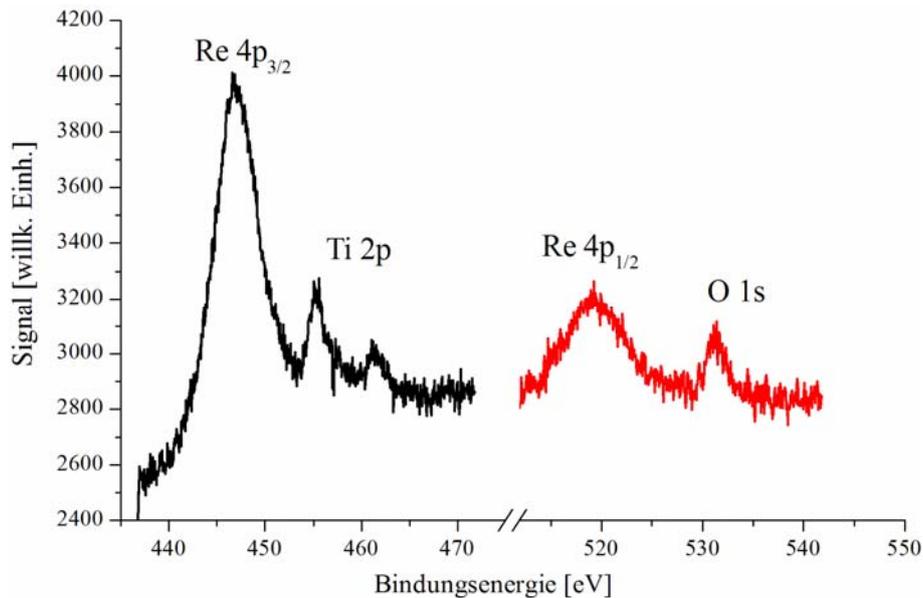


Abbildung 7.1-9: XP-Spektren der Re 4p, Ti 2p und O1s-Signale eines Titanfilms nach 120s Aufdampfzeit, unmittelbar nach der kumulativen LEIS-Messung

7.2 Das System $TiO_x/Re(10-10)$

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse des Aufdampfens von Titandioxid auf Re(10-10) beschrieben. Dabei wurden die Präparationsbedingungen variiert und die erhaltenen Filme mit LEED, XPS, LEIS und XRD untersucht.

7.2.1 Filmpräparationsbedingungen

Typischerweise erfolgte die Präparation nach dem folgenden Schema, Abweichungen werden gegebenenfalls kenntlich gemacht:

1. Erzeugen der (1x3)-2O Sauerstoffphase auf Re(10-10)-Oberfläche (2 - 3 Minuten in 5×10^{-7} mbar Sauerstoff bei einer Substrattemperatur von 830K)
2. Aufdampfen von Titan bei einem Fluss von 1,5 Titanmonolagen pro Minute und einer Substrattemperatur von 830K in 5×10^{-7} mbar Sauerstoffatmosphäre bis zu maximal 10 Minuten
3. Ausheilen in 5×10^{-7} mbar Sauerstoff
4. Wiederholen der Punkte 2 und 3
5. Abkühlen in Sauerstoff auf 500 K und danach bis auf RT im UHV

Diese Bedingungen führen für dicke Titanoxidfilme zu einer stabilen $pg(2 \times 2)$ -LEED-Phase bezüglich $Re(10-10)$, diese wird nachfolgend beschrieben.

Zusätzlich wurden die Aufdampfparameter Sauerstoffpartialdruck, Temperatur und Aufdampfreihenfolge variiert. Dabei traten zusätzlich zwei weitere LEED-Phasen auf, namentlich eine Pseudo(1x1)-Phase und eine streifige Pseudo(1x1)-Phase bezüglich $Re(10-10)$. Die Ergebnisse dazu befinden sich in den Abschnitten 7.2.3.1 und 7.2.3.2.

7.2.2 Die $pg(2 \times 2)$ -LEED-Phase bezüglich $Re(10-10)$

Die oben beschriebene typische Aufdampfprozedur wurde angewendet. Zusätzlich wurden diese Experimente mit einem Sauerstoffdruck von 1×10^{-6} mbar statt 5×10^{-7} mbar durchgeführt. Dieses Kapitel gliedert sich in die Ergebnisse für dicke und dünne Titanoxidschichten. Diese Trennung zwischen „dick“ und „dünn“ erscheint recht willkürlich, ist aber an das Auftreten der $pg(2 \times 2)$ -LEED-Phase gebunden.

7.2.2.1 Dicke Titanoxidschichten oberhalb 7,5 Titan-Monolagen

Die Titanoxidschichten waren zum Teil tatsächlich sehr dick, nachstehende Abbildung 7.2-1 zeigt eine Schicht, die man „sogar sehen kann“. Die unterschiedlichen Farbintensitäten erklären sich durch die Anwendung verschiedener Aufdampfpositionen.



Abbildung 7.2-1: Runder Re-Kristall mit sichtbarer TiO_2 -Schicht (mehrere Aufdampfpositionen), die dunkelbraune Stelle in der Mitte entspricht einer Aufdampfzeit von 90 Minuten bei einem Titanfluss von 1,5 Titanmonolagen pro Minute

7.2.2.1.1 LEED

Die oben erwähnte LEED-Phase, die zur Einteilung in dicke und dünne Filme führte, ist in nachstehender Abbildung 7.2-2 wiedergegeben (zum Vergleich ein LEED-Bild des reinen Rheniums)². Der Titanoxidfilm entstand nach 30 Minuten Titanverdampfen. Typisches

² Alle LEED-Bilder sind zur besseren Darstellung kontrastverstärkt.

Merkmal dieser LEED-Bilder waren fehlende Reflexe an jeder zweiten Position mit $y = 0$ bei einem Elektroneneinfall parallel zur Oberflächennormalen.

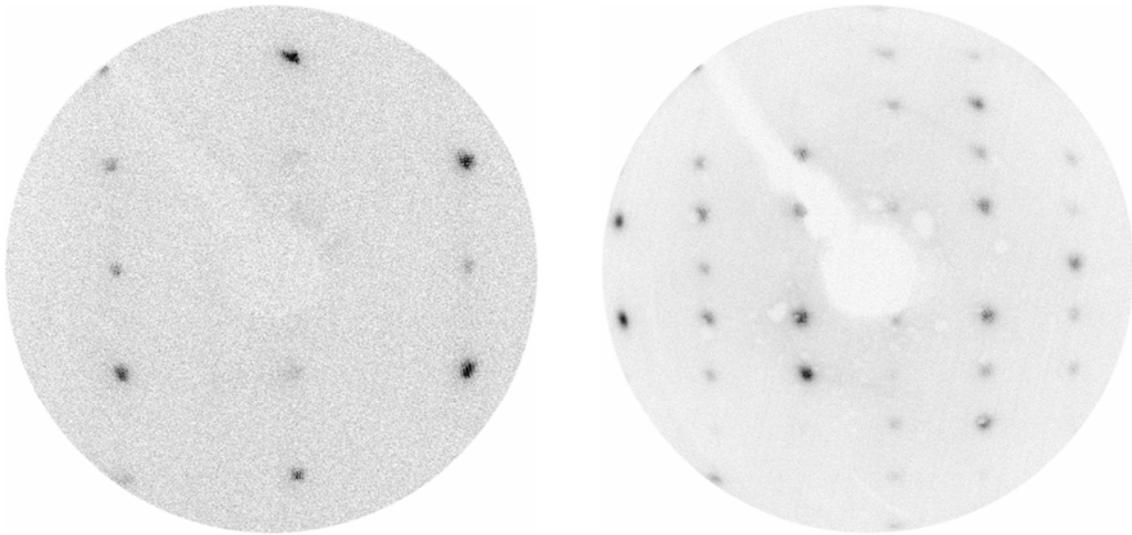


Abbildung 7.2-2: LEED-Bilder links Re(10-10), rechts pg(2x2) bzgl. Re (beide 86 eV)

Die Titanoxidschicht ist so dick, dass das Re $4p_{3/2}$ Signal praktisch unterdrückt ist (Abbildung 7.2-8). Damit kann auch kein Rhenium mehr zum LEED-Bild beitragen. Trotzdem lässt sich über einen direkten Vergleich zweier LEED-Bilder von Rhenium(10-10) und der Titanoxidschicht, die unter exakt denselben Bedingungen aufgenommen wurden (Position und Elektronenenergie), ein überlappendes Bild erstellen. Dies ist schematisch in nachstehender Abbildung verdeutlicht.

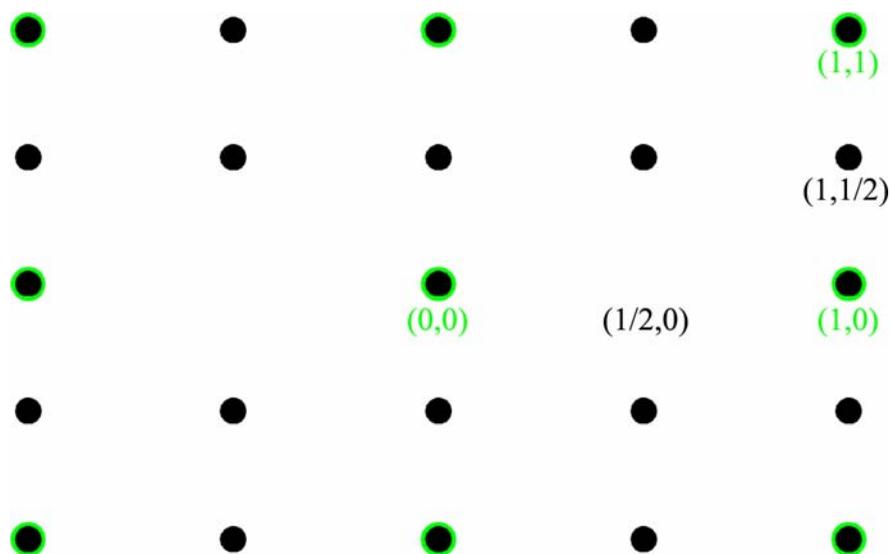


Abbildung 7.2-3: Schema zur pg(2x2)-LEED-Phase (schwarz) bzgl. Re(10-10) (grün)

Es handelt sich also bei der Titanoxidphase um eine (2×2) Überstruktur bzgl. $Re(10-10)$. Deshalb wird diese Struktur (insbesondere die Reflex-Nomenklatur) im Folgenden immer auf $Re(10-10)$ bezogen. Die systematisch ausgelöschten Reflexe sind dann die $(n \pm \frac{1}{2}, 0)$ Reflexe. Ihr Auftreten ist Folge einer Gleitspiegelebene (vgl. Kap. 5.1.1) senkrecht zur $Re(10-10)$ -Oberfläche, deren Schnitt mit der Oberfläche den $[1-210]$ -Vektor ergibt. Tatsächlich führt eine Verkipfung von ca. 5° des Re -Kristalls um die Achse durch den $[1-210]$ -Vektor zum Erscheinen dieser Reflexe. Insofern ist diese LEED-Struktur als $pg(2 \times 2)$ bezüglich $Re(10-10)$ zu bezeichnen.

Titanoxidfilme (teilweise nach bis zu 30minütiger Titanaufdampfzeit) zeigen neben den Reflexen der $pg(2 \times 2)$ -Struktur noch zusätzliche Reflexe, die mit zunehmender Elektronenenergie bei normalem Elektroneneinfall nicht auf den $(0,0)_N$ Reflex der $pg(2 \times 2)$ -Struktur zuliefen. Offensichtlich sind Facetten vorhanden, die eigene $(0,0)_F$ Reflexe besitzen und auf die die zugehörigen „laufenden“ bzw. Facettenreflexe sich mit steigender Elektronenenergie hinbewegen (vgl. Kap. 5.1.4). Zur Charakterisierung dieser „laufenden“ Reflexe (im Folgenden auch Facettenreflexe genannt) wurde eine Titanoxidschicht entsprechend 10 Titanmonolagen aufgedampft und von dieser Schicht im Bereich von 14 bis 100 eV im Abstand von 1 eV LEED-Bilder aufgenommen. Am deutlichsten sieht man das „Laufen“ dieser Reflexe, wenn man diese Bilder als Film in Reihenfolge der Elektronenenergie abspielt. Einen Ausschnitt dieses Films stellen die vier LEED-Bilder in Abbildung 7.2-4 dar. Vier mit Pfeilen gekennzeichnete Facettenreflexe laufen auf die $pg(2 \times 2)$ $(0, \pm 3/2)$ Reflexe zu, die Richtungen der Pfeile stellen gleichzeitig die Spuren der „laufenden“ Reflexe dar. Die $pg(2 \times 2)$ $(0, \pm 3/2)$ Reflexe sind zuerst fast nicht zu sehen, ihre Intensität nimmt aber beim Erreichen um Größenordnungen zu. Diese Intensitätszunahme ist immer zu beobachten, wenn Facettenreflexe durch $pg(2 \times 2)$ Reflexe „laufen“.

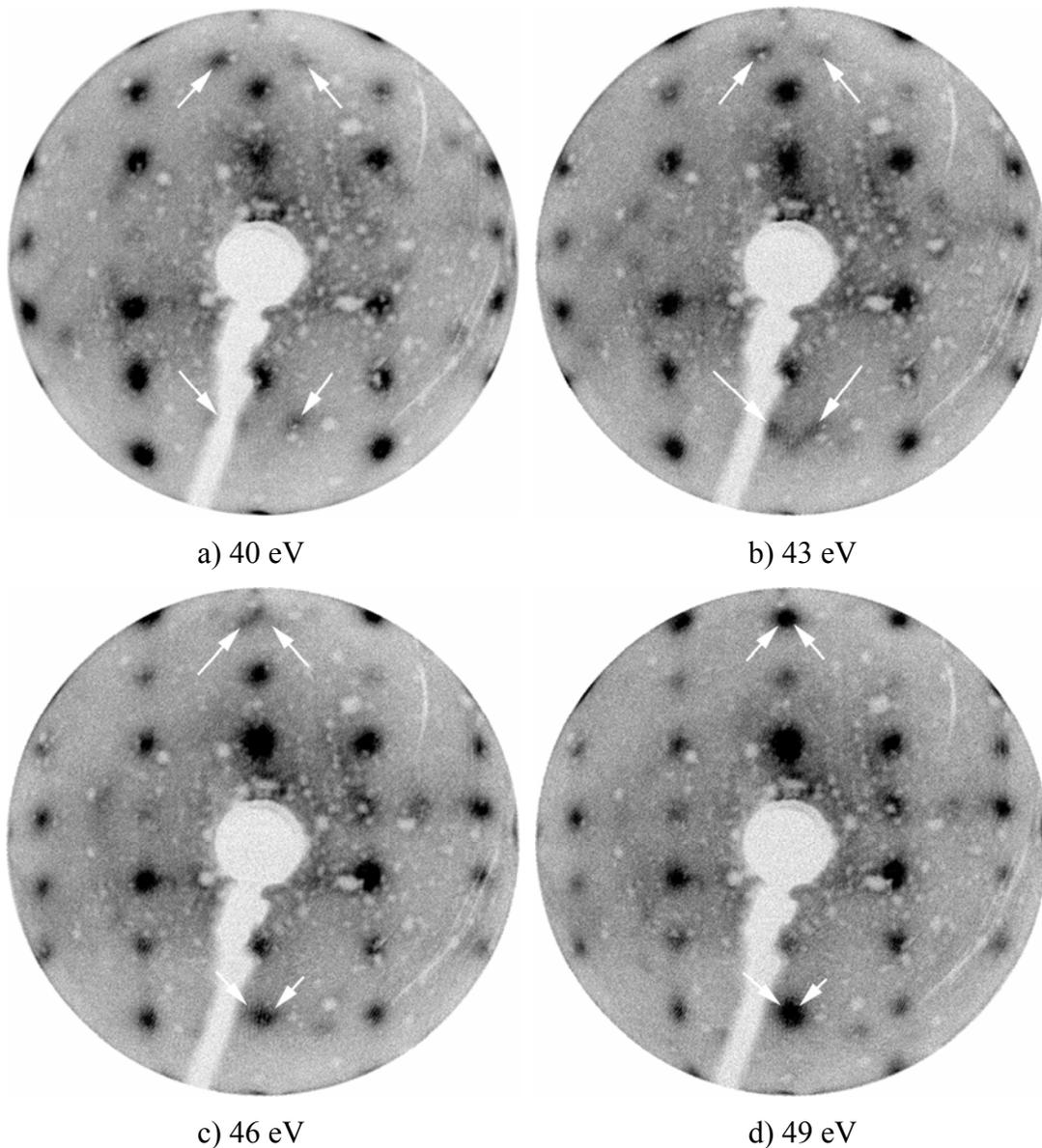


Abbildung 7.2-4: LEED-Bilder Sequenz beim Durchlaufen von Facettenreflexen durch die $pg(2 \times 2) (0, \pm 3/2)$ -Reflexe

Man erkennt in diesen Bildern noch weitere Facettenreflexe, vier von Ihnen durchlaufen bei 49-50 eV die eigentlich nicht sichtbaren $pg(2 \times 2) (\pm 1/2, 0)$ Reflexe. Gerade hier sieht man sehr schön den sprungartigen Intensitätsanstieg.³ Das Schema in Abbildung 7.2-5 verdeutlicht noch einmal die Richtungen (Pfeile) der „laufenden“ Reflexe. Laufen zwei Facettenreflexe in entgegengesetzter Richtung entlang *eines* Doppelpfeiles und treffen sich, so nimmt die Intensität ebenfalls stark zu, nicht oder nur schwach (additiv) aber bei anderen Überlagerungen.

