

8 Diskussion

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

8.1.1 Titan auf Re(10-10), die Monolageneichung

Sowohl aus der Lage als auch der asymmetrischen Form des Ti 2p-XPS-Signals müsste man schlussfolgern, dass Titan in der Oxidationsstufe 2+ auf Rhenium(10-10) aufwächst [93]. Allerdings besitzt auch metallisches Titan wegen „shake up“-Effekten ein asymmetrisches Ti 2p-Signal. Der Autor dieser Arbeit hat bereits in seiner Diplomarbeit gezeigt [118], dass metallisches Titan in ultradünnen Filmen auf Re(10-10) ein Ti 2p_{3/2}-Signal bei einer vergleichsweise hohen Bindungsenergie (454,9 eV) aufweist. Dieser Titanfilm zeigte praktisch kein Sauerstoff-1s-Signal. Demzufolge gehen wir auch hier von dem Wachstum metallischen Titans auf Re(10-10) aus.

Auch wenn das Phasendiagramm (Abbildung 2.4-2) eine Legierungsbildung für Titan und Rhenium bei RT ausschließt, muss das keineswegs für eine Oberflächenlegierung gelten. Allerdings existiert kein Hinweis für eine solche Oberflächenlegierungsbildung, da die Rhenium-XPS-Signale sich innerhalb des Fehlers nicht von denen des reinen Rheniums unterscheiden.

Die Verunreinigung mit Sauerstoff kann zwei Ursachen haben, zum einen gelöster Sauerstoff im Titan, zum anderen adsorbierter Sauerstoff, jeweils von Wasser bzw. CO aus dem Restgas stammend. Für den letzteren Fall kann die Menge des adsorbierten Sauerstoffs über das Flächenverhältnis des Re 4p_{1/2}-Signals zum O 1s-Signal der bekannten Sauerstoffmenge der (1x3)2O/Re-Sauerstoffphase abgeschätzt werden. Dieses Verhältnis beträgt 3:1 und entspricht einer 2/3-Monolage von Sauerstoff. Damit ergibt sich für das ermittelte Verhältnis von 4,7:1 eine Bedeckung von ca. 0,4 ML Sauerstoff. Ist der Sauerstoff im Titan gelöst, fällt die dem XPS-Signal entsprechende Menge an Sauerstoff natürlich höher aus. Rechnet man den Restgasdruck von 2×10^{-10} mbar ein (die Verunreinigung des Heliums der LEIS-Messung ist vernachlässigbar), ergibt sich bei einem Haftkoeffizient von eins für Wasser und CO eine Bedeckung von 0,8 ML. Hier ist die Monolage als die Menge aller Adsorptionsplätze definiert, im Gegensatz zur Monolagendefinition für Re(10-10), welche die Anzahl der Rheniumatome mit gleicher z-Koordinate (entlang der Oberflächennormalen) meint (siehe Abbildung 7.1-1, die oberen sechs Reihen). Die Menge der Adsorptionsplätze ist jedoch unbekannt, möglicherweise aber höher. Ist z.B. jedes exponierte Rheniumatom ein Adsorptionsplatz, gibt es doppelt so viele Adsorptionsplätze wie Plätze in der ursprünglichen

Monolagendefinition für Re(10-10), und die 0,8 ML entsprechen genau den errechneten 0,4 ML. Deshalb liegt aber wahrscheinlich eher der Adsorptionsfall vor. Weiterhin zeigt ein Vergleich der XPS Ti 2p und O 1s-Intensitäten mit denen für TiO in [93], dass in TiO mehr Sauerstoff vorhanden ist.

Die LEED-Ergebnisse zeigen erst nach 60 s eine zusätzliche rechteckige Elementarzelle der Größe $4,456 \times 2,97 \pm 0,03 \text{ \AA}^2$. Das kann sehr gut mit dem hetero-epitaktischen Wachstum von Titan mit seiner eigenen Gitterkonstante ($a = 2,951 \text{ \AA}$, [23]) in den Gräben der Re(10-10)-Oberfläche erklärt werden, die 7% größer als die des Rheniums ist. Das späte Auftreten der Reflexe liegt sicherlich an der geringen Temperatur des Substrates (RT). Erst ab einer genügenden Titanmenge können sich geordnete Bereiche ausbilden, die im LEED sichtbar sind. Wegen der zwei möglichen Oberflächenmodifikationen der Re(10-10)-Oberfläche (vgl. Kap. 2.1.1) bliebe noch zu klären, ob Titan als thermodynamisch eher ungünstige Einfach- oder aber als Doppellage aufwächst. Eine Antwort darauf können die LEIS-Daten geben:

Die linearen Verläufe lassen sich unter der Voraussetzung der prinzipiellen Beibehaltung der Struktur des Rheniumsubstrates als Füllen einer Lage, die Knicke als Beginn des Füllens einer neuen Lage deuten. Diese Voraussetzung ist in Anbetracht des LEED-Ergebnisses erfüllt. Sowohl bei senkrechtem als auch parallelem He-Ioneneinfall werden aber mindestens zwei Lagen gefüllt, ehe die Re-Intensität des Einfachstoßes auf Null absinkt. Mithin erscheint das gleichzeitige Wachstum der Doppellage aber eher unwahrscheinlich. Eine direkte Schlussfolgerung daraus ist, dass das System bei Raumtemperatur nicht genügend Energie besitzt um die Thermodynamisch günstigere Oberflächenterminierung auszubilden.

Der erste Knick tritt bis auf wenige Ausnahmen, die später diskutiert werden sollen, bei $40 \pm 5 \text{ s}$ auf, der zweite bei $80 \pm 10 \text{ s}$ (im Falle des parallelen Einfalls der He-Ionen beträgt der Fehler auch beim zweiten Knick nur 5 s). Damit kann man insgesamt schlussfolgern, dass im ersten linearen Abschnitt die Re-Gräben gefüllt werden und im zweiten linearen Abschnitt die so neu entstandenen Gräben. Ein Vergleich mit dem Aufwachsen von Aluminium bei 873 K auf der Re(10-10)-Oberfläche zeigt [119], dass die etwas kleinere Gitterkonstante des Aluminiums (ein Al-Atom ist 4,5% größer als ein Re-Atom) zu einer anderen Struktur führt. Aluminium wächst zwar ebenfalls in den Gräben auf und behält in der Monolage seine Größe bei, erreicht dieses aber, indem jedes zweite Al-Atom exakt in die Re-Position (Mulde) passt, die dazwischenliegenden Al-Atome aber leicht senkrecht zur Oberfläche ausgelenkt sind. Dies führt zu einem (2x1)-LEED Bild im Bereich der Monolage.

Zusammenfassend kann man also feststellen, dass Titan bei Raumtemperatur auf der Re(10-10)-Oberfläche mit seiner eigenen Gitterkonstanten in den Gräben als Einfachlage

aufwächst. Das Füllen der Titanmonolage ist nach 40 ± 5 s beendet. Da die Titanquelle reproduzierbar konstant arbeitet (vgl. Kap. 6), kann also ein Fluss von 1,5 ML pro Minute eingestellt werden. Da Titan mit seiner eigenen Gitterkonstante aufwächst, entspricht eine Monolage Titan 94% einer Monolage an Rhenium. Eine hypothetische Titanmonolage mit der Gitterkonstante des Rheniums wäre also erst nach 42,5 s gefüllt. Deshalb werden als Monolagendefinition zwei Begriffe genutzt:

- a) die Titanmonolage (Ti-ML, gefüllt nach 40 ± 5 s) bzw.
- b) das Titanmonolagenäquivalent (Ti-MLE, gefüllt nach 43 ± 5 s, hypothetische Ti-ML mit der Re-Gitterkonstante bezogen).