³ Die $(\pm 1/2, 0)$ Reflexe sind in diesen Bildern immer (meist schwach) zu sehen. Das liegt daran, dass der Kristall leicht verkippt ist und der einfallende Elektronenstrahl nicht mehr in der Gleitspiegelebene liegt. In dieser Einbaulage ließ sich der Kristall nur um den $[0001]$ Vektor drehen.

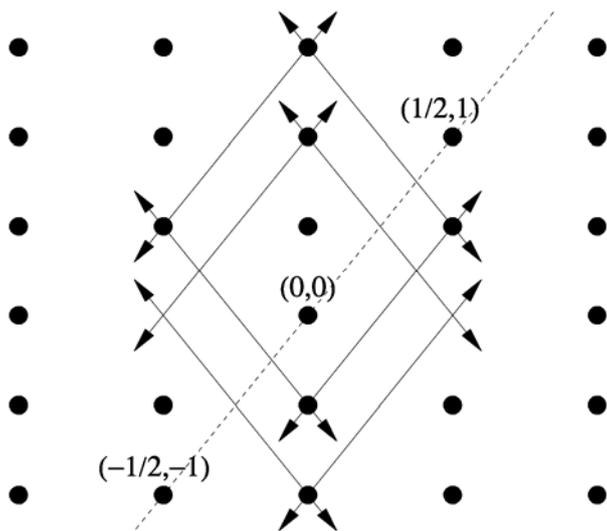


Abbildung 7.2-5: Schema der $pg(2 \times 2)$ -Struktur mit den Richtungen der „laufenden“ Reflexe

Die Tabellen Tabelle 7.2-1 und Tabelle 7.2-2 fassen die Ergebnisse des Durchlaufens von Reflexen der $pg(2 \times 2)$ -Struktur zusammen. Das aufeinander folgende Durchlaufen ein und desselben $pg(2 \times 2)$ Reflexes durch eine Schar Facettenreflexe lässt möglicherweise Rückschlüsse auf den Abstand paralleler Ebenen der $pg(2 \times 2)$ -Struktur zu (vgl. Kap 5.1.4; Tabelle 7.2-1). Auffällig ist, dass der Lagenabstand beim $pg(2 \times 2)$ $(-1/2, 0)$ Reflex zu alternieren scheint, der jedes zweiten Durchlaufes aber konstant ist.

pg(2x2) (-1/2,0) Reflex			pg(2x2) (0,1) Reflex	
Energie in [eV]	Lagenabstand [Å] (benachbarte Durchläufe)	Lagenabstand [Å] (jeder zweite Durchlauf (1-3, 3-5 etc.))	Energie in [eV]	Lagenabstand [Å] (benachbarte Durchläufe)
15			30	
	6,1			2,4
23		2,6	62	
	4,5			
37		2,6	pg(2x2) (0,1/2) Reflex	
	6,0			
50		2,7	18	
	4,9			2,4
69			46	

Tabelle 7.2-1: Elektronenenergie aufeinander folgender Durchgänge von Facettenreflexen durch den angegebenen $pg(2 \times 2)$ Reflex und daraus berechnete Lagenabstände

Das Verfolgen der Energieabhängigkeit *eines* Facettenreflexes durch zwei pg(2x2) Reflexe liefert die relative Lage der zugehörigen LEED-Stangen im reziproken Raum. Daraus lässt sich wiederum der Winkel der Facetten-LEED-Stangen zu den LEED-Stangen der pg(2x2)-Phase errechnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.2-2 wiedergegeben:

Reflex 1, Energie [eV]	Reflex 2, Energie [eV]	Winkel zwischen Facetten- und Nominalen-LEED-Stange in [°]
(-1/2,0), 15	(0,1), 30	47,2
(-1/2,0), 37	(0,1), 62	44,6
(-1,-1/2), 38	(-1/2,-1/2), 52	42,8
(-1,0), 52	(-1/2,1), 74	44,0
(0,-3/2), 23	(-1/2,1/2), 32	47,1
(1/2,0), 23	(1,-1), 52	48,1
(1/2,0), 23	(3/4,1/2), 36	45,0
(-1/4,1), 35	(0,3/2), 49	46,4

Tabelle 7.2-2: In jeder Zeile sind je zwei pg(2x2) Reflexe mit zugehörigen Elektronenenergien angegeben, die nacheinander von ein und demselben Facettenreflex durchlaufen werden, die letzten beiden Zeilen hingegen sind Durchläufe durch ausgezeichnete Positionen statt pg(2x2) Reflexen

Die Analyse der Reflexhalbwidths (Kap. 5.1.3) ergab für die Titanoxidfilme nach 30 min. bei 1×10^{-6} mbar Sauerstoff einen mittleren Inseldurchmesser von 60 ± 5 Å, für die bei 5×10^{-7} mbar Sauerstoff 45 ± 5 Å. Für Filme von 60 min. betrug der Inseldurchmesser bereits ca. 90 ± 3 Å, für den Film von nur 10 Titanmonolagen (Abb...) hingegen 25 ± 3 Å.

7.2.2.1.2 LEED nach Heizen im UHV

Tempert man einen Titanoxidfilm mit pg(2x2) LEED-Bild ohne Facettenreflexe (30min. Titanaufdampfen) im UHV ca. 45s bei 1200K, so sind wieder die Facettenreflexe zu beobachten. Zusätzlich treten weitere Reflexe auf, die sich mit steigender Elektronenenergie auf den $(0,0)_N$ Reflex der nominalen Oberfläche zu bewegen. Abbildung 7.2-6 zeigt ein solches LEED-Bild sowie ein zugehöriges Schema. Diesem kann man entnehmen, dass die neue LEED-Struktur einer c(10x4)-Phase bezüglich Re(10-10) entspricht.

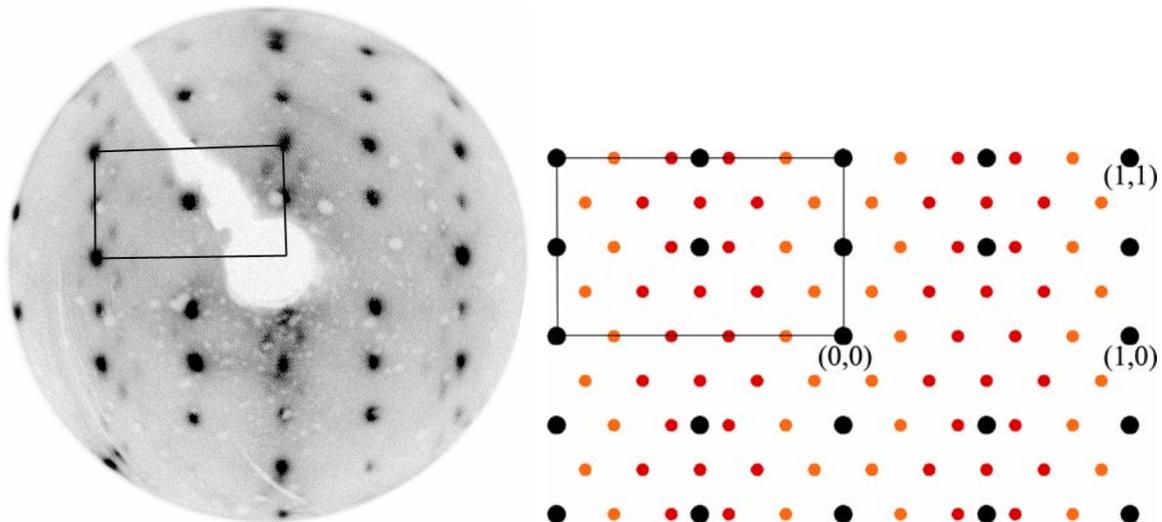


Abbildung 7.2-6: LEED-Bild (73 eV) mit laufenden und zusätzlichen Reflexen sowie Schema der $c(10 \times 4)$ -Struktur bzgl. $Re(10-10)$ der zusätzlichen Reflexe (EZ von $Re(10-10)$ ist eingezeichnet)

7.2.2.1.3 XPS

Zur Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung der Filme, der Oxidationsstufe des Titans im Titanoxid und des Wachstumsmechanismus wurden XPS-Messungen durchgeführt. Das XP-Spektrum der Titan-2p und O 1s-Signale (30 min Titanaufdampfen bei 1×10^{-6} mbar) unterscheidet sich praktisch nicht von dem bei der Präparation in 5×10^{-7} mbar Sauerstoff (Abbildung 7.2-7). Das Ergebnis der Signalanpassung findet sich in nachstehender Tabelle.

	Ti 2p _{3/2}	Ti 2p _{1/2}	Verlust Ti 2p _{3/2}	Verlust Ti 2p _{1/2}	O 1s
BE [eV]	459,3	465,0	472,8	478,1	530,7
Fläche	3938	1914	632	280	5007
FWHM [eV]	1,5	2,2	2,5	3,3	1,6

Tabelle 7.2-3: Ergebnis der XPS Signalanpassung der Spektren in Abbildung 7.2-7

Für das Flächenverhältnis O1s zu Ti 2p ergibt sich mit den Sensitivitätsfaktoren (Ti 2p: 1,8 O1s: 0,66 [81]) 2,33. Trägt man noch den unterschiedlichen IMFP [109] Rechnung, ergibt sich daraus ein stöchiometrisches Verhältnis $O/Ti = 2,2$. Nach dem Heizen im UHV (45s bei 1200K) ändert sich das Titan-2p XP-Spektrum drastisch (Abbildung 7.2-8). Das Titansignal hat stark an Intensität verloren, das $Re 4p_{3/2}$ Signal hingegen ist wieder intensiver geworden.

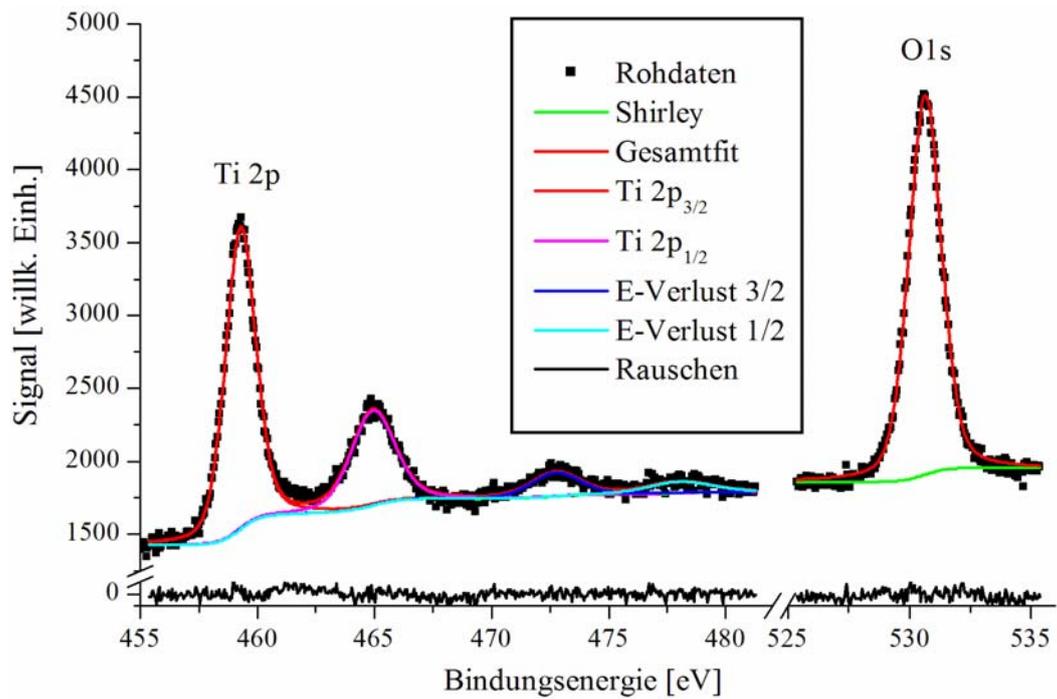


Abbildung 7.2-7: XP-Spektren der Ti 2p und O1s Region mit Signalanpassung

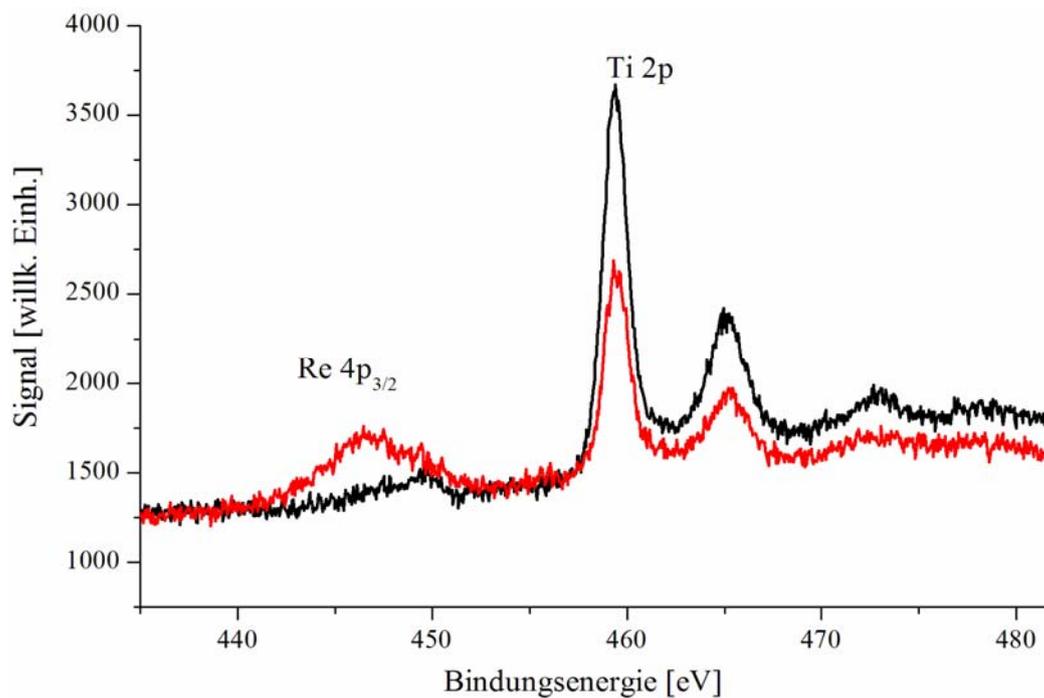


Abbildung 7.2-8: XPS Ti 2p und Re 4p_{3/2} Signale nach 30min (schwarz) und Heizen 45s bei 1200K (rot)

Zusätzlich wurden Titanoxidfilme bis zu einer Dicke hergestellt, bei der das Re 4f-Signal praktisch vollständig unterdrückt wurde. Dies war erst nach ca. 60 min. Titanaufdampfen

erreicht (90 Titanlagen entsprechend!). In der nachstehenden Abbildung 7.2-9 wird die Entwicklung der Titan-2p und Re 4f und 4p_{3/2} Signale dargelegt.

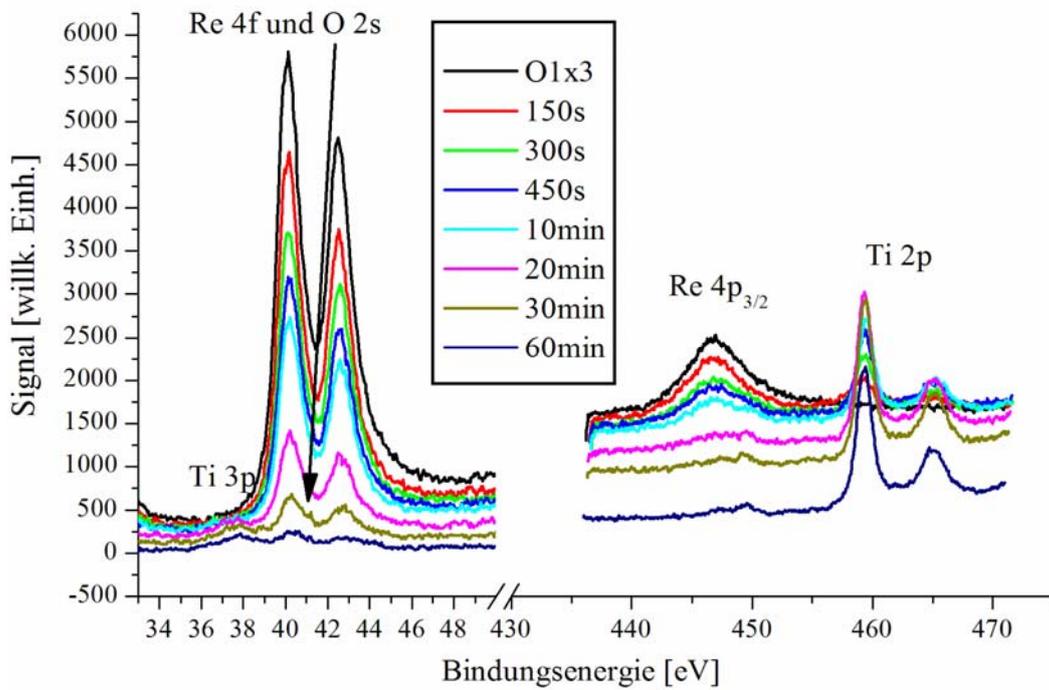


Abbildung 7.2-9: Entwicklung der XPS Titan-2p und Re 4f und 4p_{3/2} Signale während des Aufdampfens.

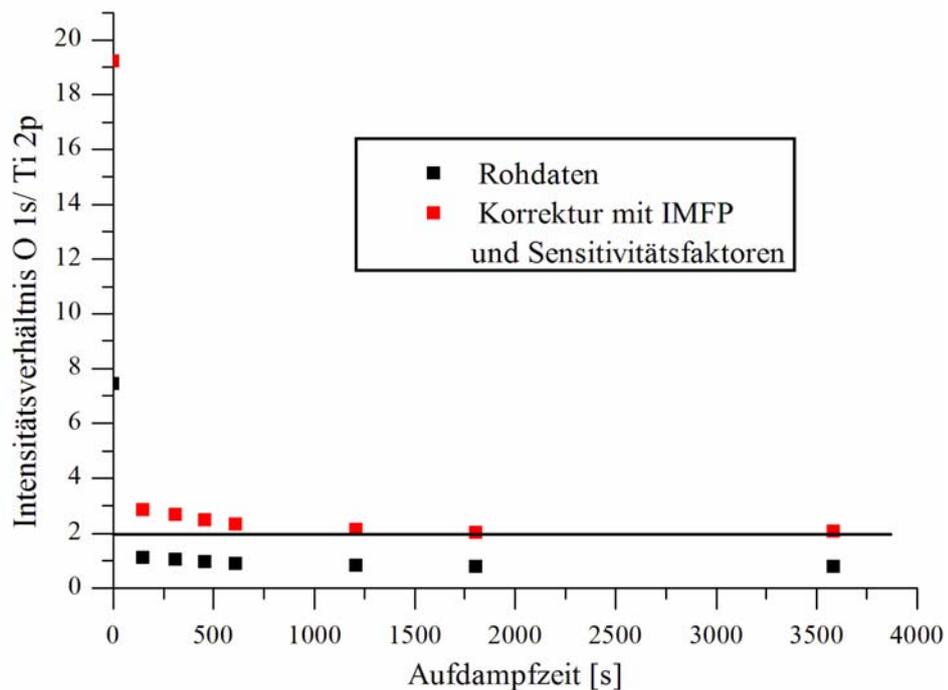


Abbildung 7.2-10: XPS O 1s/Ti 2p-Signalintensitätsverhältnis als Funktion der Aufdampfzeit. Der Fehler im Vergleich unterschiedlicher Messungen liegt innerhalb der Symbolgröße.

Zusätzlich wurde die Abnahme des O 1s/Ti 2p Verhältnisses verfolgt (Abbildung 7.2-10). Als Grenzwert für dieses Verhältnis ergab sich $0,86 \pm 0,8$ (über verschiedene Messungen gemittelt). Das entspricht nach Korrektur (IMFP [109] und Sensitivitätsfaktoren [81]) einem stöchiometrischen Verhältnis von O zu Ti = $2,2 \pm 0,2$.

7.2.2.1.4 XRD

Prinzipiell sollten die Informationen über die dritte Dimension aus der LEED-Facettenanalyse ausreichen, um die Struktur der Titanoxidfilme mit der $pg(2 \times 2)$ -LEED-Phase zu bestimmen.⁴ Trotzdem wurde ein dicker Titanoxidfilm (90 min. Titanaufdampfen) durch die Luft zu BESSY transportiert und dort die dreidimensionale Struktur mittels XRD vermessen. Nach anschließendem Wiedereinbau in die UHV-Kammer und kurzem Heizen auf 600 K wies der Film die gleichen LEED-Bilder und XP-Spektren wie vorher auf.

Es wurden zuerst mittels $\theta/2\theta$ -Aufnahmen die Normalenreflexe der Re(10-10)-Oberfläche zu $2\theta = 37,6^\circ$ vermessen. Die gleichzeitig aufgenommenen Titanoxidreflexe ergaben $2\theta = 36,2^\circ$ in Normalenrichtung. Dies lässt vermuten, dass Rutil(011) epitaktisch auf Re(10-10) aufwächst, kurz: $Re(10-10) \parallel Rutil(011)$.

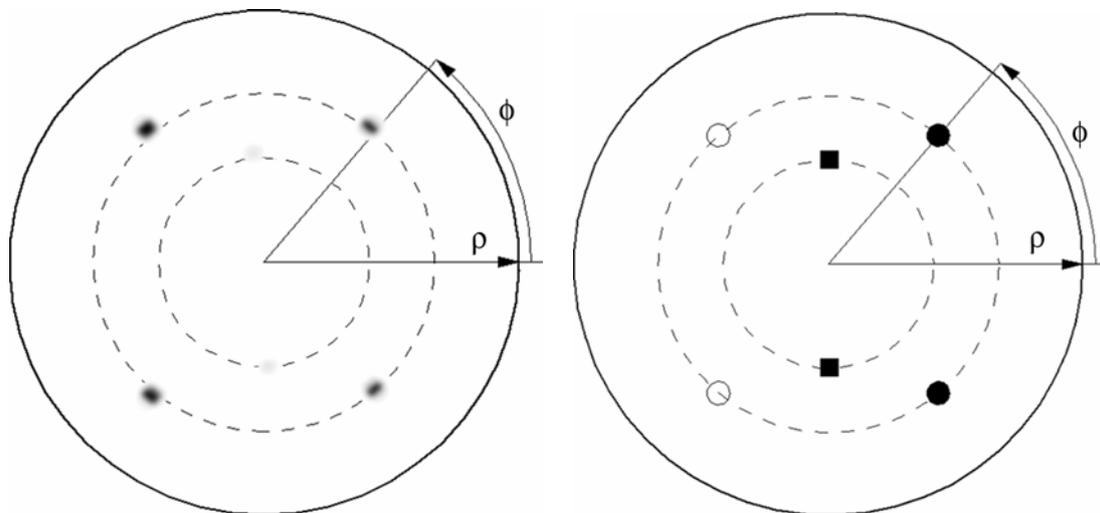


Abbildung 7.2-11: Partielle Polfigur (vgl. Kap. 5.5.1) mit links) den gemessenen Rutil(110) Reflexen und rechts) die theoretische partielle Polfigur mit den $\{110\}$ Reflexen für zwei Domänen (\bullet und \circ) von Rutil(011) sowie für Rutil(100) (\blacksquare), die Polarwinkel von 45° und 67° sind mittels gestrichelter Kreise gekennzeichnet

Zur Überprüfung dieses Ergebnisses sollte eine Texturmessung dienen. Die Probe wurde um den Polarwinkel $\chi = 67^\circ$ bzgl. der Oberflächennormalen verkippt und der Detektor so

⁴ Wenn der Leser sich die Spannung für die LEED-Facettenanalyse aufheben möchte, sollte er den folgenden Abschnitt überspringen und direkt bei der Diskussion der $pg(2 \times 2)$ -Struktur nachlesen.

eingestellt, dass $2\theta = 27^\circ$ Reflexe aufgenommen wurden. Das entspricht den Rutil(110) Reflexen. Das Ergebnis ist in der partiellen Polfigur in Abbildung 7.2-11 aufgezeigt.

Vier Beugungsreflexe bei $\varphi = 50^\circ, 130^\circ, 230^\circ$ und 280° sind genau an den erwarteten Positionen für $\text{Re}(10\text{-}10) \parallel \text{Rutil}(011)$ zu sehen, wenn man bedenkt, dass die Symmetrie der $\text{Re}(10\text{-}10)$ -Oberfläche zwei Domänen erwarten lässt. Zusätzlich sind aber noch zwei sehr schwache Reflexe bei einem Polarwinkel von $2\theta = 45^\circ$ erkennbar. Eine Erklärung dieses Resultats erfolgt später im Diskussionsteil.

7.2.2.2 Dünne Titanoxidschichten bis zu 7,5 Titanmonolagen

Zur Klärung des Wachstumsprozesses wurde das Aufdampfen dünner Titanoxidschichten mit LEED, XPS und LEIS untersucht.

7.2.2.2.1 LEED

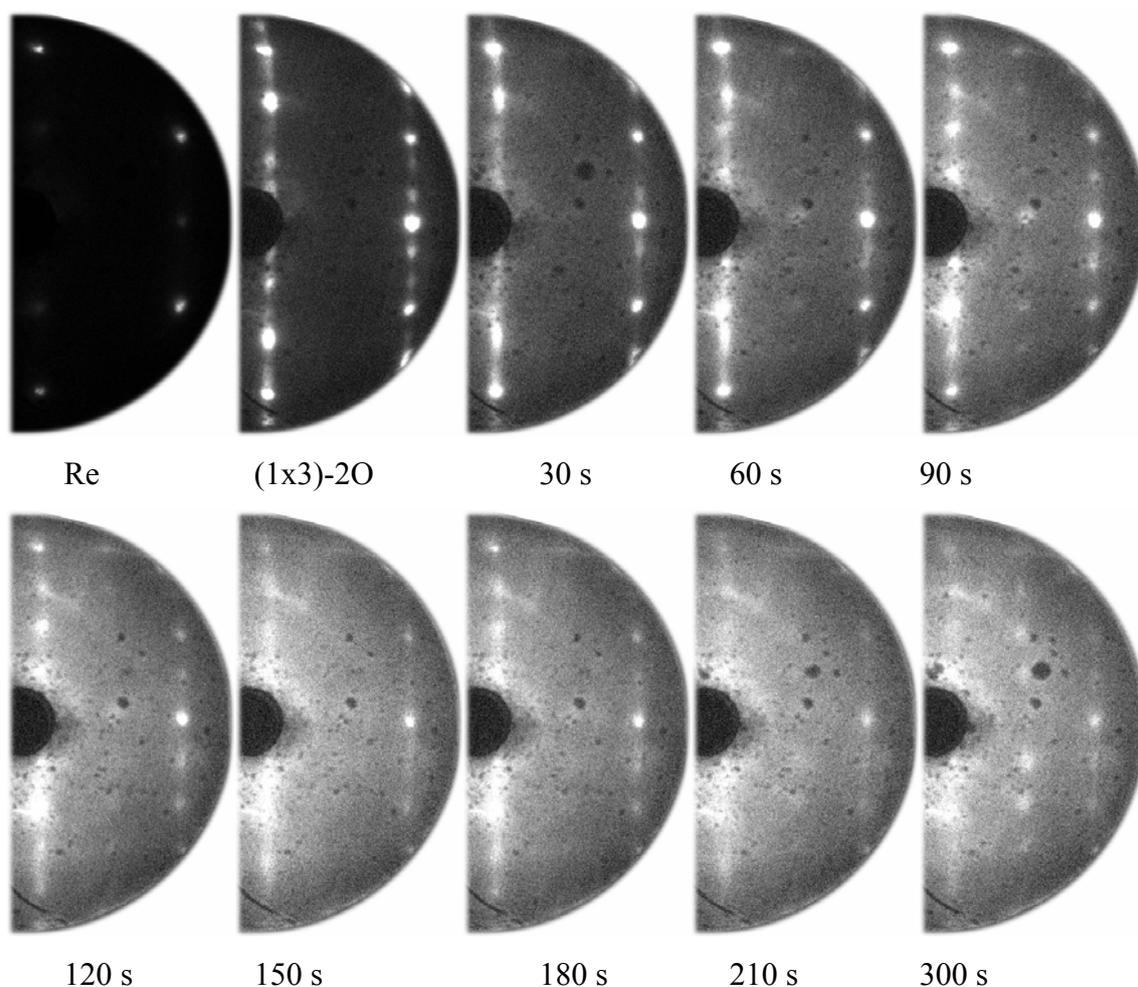


Abbildung 7.2-12: LEED-Bilder einer kumulativen Aufdampfreihe (81 eV) mit den angegebenen Zeiten des Titanverdampfens

In Abbildung 7.2-12 ist eine LEED-Bildfolge für kumulatives Aufdampfen bis zu 300s gezeigt. Die (1x1) Re-Phase geht zuerst in die (1x3)-2O/Re Sauerstoffphase über. Nach 30s verlieren die Reflexe der (1x3)-2O/Re Sauerstoffphase an Intensität, zusätzlich entstehen neue Reflexe an den $(0, \pm n/2)$ Positionen (zur Bezeichnung siehe Abbildung 7.2-3). Nach 60s sind erste Reflexe an den $(\pm 1/2, \pm n/2)$ Positionen zu erkennen. Dies führt zur Ausbildung einer $p(2 \times 2)$ -Struktur mit einem Maximum um 90s. Die Sauerstoffphase ist spätestens bei ca. 70s verschwunden. Auffällig ist ein starker Anstieg der Untergrundintensität. Die halbzahligen $(\pm 1/2, \pm n/2)$ Reflexe der $p(2 \times 2)$ -Struktur sind bei 150s kaum noch zu erkennen, die anderen halbzahligen $(\pm n, n \pm 1/2)$ Reflexe werden stark streifig. Dies ähnelt einer undeutlichen (1x1)-Struktur. Das anschließende Wiederauftreten aller halbzahligen Reflexe bis auf die $(\pm 1/2, 0)$ leitet schließlich in die bereits beschriebene $pg(2 \times 2)$ -Phase mit Gleitspielebene über.

7.2.2.2.2 XPS

Zur Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung der dünnen Filme und der Oxidationsstufe des Titans im Titanoxid wurden wiederum kumulative XPS-Messungen durchgeführt. Nachfolgende Abbildung 7.2-13 zeigt die Entwicklung der Titan-2p und Re $4p_{3/2}$ Signale als Funktion des Aufdampfens von Titan. Gleichzeitig ist das Auftreten der zugehörigen LEED-Strukturen mit den entsprechenden Titan-Monolagenäquivalenten (Ti-MLE, vgl. Kap. 8.1.1, 3.b) S. 125) gekennzeichnet. Deutlich ist eine Verschiebung der Bindungsenergie des Titan- $2p_{3/2}$ Signals zu erkennen (gemessen: von 457,5 eV zu 459,3 eV).

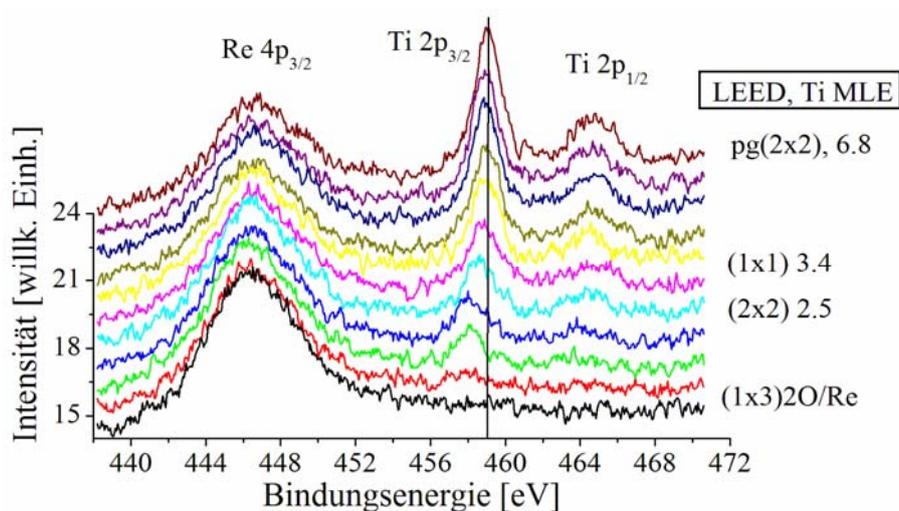


Abbildung 7.2-13: Entwicklung der Titan-2p und Re $4p_{3/2}$ XPS-Signale als Funktion des Aufdampfens von Titan (Inkrement 30s), das untere (schwarz gezeichnete) Spektrum zeigt das Signal der (1x3)-2O/Re Sauerstoffphase

In der nächsten Abbildung ist das Intensitätsverhältnis der XPS O 1s und Ti 2p-Signale als Funktion der Aufdampfzeit aufgetragen. Zwei lineare Abschnitte bilden bei ca. 40 ± 5 s einen Kreuzungspunkt. Im Bereich von 30 s bis 120 s ist die experimentelle Streuung zwischen verschiedenen Messungen gut zu erkennen. Das Intensitätsverhältnis bei 300 s Aufdampfzeit beträgt ca. 1,2.