Auch aus der rein thermodynamischen Sicht (vgl. Kap. 4.1) sollte Titan mit der Oberflächenenergie von $\sigma_A = 2,05 \text{ J/m}^2$ auf Rhenium mit der Oberflächenenergie von $\sigma_S = 3,65 \text{ J/m}^2$ [120] im Frank-van der Merwe-Wachstumsmodus aufwachsen, insbesondere, wenn man die Abschätzung für die Grenzflächenenergie σ_I von Miedema und Dorleijn [120] benutzt: $\sigma_I = \left(\sqrt{\sigma_A} - \sqrt{\sigma_S} \right)^2$.

Im Folgenden sollen die LEIS-Ergebnisse noch etwas genauer diskutiert werden, insbesondere die Unterschiede der unterschiedlichen Auswertemethoden. Alle hier genutzten Methoden haben gemein, dass das Signal an einer definierten energetischen Position bestimmt wird. Eine einfache Integration z.B. berücksichtigt nicht die Verschiebung der energetischen Lage der Signalmaxima. Problematisch sind der Untergrundabzug sowie die Intensitätsbestimmung. Genau genommen, müsste man die Signale wie in [121] simulieren. Allerdings ist für den zeitlichen Verlauf der absolute Fehler nicht wichtig, Hauptsache ist, dass sich der relative Fehler nicht ändert. Am Beispiel der Intensitätsbestimmung des Titan-Signals ohne Untergrundabzug mittels der Höhen zeigt sich deutlich, dass der Einfluss der Mehrfachstreuung des Rheniums hier nicht vernachlässigt werden darf. Auch die zweite Methode ohne Untergrundabzug (Variante b mit der Differenzbildung) zeigt am Anfang keinen linearen Verlauf des Ti-Signals. Die gemessenen Intensitäten liegen jeweils oberhalb der Geraden durch die Punkte bei 0 und 40 s. Man sieht aber bereits in den Originaldaten einen Anstieg des Untergrundes im Bereich des Titan-Signals, dessen Vernachlässigung zu einer größeren Intensität als der tatsächlichen führt. Die Problematik der Intensitätsbestimmung wird besonders beim senkrechten Einfall der He-Ionen im Unterschied der Ergebnisse der Auswertemethoden a1 und a2 für Titan deutlich: Während die Annahme der Signalbreite von 1,4% der energetischen Lage (FWHM = 11,2 eV, Variante a1) zu einem (schwach ausgeprägten) Knick bei 40 s führt, zeigt die Annahme von FWHM = 40 eV

(Variante a2) diesen Knick nicht. Eine Erklärung für den fehlenden bzw. nur schwach ausgeprägten Knick könnte folgende sein: Als Fortsetzung des Rheniumgitters erzeugt die erste Titanlage die stark herausragende, energetisch ungünstigere Oberflächenterminierung (vgl. Kap. 2.1.1), die zweite hingegen die weit weniger korrigierte, thermodynamisch günstigere Oberfläche. Damit ist die Abschattung der ersten Titanlage durch die zweite sehr gering und führt damit auch nur zu einem schwach ausgeprägten Knick. Anscheinend muss das Signal zu einem sehr großen Teil aus dem des Einzelstoßereignisses bestehen, damit dieser schwache Knick überhaupt registriert werden kann.

Zusammenfassend ist also die Methode „a1“ den anderen Auswertemethoden klar vorzuziehen, möglicherweise fallen die Unterschiede aber auch nur bei einem System wie der Re(10-10)-Grabenstruktur ins Gewicht.

8.1.2 Strukturen und Morphologie der Filme

8.1.2.1 Die $pg(2 \times 2)$ -LEED-Phase – Rutil(011)-(2x1)/Re(10-10)

Die XPS Ti 2p und O 1s-Signale der Titanoxidfilme mit der $pg(2 \times 2)$ -LEED-Phase sind sowohl der Form als auch der energetischen Lage (Ti 2p_{3/2} bei 459,3 eV, O 1s bei 530,7 eV) nach Titandioxid zuzuordnen [93,95,104]. Ausgehend von dem Ergebnis der LEED-Messungen, dass einerseits die Normalenoberfläche des Titandioxidfilms eine Gleitspiegellinie besitzen und andererseits die Größe ziemlich genau der vierfachen Elementarzelle des Re(10-10)- Substrates ($5,52 \times 8,92 \text{ \AA}^2$) entsprechen muss, können zwei prinzipielle Wege zur Identifizierung beschritten werden. Der erste, die Suche nach allen Oberflächen unter den drei natürlich vorkommenden Modifikationen des Titandioxids mit einer Gleitspiegelebene, liefert für Rutil die symmetrieäquivalenten {011}-Oberflächen, für Anatas die {100} und {112} sowie für Brookit die drei Seitenflächen (100), (010) und (001). Der zweite Weg, die Suche nach einer von der Größe her passenden Oberfläche, ist etwas mühsam und kann glücklicherweise auf die oben genannten sechs Oberflächen beschränkt werden. Damit bleiben nur noch zwei Oberflächen übrig:

- a) die Brookit(001)-Oberfläche ($a = 5,45 \text{ \AA}$, $b = 9,17 \text{ \AA}$; das sind 99 bzw. 103% der doppelten Re-Vektoren) und
- b) die – wie auch immer – (2x1) rekonstruierte Rutil(011)-Oberfläche ($a = 5,46 \text{ \AA}$ und $b = 9,18 \text{ \AA}$, das entspricht ebenfalls 99 bzw. 103% der doppelten Re-Vektoren).

Obwohl die Rutil(011)-Oberfläche in ihrer unrekonstruierten Form thermodynamisch stabil ist [38], existierte zum Zeitpunkt der ersten Beobachtungen der $pg(2 \times 2)$ -LEED-Phase in dieser Arbeit noch keine Veröffentlichung zur Struktur dieser Oberfläche. Erst im Jahr 2004 erschien ein Artikel von Beck et al. [122], in welchem die $pg(2 \times 1)$ -LEED-Phase beschrieben wurde. Aus DFT-Rechnungen erhielten die Autoren als energetisch günstigstes Strukturmodell eines mit einem Sauerstoffatom, das nur an ein Titanatom gebunden war. Die stark reduzierte Bindungslänge ließ sie auf eine Titanoyl-Bindung schließen (d.h. eine Titan-Sauerstoff Doppelbindung). Diese Sauerstoffspezies ist einzigartig unter allen untersuchten Titanoxidoberflächen. Möglicherweise ist sie die Ursache für die ungewöhnlich hohe photokatalytische Aktivität der Rutil(011)-Oberfläche [123,124]. Nach bestem Wissen des Authors existiert keine „surface science“ Arbeit über Brookit.

Damit kann auf Basis der zweidimensionalen LEED-Ergebnisse nicht zwischen den möglichen zwei Kandidaten Brookit(001) und Rutil(011) unterschieden werden. Grundsätzlich existieren wegen der Gleitspiegelebene zwar zwei Domänen des Titandioxidfilms, eine zick-zack und eine zack-zick Domäne (siehe nachstehende Abbildung). Diese Domänen sind aber im LEED-Bild ununterscheidbar.