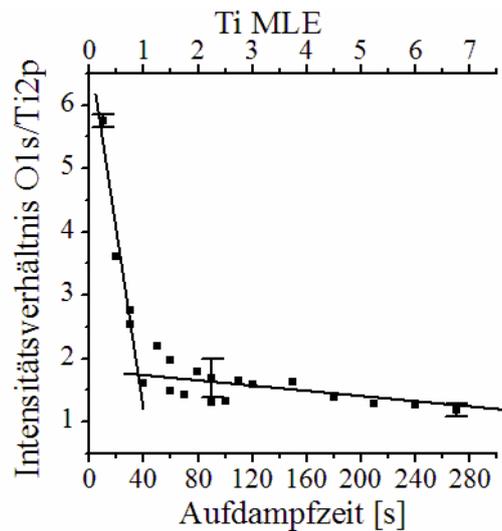


Abbildung 7.2-14: Die Änderung des XPS Signalintensitätsverhältnis von O 1s zu Ti 2p während des Aufdampfens.

Analysiert man das XPS O 1s-Signal genauer, stellt man fest, dass für Aufdampfzeiten bis 60 s das Signal leicht asymmetrisch ist und sowohl das Signalmaximum als auch seine Halbwertsbreite variieren.

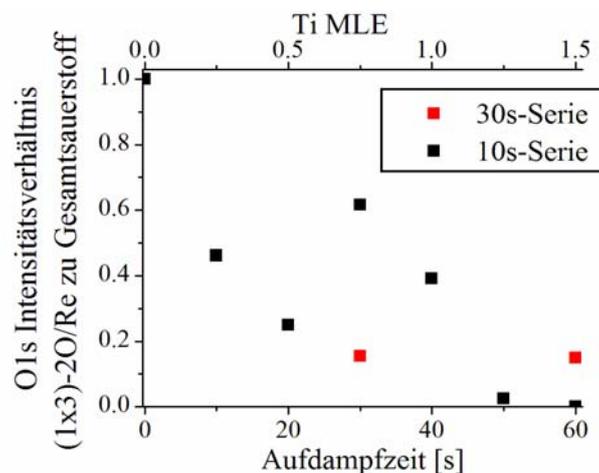


Abbildung 7.2-15: Ergebnis der Zerlegung des XPS O 1s-Signals in zwei Signale, aufgetragen ist das Verhältnis des Signals der (1x3)-2O/Re Sauerstoffphase zum Gesamtsauerstoffsignal

Das Signal ließ sich aber sehr gut in zwei Sauerstoff-1s-Signale zerlegen, welche jeweils feste Parameter (energetische Lage und FWHM) der Sauerstoffsignale für die (1x3)-2O/Re Sauerstoffphase (531,1 eV und 1,7 eV) und für Titanoxid bei 300 s Aufdampfzeit (530,5 eV und 1,8 eV) besaßen. Das Ergebnis ist in der vorhergehenden Abbildung für zwei verschiedene Serien mit unterschiedlichem Aufdampfkrement wiedergegeben. Offensichtlich ist die sehr große Streuung der Werte.

7.2.2.2.3 LEIS

Zusätzlich wurde das Titanoxid-Filmwachstum mit He-Ionenstreuung (LEIS) untersucht. Wie man Abbildung 7.2-16 entnehmen kann, wird eine Auswertung des Verschwindens des Re-Signals durch die große Abschwächung aufgrund der bereits vorhandenen Sauerstoffphase behindert. Auch die Reproduzierbarkeit der Spektren von Messung zu Messung war nicht zufriedenstellend, dies wird im Diskussionsteil näher erörtert werden. Deshalb wurde auf eine Signalintensitätsauswertung verzichtet.

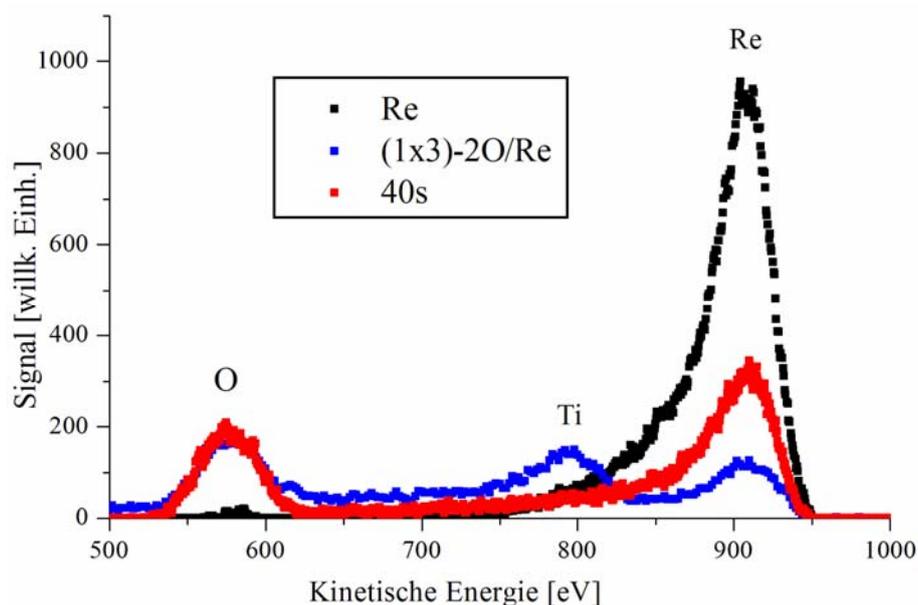


Abbildung 7.2-16: LEIS-Spektren der Rheniumoberfläche, der (1x3)-2O/Re Sauerstoffphase sowie eines Titanoxidfilms nach 40 s Titanaufdampfen, jeweils bei senkrechtem He-Ioneneinfall

Die Abnahme des Re-Signals ungeachtet der Beiträge der Mehrfachstreuung, kurz das signifikante Auftreten von Signalintensität bei kinetischen Energien oberhalb von 850 eV, erlaubt aber trotzdem einen Einblick in das Wachstum. Das komplette Verschwinden dieser

Intensität erfolgte zum Teil erst bei einem Äquivalent von ca. 7,5 ML Titanabscheidung (siehe auch nachstehende Abbildung).

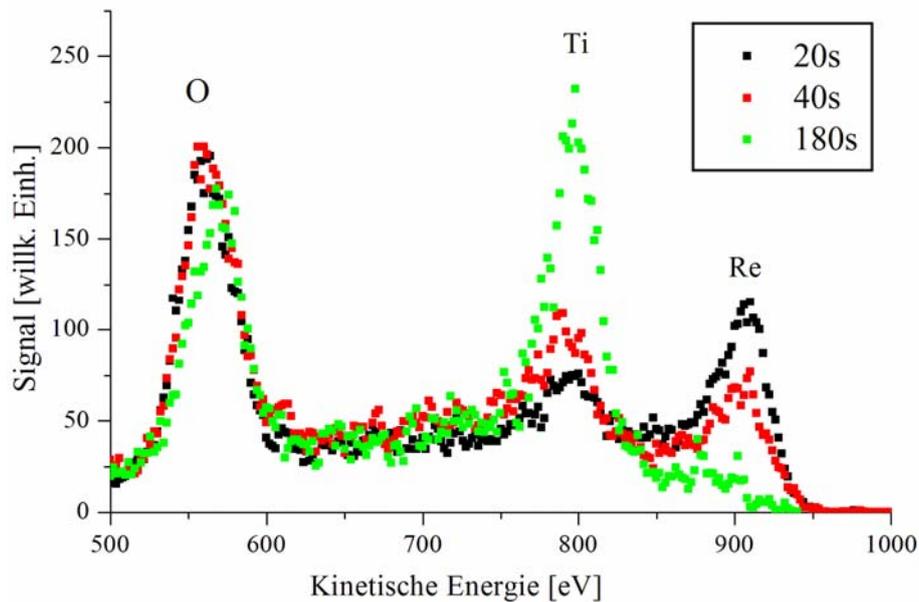


Abbildung 7.2-17: LEIS-Spektren verschiedener Aufdampfzeiten

7.2.3 Variation der Aufdampfparameter – das Auftreten der Pseudo(1x1)-LEED-Phase

7.2.3.1 Aufdampfen auf eine Titanmonolage statt der (1x3)-2O/Re(10-10) Sauerstoffphase

7.2.3.1.1 Präparationsbedingungen und XPS

Die Präparationsbedingungen für diese Filme waren folgendermaßen: Auf den 830 K warmen Re-Kristall wurde ca. 1 - 1,5 ML Titan im UHV aufgedampft und anschließend der Sauerstoffpartialdruck auf 5×10^{-7} mbar eingestellt. Danach wurde die typische Aufdampfprozedur eingehalten. Die so präparierten Filme zeigten bei einer Gesamtaufdampfzeit von 30 Minuten im XP-Spektrum Titan-2p und Sauerstoff-1s-Signale, die mit denen der pg(2x2)-Struktur übereinstimmen. Die Filme entsprachen immer einer Aufdampfzeit von 30 min. Titan.

7.2.3.1.2 LEED

LEED-Bilder wurden im Bereich von 16 bis 110 eV der Primärenergie des Elektronenstrahls aufgenommen. Sie unterscheiden sich stark von den in Kapitel 7.2.2.1.1 beschriebenen. Sehr deutlich ist die Struktur mit den fehlenden $(n \pm 1/2, 0)$ Reflexen einschließlich der „laufenden“ Reflexe ausgeprägt, aber es sind zusätzliche Reflexe zu beobachten. Zum einen sind die

$(\pm 1,0)$ und $(\pm 1,\pm 1)$ Reflexe scheinbar aufgespalten (letztere sind allerdings sehr intensitätsschwach), zum anderen sind weitere „laufende“ Reflexe zu sehen. Die scheinbar aufgespaltenen Reflexe ähnlich reinem Titan auf $\text{Re}(10-10)$ (vgl. Kap. 7.1.2) führen zu einer neuen rechteckigen Elementarzelle, wie in Abbildung 7.2-18 gezeigt. Gleichzeitig sind im zugehörigen Schema die Struktur mit den fehlenden Reflexen und die neuen LEED-Reflexe einschließlich der Richtung der neuen laufenden Reflexe verdeutlicht.

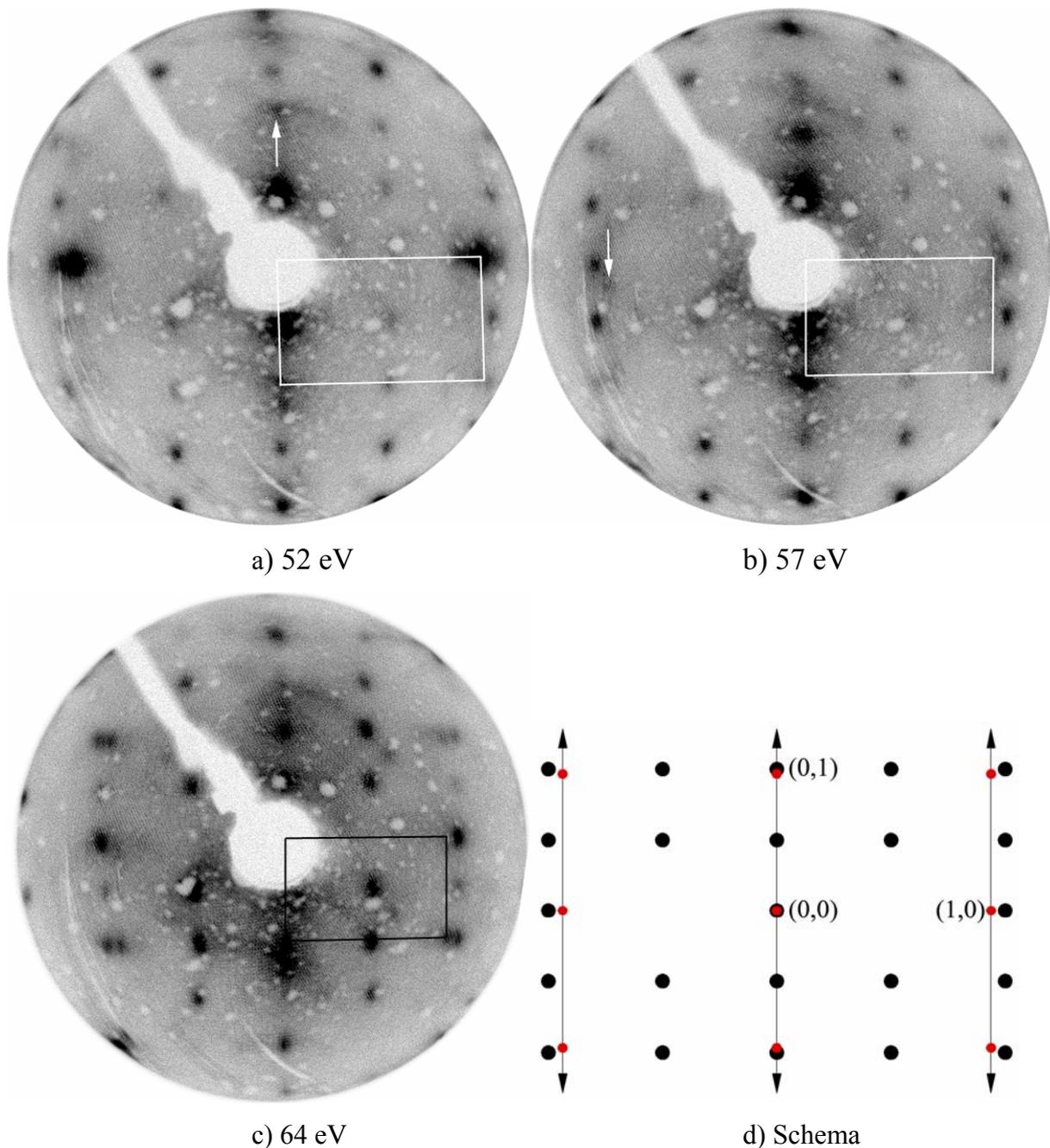


Abbildung 7.2-18: LEED-Bilder mit $pg(2 \times 2)$ -Struktur und zugehörigen Facettenreflexen sowie zusätzlichen Reflexen, die zur eingezeichneten EZ führen; im zugehörigen Schema sind die Reflexe der neuen Struktur rot eingezeichnet und die Richtungen der neuen Facettenreflexe durch Pfeile gekennzeichnet.

Diese neue Elementarzelle entspricht einer Einheitszelle im Realraum, deren langer Einheitsvektor das 1/0,98-fache des Rheniums und der kurze Einheitsvektor das 1/0,94-fache betragen. Damit ergibt sich eine Elementarzelle von $(4,55 \pm 0,05) \times (2,94 \pm 0,05) \text{ \AA}^2$. Da sie nur scheinbar der Re(10-10) Einheitszelle gleicht, wird sie im Folgenden Pseudo(1x1)-Struktur genannt. In Abbildung 7.2-18 sind zwei der „laufenden“ Reflexe der Pseudo(1x1)-Struktur mit Pfeilen gekennzeichnet. Diese laufen zum einen durch die (0,0) und (0, \pm 1) Reflexe beider Elementarzellen (Abbildung 7.2-18 a) bei 52 eV), zum anderen durch die (\pm 1,0) und (\pm 1, \pm 1) Reflexe ausschließlich der *neuen* Pseudo(1x1)-Elementarzelle. Dies führt wiederum zu einer sehr starken Intensitätszunahme beim Durchlaufen der Reflexe (Abbildung 7.2-18 a und c bei 52 und 64 eV). Damit sind diese „laufenden“ Reflexe eindeutig Facetten der Pseudo(1x1)-Struktur zuzuordnen. Das Ergebnis der Analyse der Elektronenenergieabhängigkeit des Durchlaufens ein und desselben Pseudo(1x1)-Reflexes durch aufeinander folgende Facettenreflexe ist in nachfolgender Tabelle zusammengefasst.

Energie in eV	Lagenabstand [\AA] (benachbarte Werte)	Energie in eV	Lagenabstand [\AA] (benachbarte Werte)
(0,1) - Reflex		(1,0) - Reflex	
19		38	
	4,3		4,6
32		54	
	4,6		
48			
	4,5		
68			

Tabelle 7.2-4: Tabelle Elektronenenergie aufeinander folgender Durchgänge von Facettenreflexen durch den angegebenen Pseudo(1x1) Reflex und daraus berechnete Lagenabstände

Auch hier liefert das Verfolgen der Energieabhängigkeit *eines* Facettenreflexes durch zwei Pseudo(1x1) Reflexe die relative Lage der zugehörigen LEED-Stangen im reziproken Raum. Daraus lässt sich wiederum der Winkel der Facetten-LEED-Stangen zu den LEED-Stangen der Pseudo(1x1)-Phase errechnen. Im Gegensatz zur Analyse der pg(2x2) Facettenreflexe lässt sich hier auch die Höhendifferenz der Schnittpunkte zweier Normalen-LEED-Stangen auswerten. Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle wiedergegeben.

Reflex 1, Energie [eV]	Reflex 2, Energie [eV]	Winkel zwischen Facetten- und Normalen-LEED-Stange in [°]	Höhendifferenz, normiert in [Å]
(0,1/2), 22	(0,1), 32	42,5	$8,4 \cdot 1/2 = 4,2$
(0,1/2), 22	(0,3/2), 43	46,2	4,8
(0,1/2), 22	(0,2), 60	43,9	$2,9 \cdot 3/2 = 4,4$
(0,1/2), 37	(0,1), 48	45,7	$9,4 \cdot 1/2 = 4,7$
(0,1/2), 37	(0,3/2), 61	46,9	4,9
(1,0), 54	(1,-1), 76	47,0	4,9

Tabelle 7.2-5: In jeder Zeile befinden sich je zwei Pseudo(1x1) Reflexe mit zugehörigen Elektronenenergien, die nacheinander von ein und demselben Facettenreflex durchlaufen werden, der zugehörige Winkel und die Höhendifferenz (im Realraum) sind angegeben

Da die Ergebnisse hier (im Gegensatz zur $pg(2 \times 2)$ -Analyse) eindeutig sind, kann bereits jetzt die Bestimmung des Lagenabstandes entlang der Oberflächennormalen zu $4,6 \pm 0,3 \text{ \AA}$ erfolgen. Die LEED-Bild-Sequenz in umseitiger Abbildung 7.2-19 zeigt zwei dieser laufenden Reflexe beim Durchlaufen der $(0, \pm 1)$ Reflexe etwas detaillierter. Zusätzlich ist in den Bildern d und e (bei 35 und 37 eV) das Durchlaufen des $(-1, 0)$ Reflexes mit einem grauen Pfeil angedeutet und zum Vergleich ein laufender Reflex der Struktur mit den fehlenden Reflexen mit einem schwarzen Pfeil gekennzeichnet (Bild e bei 37 eV). Auffällig ist die Verbreiterung des durchlaufenen Pseudo(1x1) Reflexes senkrecht zur Richtung des Facettenreflexes (Bild a und c). Eine Analyse der Reflexhalbwidths (vgl. Kap. 5.1.3) ergab einen mittleren Inseldurchmesser von 13 \AA .

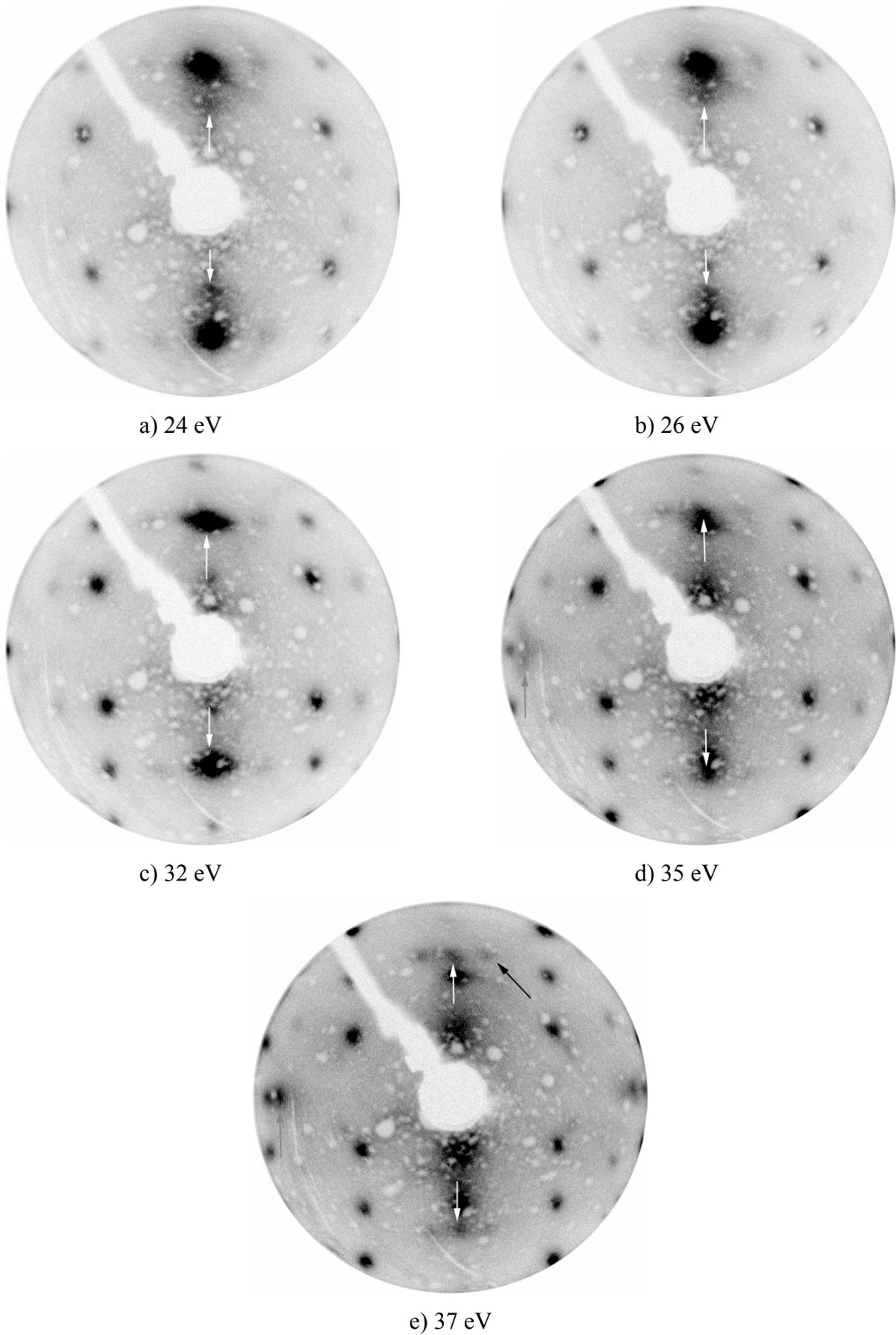


Abbildung 7.2-19: LEED-Bild Sequenz (mit ansteigender Primärelektronenergie) zeigt das Durchlaufen der $(0, \pm 1)$ und $(-1, 0)$ Reflexe

7.2.3.2 Sauerstoffpartialdruck zwischen 9×10^{-8} und 1×10^{-7} mbar – das alleinige Auftreten einer streifigen Pseudo(1x1)-Struktur

Die Titanoxidfilme wurden unter den typischen Präparationsbedingungen, allerdings mit einem Sauerstoffpartialdruck zwischen 9×10^{-8} und 1×10^{-7} mbar hergestellt. Unter diesen Bedingungen bildet sich nach 1-2 Minuten nur eine c(4x2) Sauerstoffphase aus. Das entspricht einer Bedeckung von ca. 0,25 ML Sauerstoff [25]. Nach dem Aufdampfen musste noch bei höheren Sauerstoffdrucken oxidiert werden, um die Ti und O XP-Spektren der pg(2x2)-Struktur zu erhalten. Alle hier vorgestellten Filme entsprachen einem Äquivalent an 30-minütigem Titanaufdampfen.

7.2.3.2.1 XPS

Die XP-Spektren der Ti 2p Region zeigen unmittelbar nach dem Aufdampfen (entsprechend 30 min. Titanverdampfen) eine deutliche Abweichung von denen der pg(2x2)-Struktur. Weiteres Oxidieren in Sauerstoff (ca. 25min., 1×10^{-7} mbar, 830 K) änderte am XP-Spektrum nur wenig. Erst nach weiterer Oxidation bei erhöhtem Sauerstoffdruck (20 min. in 5×10^{-7} mbar Sauerstoff, 830K) konnte ein XP-Spektrum analog dem der pg(2x2)-Struktur erhalten werden (rotes Spektrum in Abbildung 7.2-20).

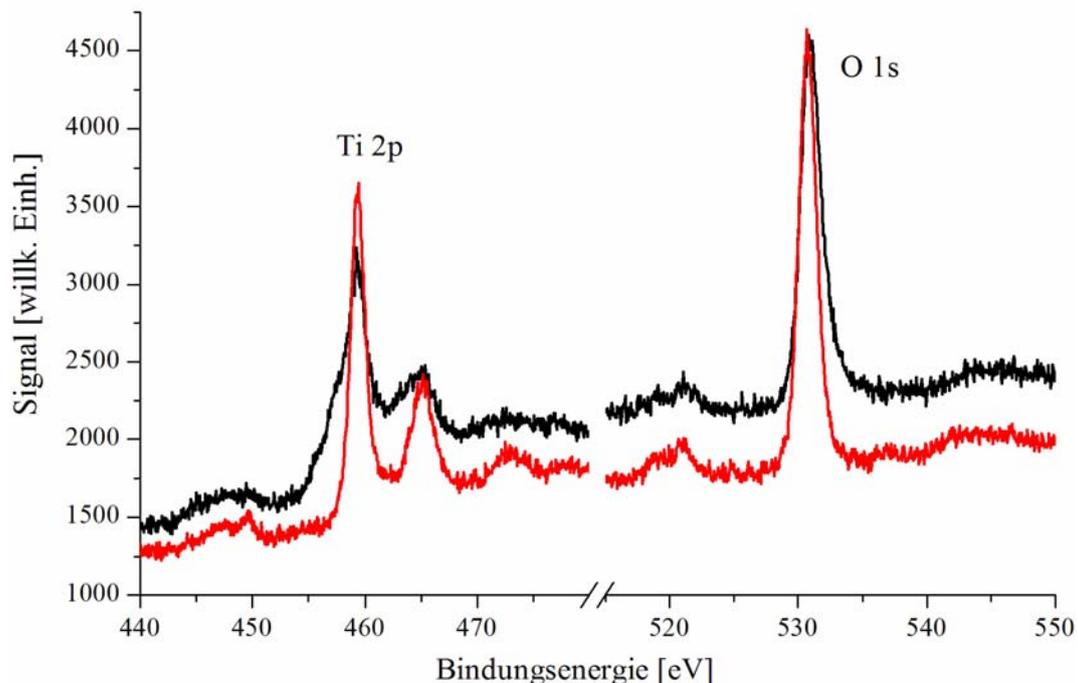


Abbildung 7.2-20: Abb XP-Spektren der Re 4p, Ti 2p und O1s Regionen direkt nach dem Aufdampfen (schwarze Kurve) und nach Oxidation in 5×10^{-7} mbar Sauerstoff

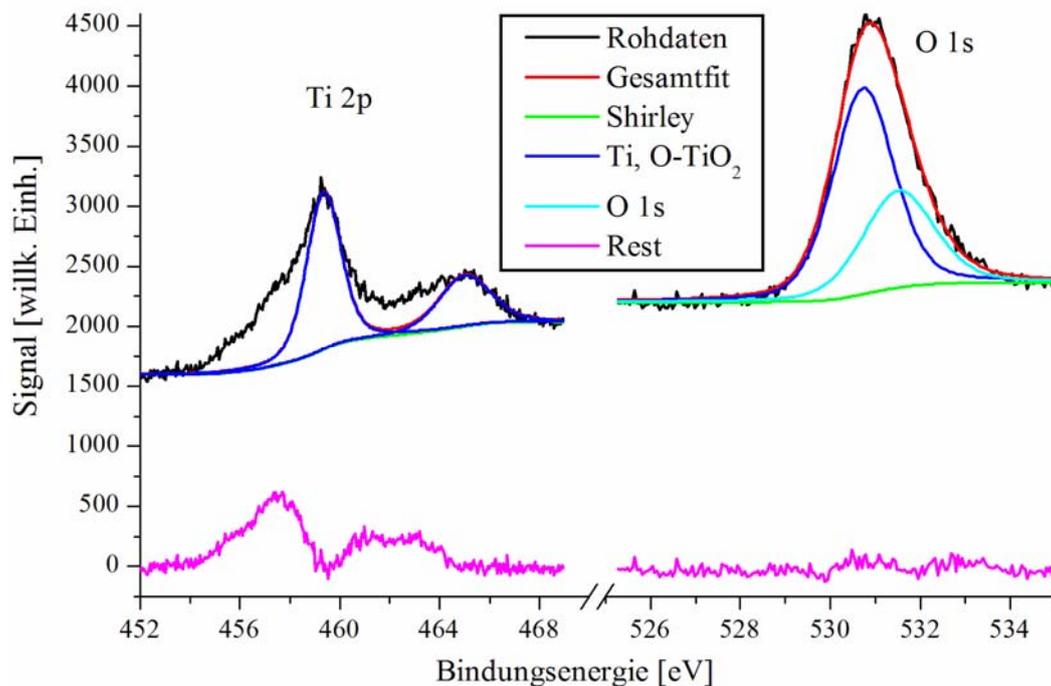


Abbildung 7.2-21: Anpassung der XPS Ti 2p und O1s-Signale (direkt nach dem Aufdampfen), die dunkelblauen Signale gleichen denen der pg(2x2)-Struktur

Die Anpassung der XPS Ti 2p und O 1s-Signale direkt nach dem Aufdampfen ist in Abbildung 7.2-21 dargestellt. Das rote Ti 2p Spektrum wurde eingepasst, das Sauerstoff-1s-Signal mit zwei Kurven angepasst (FWHM gleich der des roten Spektrums). Als Ergebnis entstehen die dunkel- und hellblauen O 1s Spektren. Das dunkelblaue korreliert mit dem eingepassten Titan-2p Spektrum, das Flächenverhältnis O 1s/ Ti 2p beträgt 0,86 und auch die energetische Lage von 530,7 eV gleicht vollkommen dem der pg(2x2)-Struktur. Der Rest (das ist die Differenz von Rohdaten und eingepasstem Ti 2p Spektrum nach Untergrundabzug) zeigt ein Maximum im Ti 2p_{3/2} Bereich bei 557,6 eV sowie eine Schulter bei 556 eV.

7.2.3.2.2 LEED

Die LEED-Bilder variierten leicht von Titanoxidfilm zu Titanoxidfilm. Gemein war allen die vollständige Abwesenheit der pg(2x2)-Phase. Die Reflexe entlang des kurzen Re-Vektors waren oft streifig, so dass oftmals keine einzelnen Reflexe ausgemacht werden konnten. Durch Vergleich mit entsprechenden LEED-Bildern der Re(10-10)-Oberfläche konnte die Re-Elementarzelle eingezeichnet werden (nachfolgende Abbildung, direkt nach Aufdampfen). Diese Struktur wird „streifige Pseudo(1x1)“ genannt.

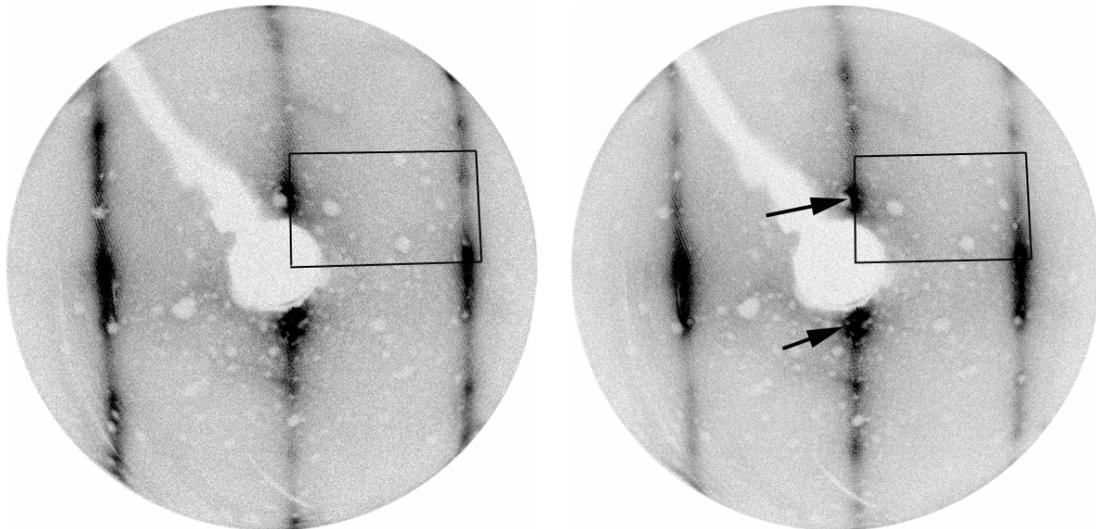


Abbildung 7.2-22: LEED Bilder direkt nach dem Aufdampfen (entsprechend 30min. Titanaufdampfen), links bei 66 eV, rechts bei 76 eV, mit Re(10-10) EZ

Die mit einem Pfeil gekennzeichneten Reflexe (Abbildung 7.2-22, rechts) bewegen sich praktisch kaum von 36 bis 101 eV auf den (0,0) Reflex zu. Das ist sehr gut am oberen Reflex und dessen Orientierung zu dem weißen Artefakt des LEED-Schirms zu erkennen (direkt unter der Pfeilspitze). Der Winkel zur Normalen beträgt ca. 7° . Zusätzlich bewegen sich manche Reflexe schneller auf den (0,0)-Reflex zu als ihre scheinbar symmetrieäquivalenten. Weitere Oxidation in 1×10^{-7} mbar Sauerstoff führte zur Verstärkung der streifigen Struktur (Abbildung 7.2-23).