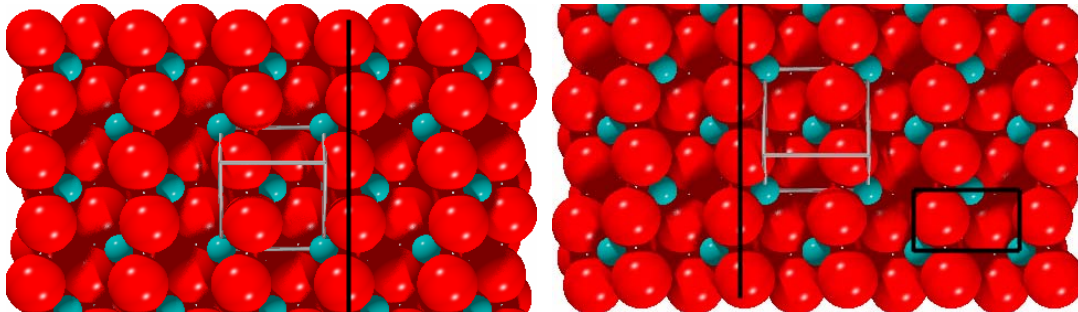


Abbildung 8.1-1: Kugelmodell (rot: Sauerstoff, blau: Titan) der zwei (1×1) -Rutil(011) Domänen mit grauer Elementarzelle und die Gleitspiegelebenen zeigen eine zick-zack und eine zack-zick Sauerstoffreihe (zum Vergleich schwarz die $Re(10-10)$ -Einheitsmasche)

Hilfreich ist hier die Information über die dritte Dimension, die aus der Analyse der Facettenreflexe gewonnen werden kann. Allerdings sind die Ergebnisse wegen der zwei Domänen und der Orientierung der Rutil(011)-Elementarzellen auf dem Substrat keineswegs einfach zu interpretieren. Zwar findet sich für das Durchlaufen ein und desselben $pg(2 \times 2)$ Reflexes der Form $(0, \pm n/2)$ ein Lagenabstand von $2,4 \text{ \AA}$, aber für alle anderen $((\pm m/2, \pm n/2)$ mit $m \neq 0$) nur für den Durchlauf jedes zweiten Facettenreflexes. Zur Klärung dieses Phänomens werden am einfachsten die LEED-Stangen im reziproken Raum konstruiert. Der komplexe Fall des Rutil(011)-Films wird im Folgenden vorgestellt.

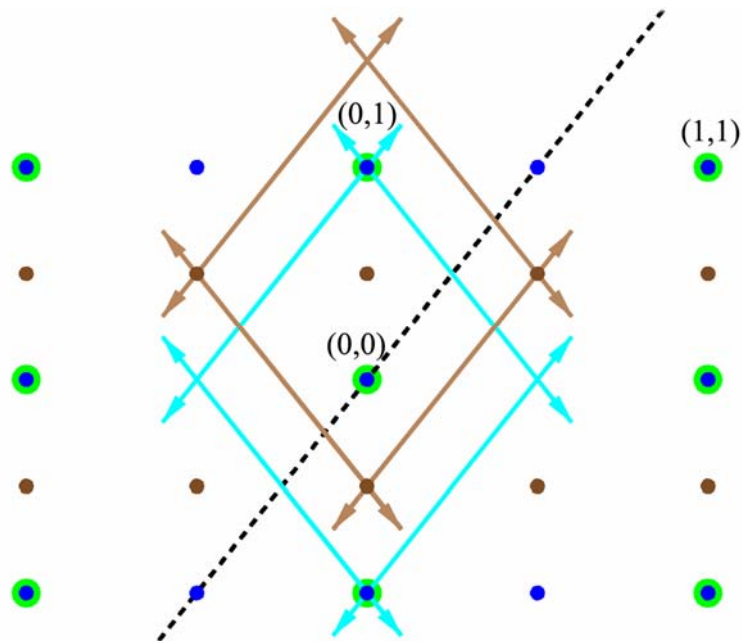


Abbildung 8.1-2: Schematische Darstellung des LEED-Bildes von Rutil(011)-(2x1) mit laufenden Reflexen und den Re(10-10) Reflexen (Beschreibung siehe Text)