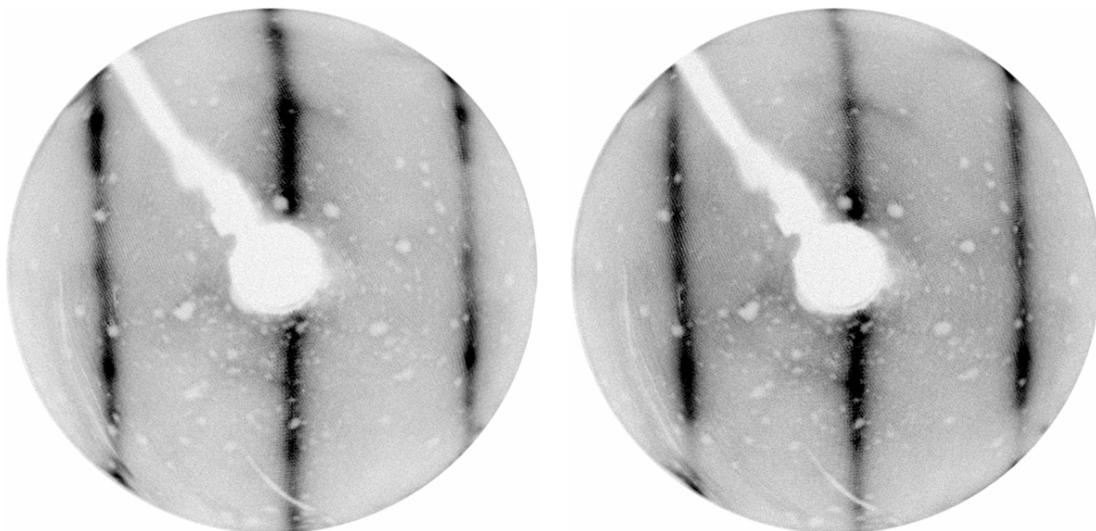


Abbildung 7.2-23: LEED Bilder nach zusätzlichen 25 min. Oxidation in 1×10^{-7} mbar Sauerstoff, (links bei 66 eV, rechts bei 76 eV)

Im Gegensatz zu den XP-Spektren änderte weitere Oxidation die LEED-Bilder nur noch wenig (nächste Abbildung).

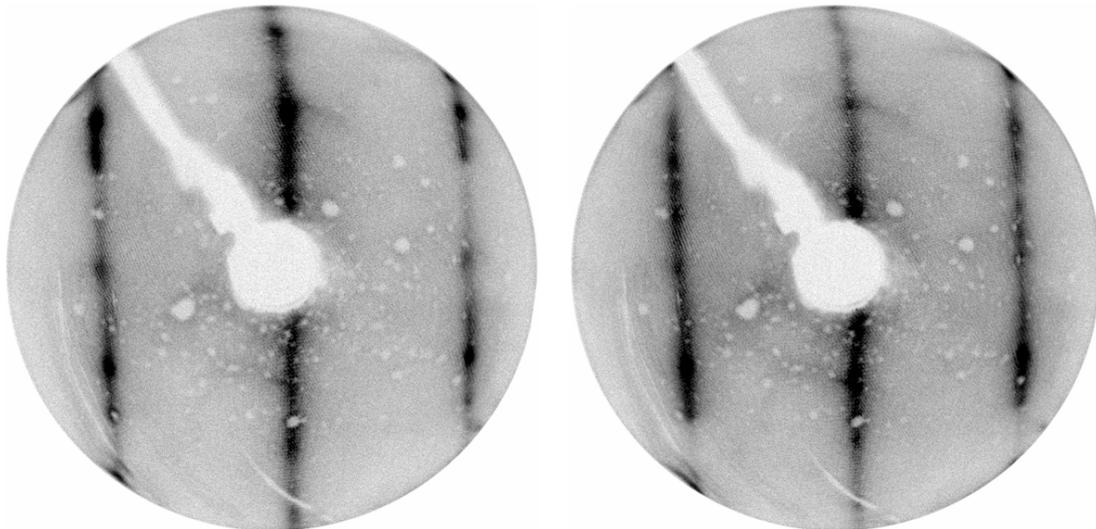


Abbildung 7.2-24: LEED Bilder nach zusätzlichen 20 min. Oxidation in 5×10^{-7} mbar Sauerstoff, (links bei 66 eV, rechts bei 76 eV)

Erst Oxidation bei erhöhtem Sauerstoffdruck und höherer Temperatur (1×10^{-6} mbar, 970 K) änderte die LEED Bilder, jetzt aber stark (Abbildung 7.2-25; die XP-Spektren blieben unverändert gleich denen der $pg(2 \times 2)$). Es erschienen wiederum die Reflexe der $pg(2 \times 2)$ -Struktur. Damit ist erneut eine bequeme Einordnung der Größe der neuen Struktur möglich. Der lange Vektor beträgt 94% des entsprechenden der $pg(2 \times 2)$ -Struktur bzw. des Rheniums. Das entspricht $2,94 \text{ \AA}$ im Realraum.

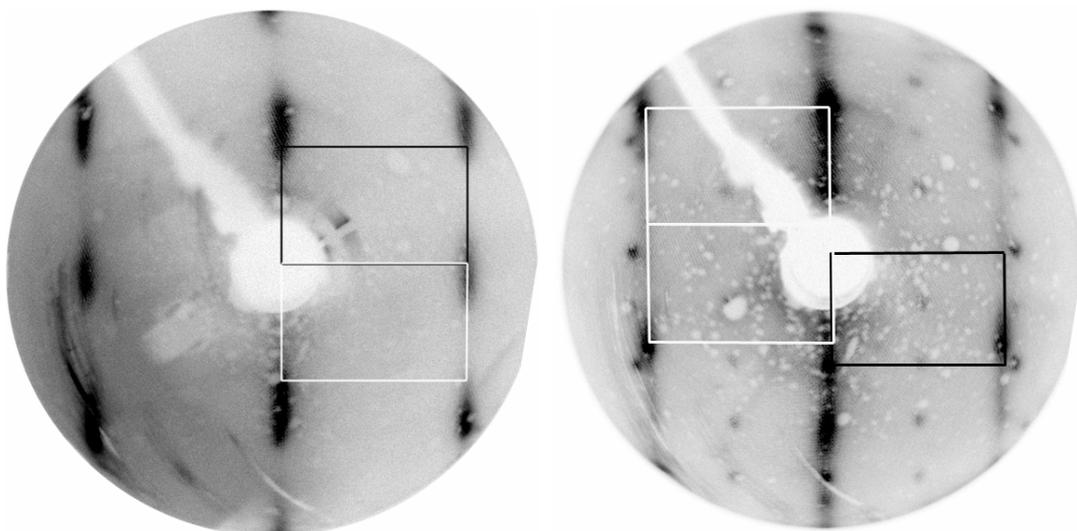


Abbildung 7.2-25: LEED-Bilder eines anderen Titanoxidfilms (entsprechend 30 min. Titanaufdampfen): links nach Oxidation bei 830 K (57 eV), rechts nach 15 min. Heizen in 1×10^{-6} mbar Sauerstoff bei 970 K (64eV) jeweils mit mehreren Pseudo(1×1) EZ

7.2.4 Experimente bei niedrigeren Aufdampftemperaturen und Zusammenfassung

In zusätzlichen Experimenten wurde noch die Aufdampftemperatur variiert. Dabei zeigte sich, dass für Filme entsprechend 30 min. Titanaufdampfen bei einem Sauerstoffdruck von mindestens 5×10^{-7} mbar und einer Temperatur von 720 K die XP-Spektren der O 1s und Ti 2p Regionen denen der pg(2x2)-Struktur gleichen, aber im LEED-Experiment sowohl die pg(2x2) als auch die Pseudo(1x1)-Struktur zu sehen waren. Letztere zeigte sich aber insbesondere bei der Oxidation in 1×10^{-6} mbar Sauerstoff nur durch die laufenden Reflexe (und den beim Durchlaufen intensiv werdenden Pseudo(1x1) Reflexen).

Filmabscheidung bei Raumtemperatur erbrachte bereits bei einem Sauerstoffdruck von 1×10^{-7} mbar XP-Spektren analog denen der pg(2x2)-LEED-Phase, aber keine LEED-Bilder. Erst nach längerem Heizen bei mindestens 700 K in 5×10^{-7} mbar Sauerstoff blieben die XP-Spektren gleich, und es waren wiederum die pg(2x2) und die Pseudo(1x1)-LEED-Struktur gemeinsam zu sehen.

Zusammenfassend sind die verschiedenen LEED-Phasen als Folge unterschiedlicher Aufdampfprozeduren in

Tabelle 7.2-6 dargestellt. Auffällig ist, dass die streifige Pseudo(1x1)-Struktur nur bei der höchsten Aufdampftemperatur und dem niedrigsten Sauerstoffpartialdruck gefunden wurde.

Temp. p(O ₂)	RT	720 K	830 K
1×10^{-7} mbar	pg(2x2), Pseudo(1x1)		Streifige Pseudo(1x1)
5×10^{-7} mbar		pg(2x2), Pseudo(1x1)	pg(2x2)
			Titan zuerst: pg(2x2), Pseudo(1x1)
1×10^{-6} mbar	pg(2x2), Pseudo(1x1)	pg(2x2), Pseudo(1x1)	pg(2x2)

Tabelle 7.2-6: LEED-Strukturen nach verschiedenen Aufdampfprozeduren und Oxidieren bis zum Erreichen der Ti 2p und O 1s-Signale der pg(2x2)-Struktur bzw. Heizen in Sauerstoff zur Ausbildung von LEED-Strukturen, fettgedruckt ist die deutlich intensivere Struktur

7.3 Das System $TiO_x/Ru(0001)$

Vorbemerkung: Einige der nachfolgend vorgestellten Daten wurden während eines mehrmonatigen Forschungsaufenthaltes an der Universität Ulm erhalten, z.T. in Zusammenarbeit mit H. Hoster, A. Männig und Z. Zhao. Die Ergebnisse sind teilweise bereits publiziert [11].

7.3.1 Filmpräparation

Wegen der Legierungsneigung von Titan und Ruthenium (siehe Kap. 2.4) erfolgte die Filmpräparation in zwei Etappen. In der ersten wurde bei niedrigen Temperaturen (500-600 K) die (2x2) bzw. (2x1) Sauerstoff/Ruthenium Phasen in einer Sauerstoffatmosphäre (1×10^{-7} mbar) erzeugt [26] und darauf Titan in dieser Sauerstoffatmosphäre aufgedampft. In der zweiten Etappe wurde der Film unter erhöhten Temperaturen (800-900 K) und Sauerstoffdrucken (4×10^{-6} mbar) getempert.

7.3.2 Die erste Lage Titanoxid (Monolage)

7.3.2.1 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Bedingt durch die Tatsache, dass reine Titanfilme wegen der langen Abkühl- und Transferzeiten stark verunreinigt waren und damit nicht atomar aufgelöst abgebildet werden konnten, war eine Flusseichung des Titans auf diese Weise nicht möglich. Allerdings bildet sich unter den oben genannten Präparationsbedingungen eine das Rutheniumsubstrat komplett benetzende Schicht Titanoxid aus, Abbildung 7.3-1 zeigt eine fast vollständige Lage. Nachfolgend wird dargelegt, dass diese Schicht Titanoxid gut zur relativen Flusseichung genutzt werden kann. Eine genaue Kenntnis der stöchiometrischen Zusammensetzung der Schicht lässt sogar eine absolute Flusseichung und eine Monolagendefinition zu:

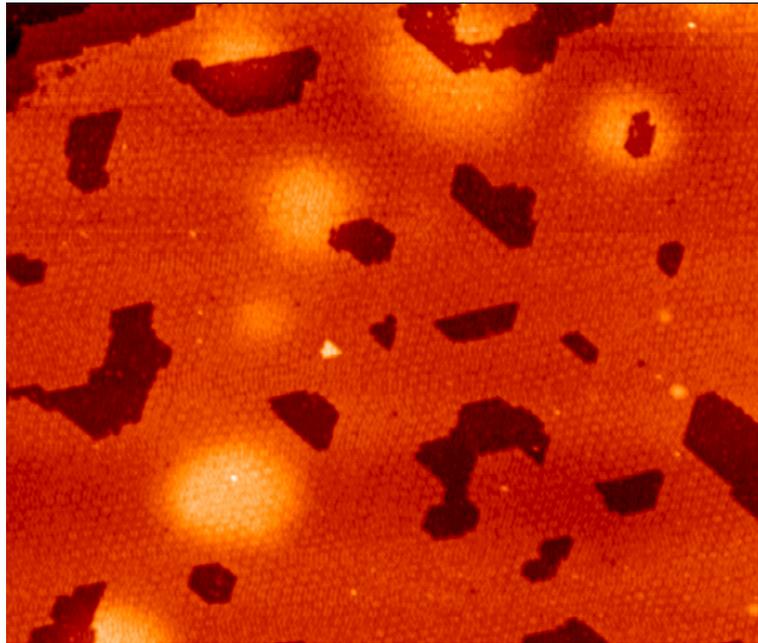


Abbildung 7.3-1: Eine fast vollständige Lage Titanoxid, oben links sind zwei tiefer liegende, ebenfalls mit Titanoxid bedeckte Ru(0001)-Terrassen zu sehen ($I = 0,18 \text{ nA}$, $U = 1,5 \text{ V}$, $1400 \times 1200 \text{ \AA}^2$).

Die Präparation dieser Titanoxidphase war bereits Gegenstand der Diplomarbeit von A. Männig [115].

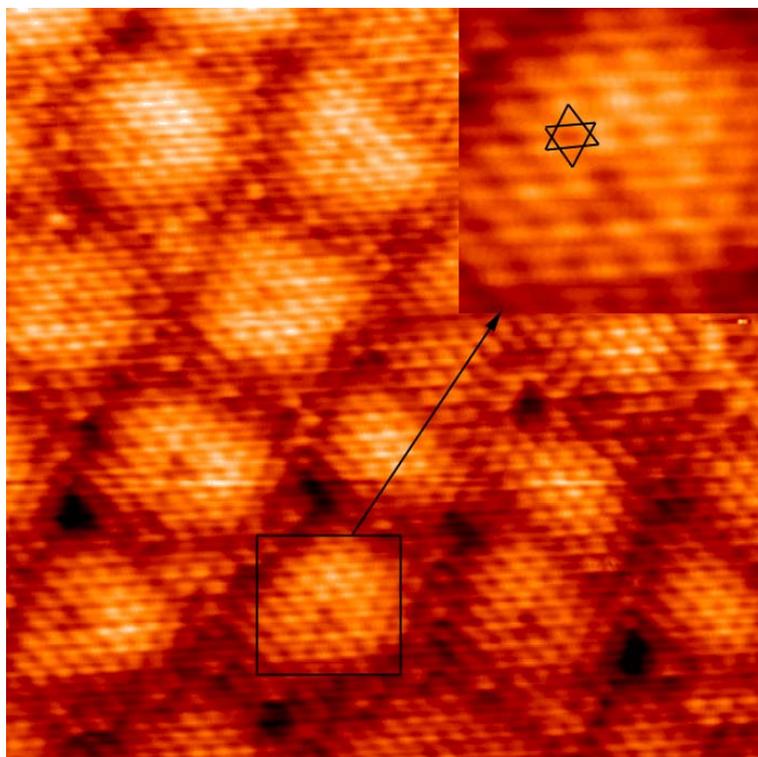


Abbildung 7.3-2: Atomare Auflösung der Titanoxidmonolage mit vergrößertem Ausschnitt ($I = 0,178 \text{ nA}$, $U = 0,9 \text{ V}$, 100 \AA^2).

Ohne ein Modell dieser Monolage ist es jedoch nicht möglich, die Zusammensetzung und damit die Titanmenge in dieser Monolage zu bestimmen. Abbildung 7.3-2 zeigt ein Bild dieser Titanoxidlage mit atomarer Auflösung. Die Gestalt dieses Titanoxidfilms mit seinen großen, atomar strukturierten und an den Rändern zusammengewachsenen Inseln, die ihrerseits wieder ein mehr oder weniger hexagonales Muster mit einer Elementarzelle im Größenbereich der Inseldurchmesser bilden, wird als Moiré (Fleckenmuster) bezeichnet. Dieses Moiré entsteht, wenn die Titanoxidschicht ebenfalls hexagonal ist, aber eine größere Gitterkonstante als Ru(0001) besitzt. Durch Vergleich mit den atomar aufgelösten Sauerstoffüberstrukturen auf Ruthenium(0001) in den Löchern eines Monolagenfilmes (z.B. die dunklen Bereiche in Abbildung 7.3-1) konnte festgestellt werden, dass die hexagonale Titanoxidschicht unrotiert auf dem Rutheniumgitter aufwächst. In Abbildung 7.3-3 ist dieser Sachverhalt entstehender Koinzidenzstrukturen durch zwei übereinander gelegte, unrotierte hexagonale Gitter verdeutlicht. Die beste Anpassung eines solchen Modells mit den STM-Bildern ergibt eine Gitterkonstante von $3,0 \text{ \AA}$ für das Titanoxidgitter.

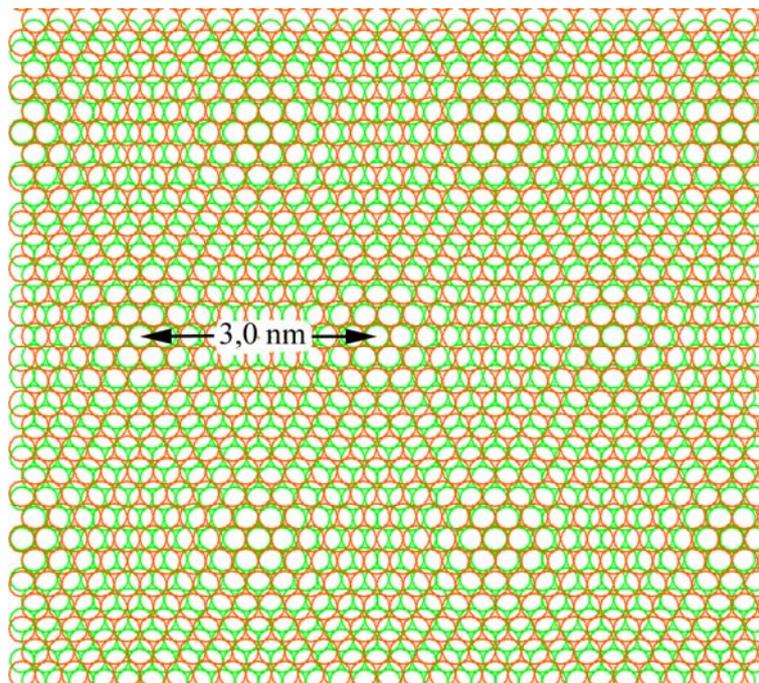


Abbildung 7.3-3: Unrotiertes Moiré von Titanoxid der Gitterkonstante $3,0 \text{ \AA}$ (orange gezeichnet) auf der Ru(0001)-Oberfläche (Gitterkonstante $2,7 \text{ \AA}$, grün gezeichnet)

7.3.2.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Von einem Titanoxidfilm mit ca. einer vollständigen Lage wurde die in Abbildung 7.3-4 abgebildeten XPS-Rohdaten aufgenommen. Der Energiebereich des Titan-2p-Signals ist stark vom Ruthenium $3p_{3/2}$ -Niveau dominiert. Die Datenanpassung für das Rutheniumsignal wurde mittels der am reinen Ruthenium ermittelten Parameter durchgeführt. Neben dem zusätzlichen Signal auf der niederenergetischen Seite ist auf beiden Flanken des Rutheniumsignals je eine Schulter zu sehen. Diese zusätzliche Intensität lässt sich durch zwei Titan-2p-Signale mit einer Spin-Bahn-Aufspaltung von 5,7 eV bei 459,0 eV und 5,9 eV bei 456,6 eV Bindungsenergie anpassen. Diese Signale sind charakteristisch für TiO_2 bzw. Ti_2O_3 [95,102]; wegen der geringen Signalgröße war es nicht sinnvoll, die prinzipiell etwas unterschiedlichen Halbwertsbreiten der beiden Titan-2p $_{1/2, 3/2}$ -Niveaus zu berücksichtigen.

Eine Anpassung des zugehörigen Sauerstoff-1s Niveaus mit nur *einem* Signal hinterlässt deutliche Restintensität und besitzt eine viel größere Halbwertsbreite als das Sauerstoffsignal für dicke Titandioxidschichten. Übernimmt man aber die Halbwertsbreite für dicke Titanoxidfilme und simuliert das Signal mit *zwei* Sauerstoff-1s Funktionen (O1 und O2), wie in nachfolgender Abbildung 7.3-4 gezeigt, dann erscheint das eine Signal bei derselben energetischen Lage wie das dicker Titandioxidschichten (O2, 530,8 eV) und das zweite bei 531,6 eV. Dass tatsächlich eine Titandioxidphase vorliegt, wird durch das Flächenverhältnis der O2 und Ti^{4+} -Signale bestätigt, welches sich nach Korrektur mittels der Atomsensitivitätsfaktoren [81] zu 2,2 ergibt.

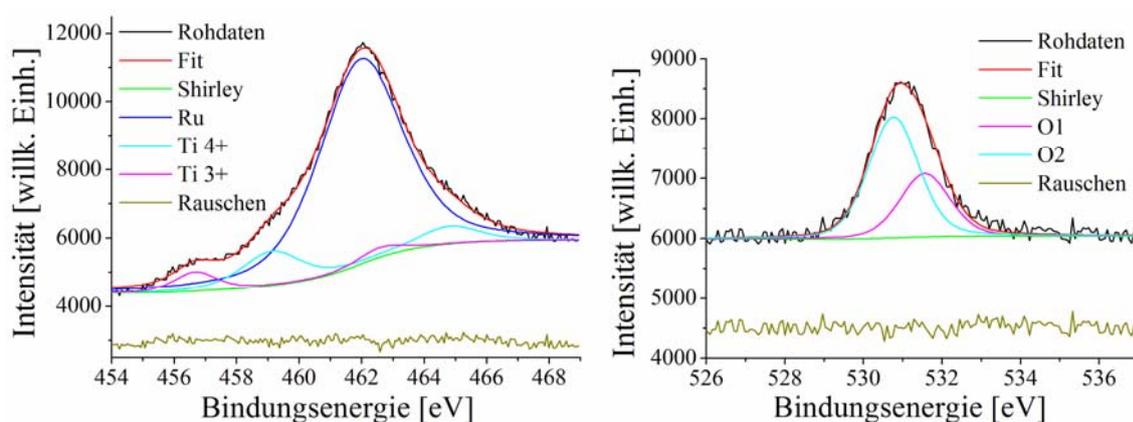


Abbildung 7.3-4: Links ein XP-Spektrum der Titan-2p und Ruthenium $3p_{3/2}$ Niveaus, rechts das zugehörige Spektrum des Sauerstoff-1s Niveaus.

Die zwei Sauerstoffsignale besitzen ein Flächenverhältnis von 1:1,9. Da ein Moiréhexagon mit der Periodenlänge von 9 Sauerstoffatomen, wie es aus den STM-Messungen folgt, ein

Rand- zu Innenatomverhältnis von 1:2 besitzt, liegt die Vermutung nahe, den Rand mit der niederstöchiometrischen Titanoxidphase zu identifizieren. Dies wird durch den eher ungeordneten Rand der Moiré-Inseln, die z.T. sogar Löcher aufweisen, noch gestützt. Über die Flächenverhältnisse der XPS-Titan-2p-Signale kann man keine Aussage gewinnen, da die Atomsensitivitätsfaktoren für Ti(3+) stark schwanken [81].

7.3.3 Die Kalibrierung der Titan-Aufdampfrate mit Hilfe der Titanoxid-Monolagenbestimmung

Über die experimentelle Bestimmung der Monolage von Titanoxid gelang eine Eichung des Titanflusses des Elektronenstrahlverdampfers. Dazu wurde für verschiedene Flüsse und Aufdampfzeiten die bedampfte Fläche grafisch aus STM-Bildern bestimmt. Da die STM-Messungen nur auf einem schmalen Kreisring erfolgen konnten, wurde die laterale Homogenität der Filme mittels Auger-Elektronen Spektroskopie (AES) überprüft. Die Abbildung 7.3-5 zeigt eine typische Flusseichung. Das Produkt aus Aufdampfzeit und einer dem Fluss proportionalen Messgröße der Titanquelle (EFM 3, siehe Kap. 6) ist proportional zum Bildflächenanteil der Monolage Titanoxid, und der Fehler für Konzentrationen nahe der vollständigen Monolage kann sehr klein gehalten werden. Der gezeigte Fehler beinhaltet sowohl die Unsicherheit in der Bestimmung des Bildflächenanteils als auch die Streuung innerhalb unterschiedlicher Bilder, die unter gleichen Aufdampfbedingungen erhalten wurden.

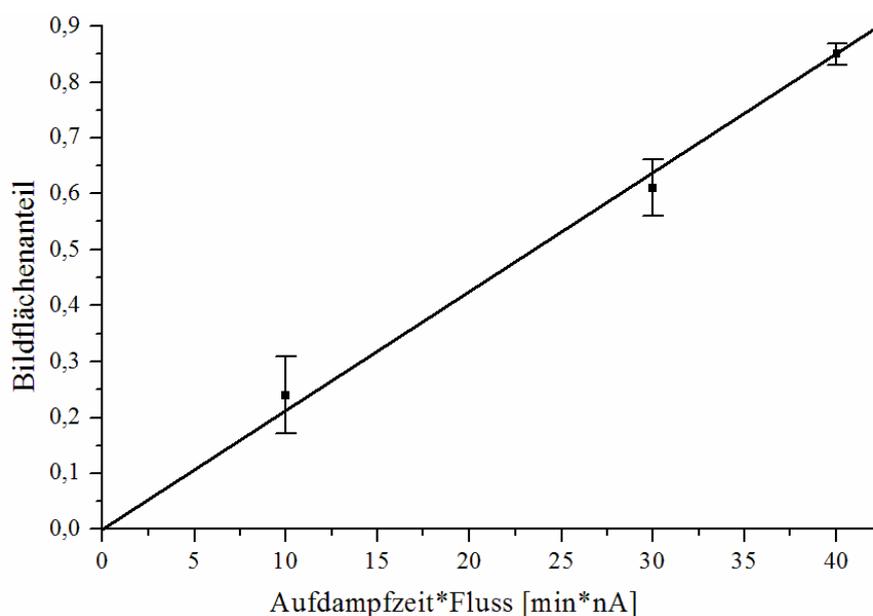


Abbildung 7.3-5: Flusseichung

Wegen der Kalibrierbarkeit und eindeutigen Zusammensetzung der ersten Titanoxidlage wird diese im Folgenden als Monolage Titanoxid bezeichnet und die aufgedampfte Titanmenge in Monolagenäquivalenten (MLE) angegeben.

7.3.4 Präparation und Eigenschaften der zweiten Lage

Auf der soeben beschriebenen ersten Monolage Titanoxid wächst eine atomar eher ungeordnete zweite Lage mit großen Löchern, die sich aber zumindest an den Rändern am unterliegenden Moiré orientiert. Abbildung 7.3-6 entstand nach der Bedampfung mit ca. 1,3 Monolagen Titanoxid (60 min*nA, vgl. Abbildung 7.3-5). Sowohl die Unordnung innerhalb der zweiten Lage mit ihren vielen Löchern und dem teilweise bereits beginnenden Wachstum der dritten Lage, als auch die Ausrichtung der Kanten der Inseln der zweiten Lage am Moiré der ersten Lage sind sehr schön in Abbildung 7.3-7 zu erkennen. Größere, fast geschlossene Inseln weisen hingegen bereits eine Art Reihenstruktur auf.

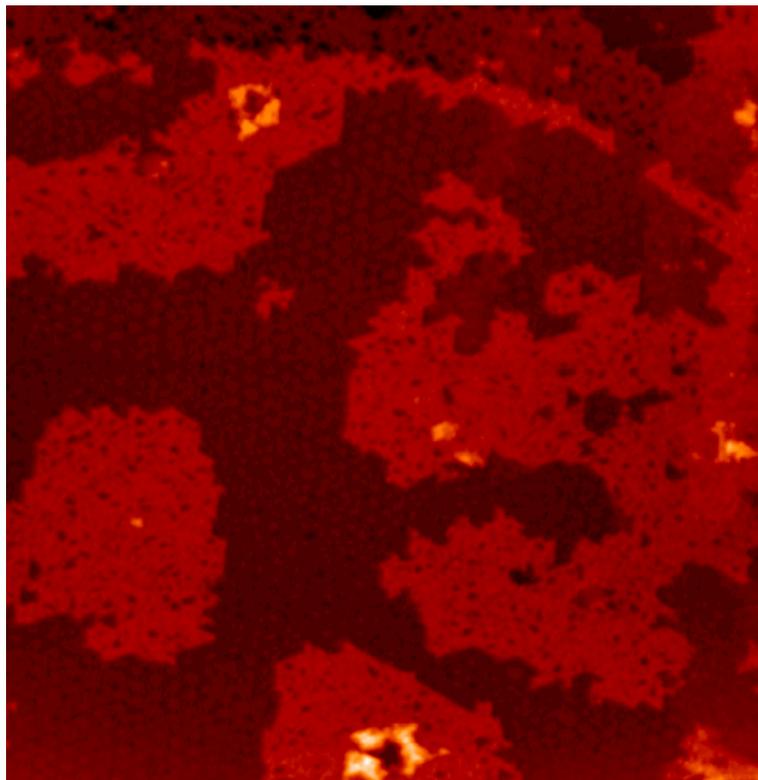


Abbildung 7.3-6: Beginnende zweite Lage auf der Monolage Titanoxid ($I = 0,178 \text{ nA}$, $U = 2,0 \text{ V}$, 1000 \AA^2).

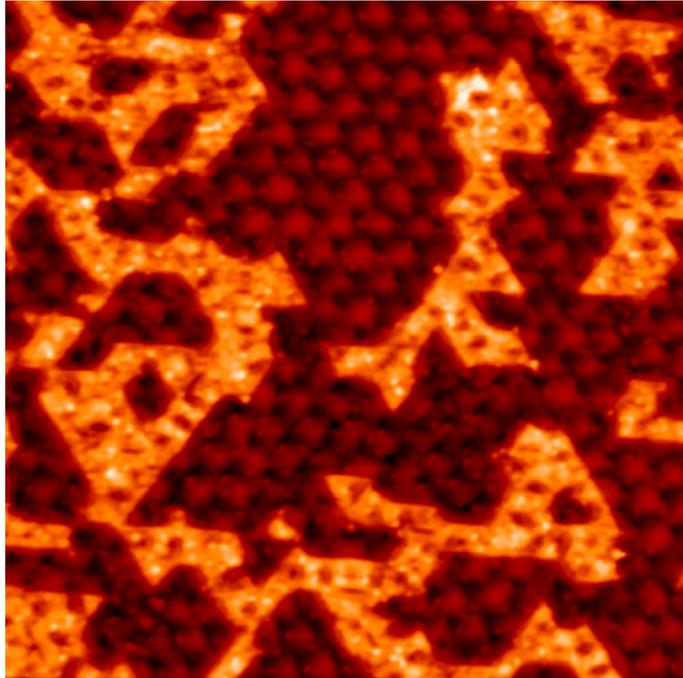


Abbildung 7.3-7: Vergrößertes Bild einer beginnenden zweiten Lage auf der Monolage Titanoxid ($I = 1,585 \text{ nA}$, $U = 0,8 \text{ V}$, 400 \AA^2).

7.3.5 Filme mit mehr als zwei Monolagen

Filme mit mehr als zwei Äquivalenten an Titanoxidmonolagen weisen ausgeprägtes Inselwachstum auf. Ein Beispiel ist in Abbildung 7.3-8 dargestellt. Der Film besteht aus 4,2 Monolagenäquivalenten (MLE) Titanoxid. Das atomar aufgelöste Bild der Inseloberfläche zeigt eine Reihenstruktur mit einer primitiven rechteckigen Elementarzelle.

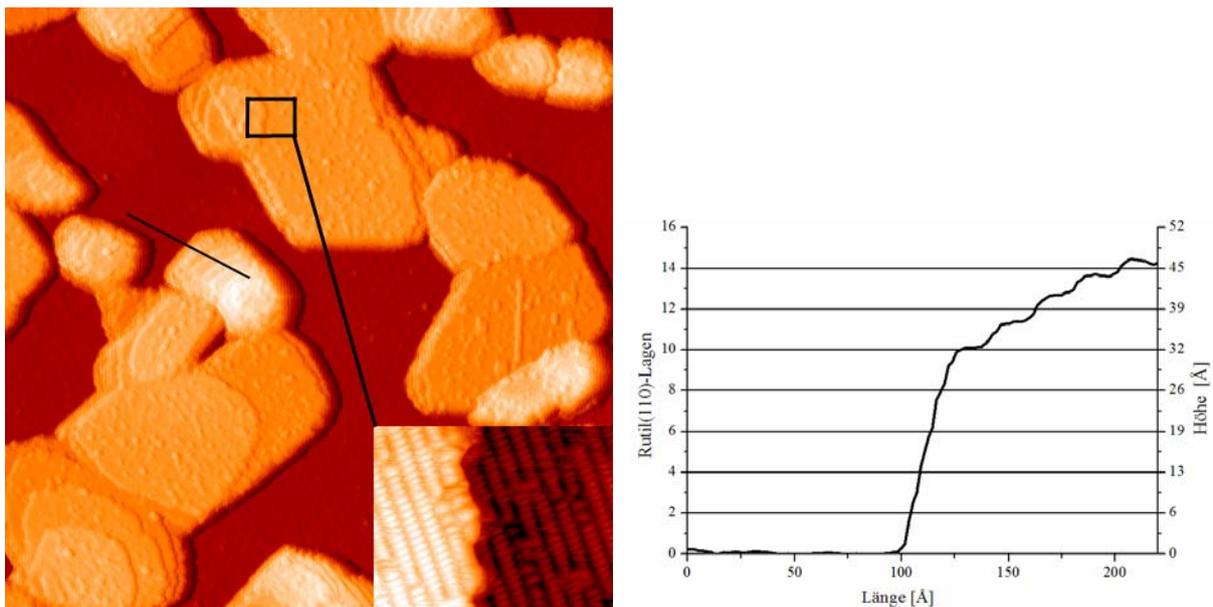


Abbildung 7.3-8: Mehrlagige Titanoxidinseln mit Höhenprofilinie und vergrößertem Ausschnitt mit atomarer Auflösung ($I = 0,178 \text{ nA}$, $U = 2,7 \text{ V}$, 1000 \AA^2 , Inset bei $U = 2,0 \text{ V}$).