In Abbildung 8.1-2 stellen die grünen Punkte die Re(10-10) Reflexe, die blauen die (1x1)-Rutil(011) und die braunen die zusätzlichen Reflexe der (2x1)-Rekonstruktion dar. Die hellblauen und hellbraunen Pfeile sind die Spuren der Facettenreflexe. Wie gleich ausgeführt wird, sind die ersteren Facettenreflexe des (1x1) Grundgitters und die letzteren die zusätzlichen (2x1) Facettenreflexe der Rekonstruktion. Für eine zweidimensionale Darstellung wird eine Schnittebene des reziproken Raumes benötigt, in der die Facettenreflexe liegen. Eine Ebene senkrecht zur Papierebene entlang der gestrichelten Linie in Abbildung 8.1-2 wäre ein Beispiel. Die Konstruktion des reziproken Gitters erfolgt gemäß folgendem Schema: Die Realraumelementarzelle wird in die reziproke Elementarzelle überführt und die LEED-Stangen passender Raumrichtung der niedrigindizierten Oberflächen eingezeichnet. Anschließend müssen die Papier- und die Schnittebene ermittelt werden (Abbildung 8.1-3 und Abbildung 8.1-4). Es werden folgende Abkürzungen eingeführt: EZ für Elementarzelle, OF für Oberfläche, LS für LEED-Stangen und der Index „N“ für Reflexe bzw. LS die nominale Grundfläche betreffend und Index „F“ entsprechend für die Facetten-OF.

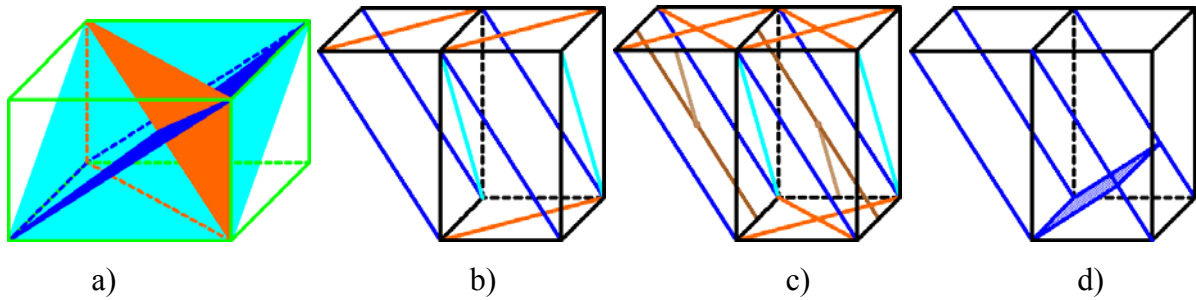


Abbildung 8.1-3: Konstruktion des reziproken Raumes mit den LEED-Stangen von links beginnend:

- Rutil EZ mit orangefarbener $(110)_F$, dunkelblauer $(-101)_N$ und hellblauer $(0-11)_F$ OF
- Reziproke EZ (schwarz) mit den farblich passenden LS der drei OF
- Dunkelbraun sind die (2×1) LS der dunkelblauen (-101) OF, hellbraun die (2×1) LS der hellblauen $(0-11)$ OF, zusätzlich noch orangefarbene LS der (-110) OF
- Mit eingezeichneten nominalen OF, hier die symmetrieäquivalente $(-101)_N$ statt (011)