Die Inseln sind zum Teil sehr hoch (bis zu 50 Å) und weisen eine Terrassenstruktur mit kleinen aufgesetzten Inseln der nächsten Lagen auf. Einige Seitenflächen sind sehr steil und kaum terrassiert. Dies trifft insbesondere auf die Seitenflächen senkrecht zu den Reihen zu. Ist die Ausprägung der Kanten und Seitenflächen deutlich strukturiert, kann man eine Ausrichtung zu dem Moiré-Gitter feststellen. Wie der Abbildung 7.3-9 zu entnehmen ist, sind die Reihen parallel am Moiré-Gitter orientiert. Mit Kenntnis der Orientierung der atomar aufgelösten Reihen in Abbildung 7.3-8 kann man die Orientierung der Schnittgeraden der Seitenflächen mit der Oberfläche bestimmen. Eine Seitenfläche ist parallel zu den Reihen, die andere Seitenfläche scheint sich ebenfalls an der Moiré-Lage zu orientieren, womit ihre Schnittgerade einen Winkel von $(120 \pm 10)^\circ$ zu den Reihen einschließt. Die Winkeltreue der STM-Messungen ist wegen Drifterscheinungen nicht so gut und führt zu dem angegebenen Fehler.

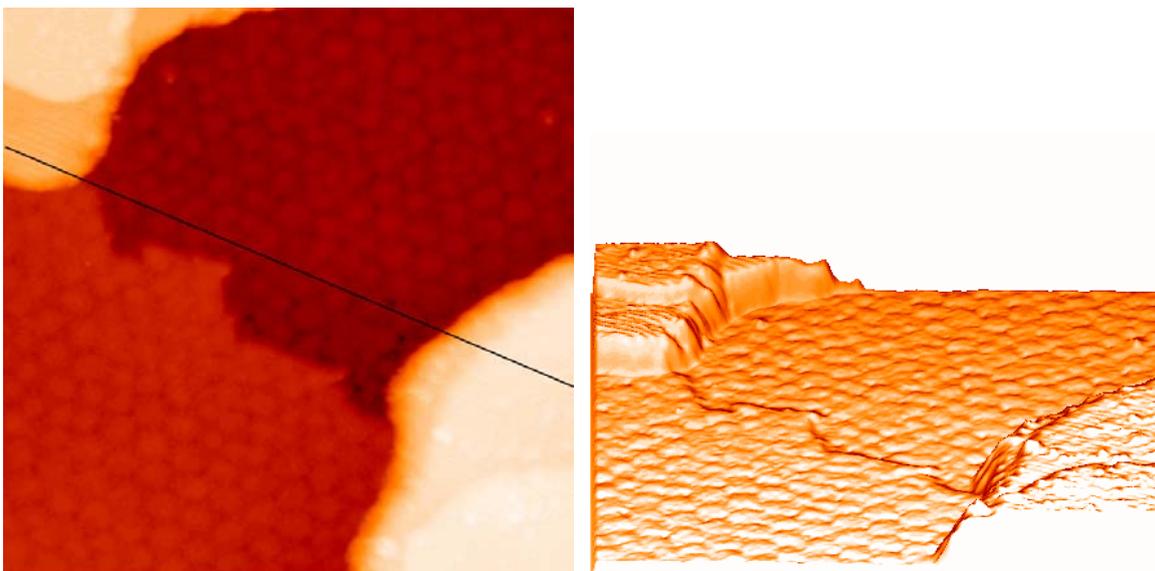


Abbildung 7.3-9: Moiré und Reihenbildung auf der Insel ($I = 0,178 \text{ nA}$, $U = 1,5 \text{ V}$, 400 Å^2), rechts in einer dreidimensionalen Darstellung

Die Messung der Einheitsvektoren der primitiven rechteckigen Elementarzelle des Titandioxids erfolgte unter Zuhilfenahme mehrerer Bilder und an verschiedenen Stellen innerhalb dieser Bilder. In den Abbildung 7.3-10 und Abbildung 7.3-11 sind zwei Beispiele für eine solche Messung gezeigt. Für den langen Einheitszellvektor ergab sich ein Wert von $(5,8 \pm 0,05) \text{ Å}$, der wegen der Abbildungsfehler des STM (siehe Kap. 5.4.3) auf $(6,4 \pm 0,2) \text{ Å}$ korrigiert werden musste. Für den kurzen Einheitszellvektor hingegen wurden $(2,7 \pm 0,1) \text{ Å}$ gemessen bzw. korrigiert: $(3,0 \pm 0,2) \text{ Å}$.

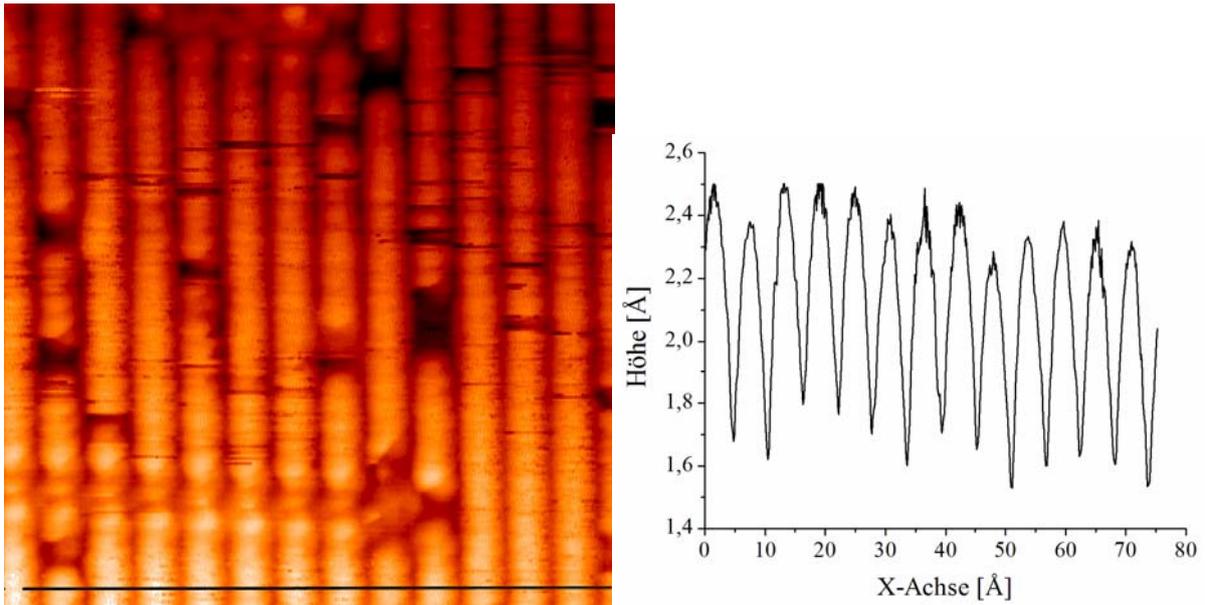


Abbildung 7.3-10: Titanoxid mit dem langen Einheitszellenvektor parallel zur x-Achse, rechts das Höhenprofil entlang der schwarzen Linie ($I = 0,562 \text{ nA}$, $U = 1,5 \text{ V}$, 76 Å^2)

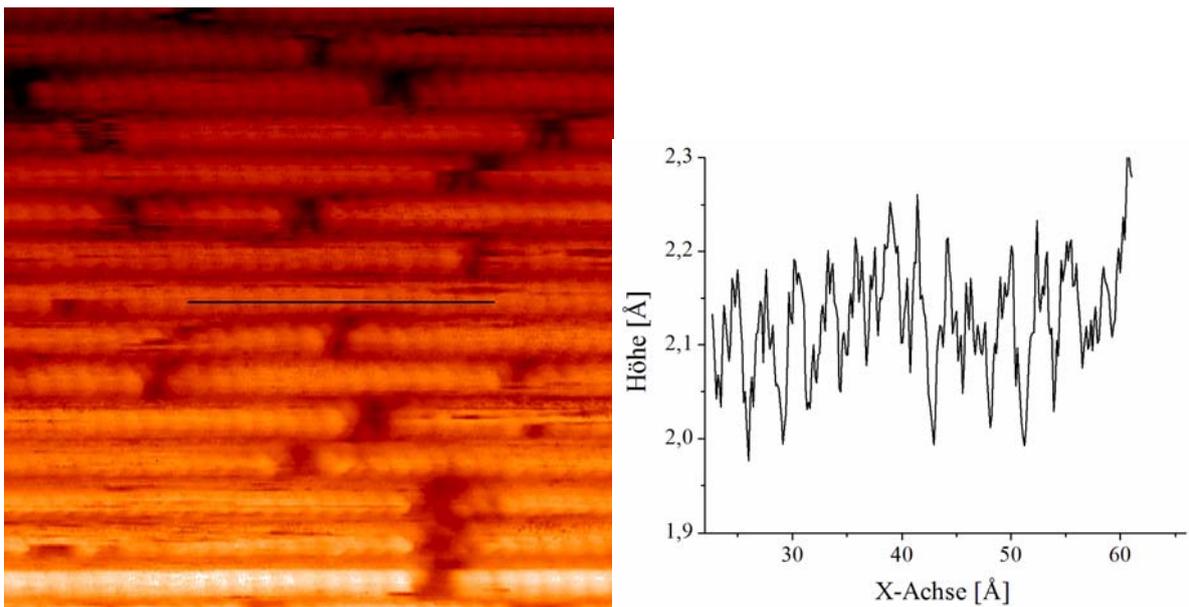


Abbildung 7.3-11: Titanoxid dem kurzen Einheitszellenvektor parallel zur x-Achse, rechts das Höhenprofil entlang der schwarzen Linie ($I = 0,562 \text{ nA}$, $U = 1,5 \text{ V}$, 76 Å^2)

Der Lagenabstand wurde an großen Terrassen zu $3,3 \pm 0,4 \text{ Å}$ bestimmt. Das Höhenprofil in Abbildung 7.3-8 zeigt eine insgesamt über 45 Å hohe Insel mit deutlichen Terrassenabstufungen. Die unterste Terrasse ist 10 Lagen hoch, die oberste 14 Lagen.

Filme mit 4,2 MLE				Film mit 3,2 MLE	
Lage	Fläche [%]	Lage	Fläche [%]	Lage	Fläche [%]
16	6,2			20	3,7
14	1,7				
13	2,1	13-14	3,8		
12	2,8				
11	1,7				
10	20,8	10-11	22,7	10	7,7
9	13,6	9	14,1		
8	3,8	8	17,1		
7	1,6	6-7	17,9	6	38,4
Ränder (≈ 3)	10,3			4	12,5
Moiré	35,6	Moiré	24,3	Moiré	37,6

Tabelle 7.3-1: Flächenstatistiken für zwei Bilder eines Films mit 4,2 MLE Titanoxid und ein Bild für einen Film mit 3,2 MLE

An der linken Kante des Höhenprofils sind schwach weitere Stufen zu sehen. Mit Hilfe dieser Höhenprofile konnte von verschiedenen Bildern zweier Filme mit 3,2 bzw. 4,2 Monolagenäquivalenten Titanoxid Statistiken der Flächen gleicher Höhe erstellt werden, welche in Tabelle 7.3-1 dargestellt sind. Außer Abbildung 7.3-8 liegen dieser Statistik noch folgende Bilder zugrunde:

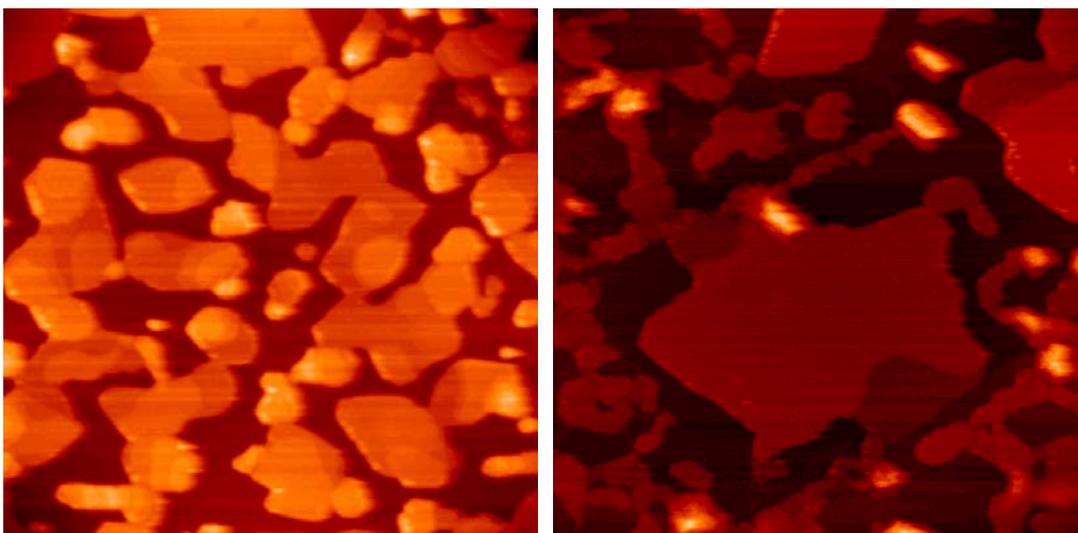


Abbildung 7.3-12: Mehrlagige Titanoxidfilme zur Flächenstatistik: Links 4,2 MLE, ($I = 0,178 \text{ nA}$, $U = 3,1 \text{ V}$, 2300 \AA^2). Rechts 3,2 MLE ($I = 0,562 \text{ nA}$, $U = 1,5 \text{ V}$, 2000 \AA^2).

Die nächsten STM-Bilder sollen zum einen die Defektstruktur sowie die atomare Anordnung an einer Stufenkante zwischen zwei Lagen verdeutlichen. Es finden sich drei typische Defektstrukturen: helle Flecken in den helleren Reihen (grüner Pfeil), dunkle Flecken in den dunklen Reihen (gelber Pfeil) sowie helle Querreihen (blaue Pfeile).

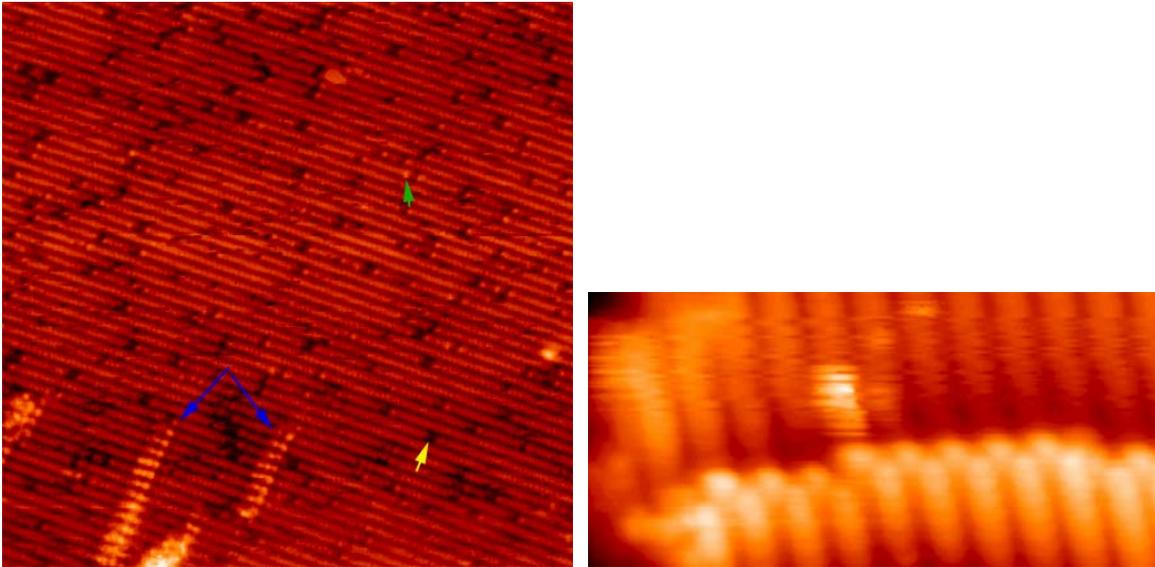


Abbildung 7.3-13: Links verschiedene Defekte auf einer Terrasse ($I = 0,562 \text{ nA}$, $U = 1,5 \text{ V}$, 270 \AA^2), rechts atomar aufgelöste Stufenkante ($I = 0,178 \text{ nA}$, $U = 2,0 \text{ V}$, $80 \times 40 \text{ \AA}^2$)

An der Stufenkante sieht man klar, dass sich die hellen Reihen über den dunklen Reihen der tiefer liegenden Lage befinden. Nur das letzte „Atom“ der dunklen Reihen in direkter Nachbarschaft zur tieferen Lage ist ebenfalls hell.