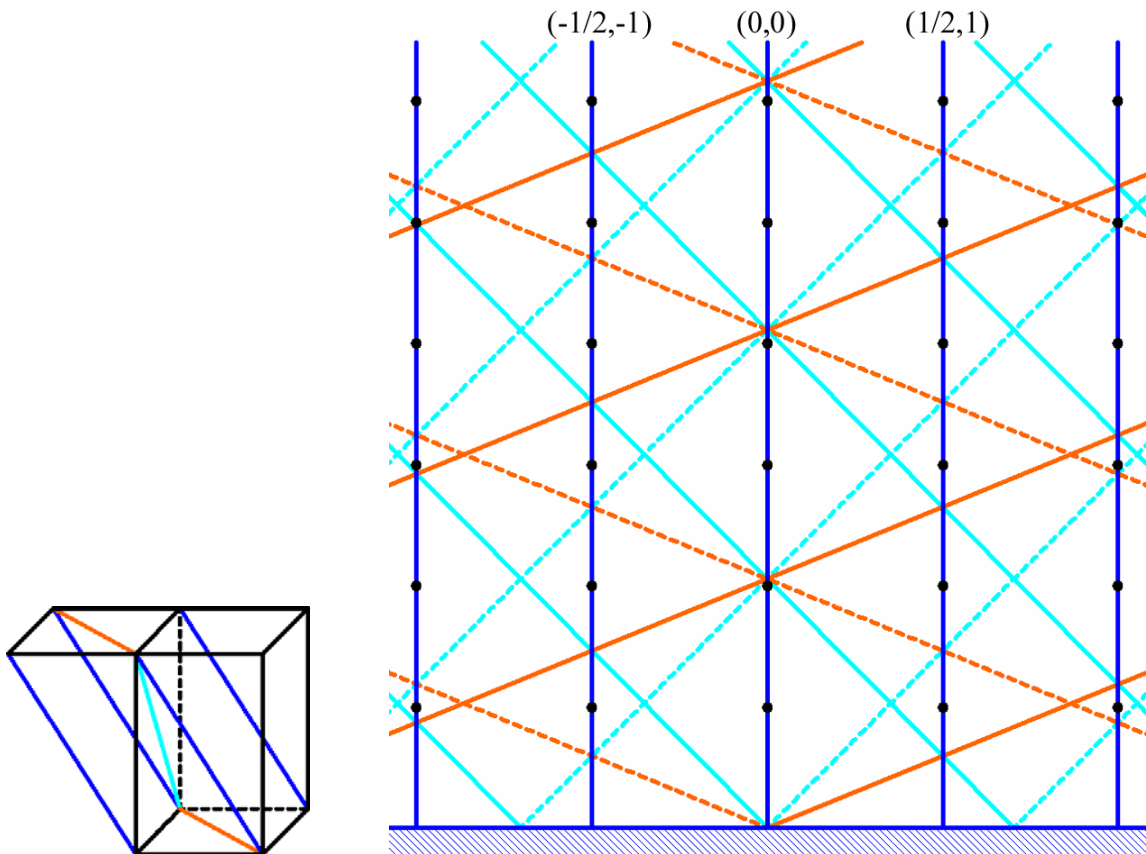


Abbildung 8.1-4: Links ist die Schnittebene durch die dunkelblauen und orangefarbenen LS aufgespannt, die hellblaue LS liegt in dieser Schnittebene. Das Ergebnis ist das rechte Bild, die durchgezogenen LS entsprechen der gerade beschriebenen Schnittebene, die gestrichelten LS der zweiten Domäne. Zusätzlich sind die reziproken Gitterpunkte der Brookit $(001)_N$ eingezeichnet.

Diese Schnittebene durch den $(0,0)_N$ Reflex steht stellvertretend für alle parallelen Ebenen durch die jeweilige $(0, \pm 1/2n)_N$ LS. Anhand dieses Bildes kann jetzt bereits der Verlauf der

$\{110\}_F$ und $\{011\}_F$ LS im reziproken Raum „gesehen“ werden. Die Winkelberechnung aus den Ergebnissen ergab einen einzigen Wert: $45 \pm 5^\circ$. Damit kommen nur die hellblauen $\{011\}_F$ LS in Frage (der theoretische Wert beträgt 45°) und nicht die orangefarbenen $\{110\}_F$ LS. Betrachtet man die hellblauen $\{011\}_F$ LS, erkennt man auch, warum bei den nominalen $(0, \pm 1/2)_N$ LEED-Stangen jeder Durchlauf, bei allen anderen aber nur jeder zweite Durchlauf den gleichen Lagenabstand ergibt. Jeder zweite Durchlauf entspricht nur ein und derselben LEED-Stangen-Schar einer Domäne.

Sämtliche Ergebnisse können auch konkret durch die Konstruktion der Ewaldkugel erhalten werden. In nachfolgender Abbildung ist das theoretische Bild des Durchlaufes einer $\{011\}_F$ LS durch die nominale $(-1/2, -1/2)_N$ LEED-Stange für eine Elektronenenergie von 49 eV gezeigt. Die experimentell ermittelte Elektronenenergie betrug 52 eV (siehe Tabelle 7.2-2). Diese Diskrepanz kann zum einen an der Neigung des Kristalls im konkreten Experiment liegen, wurde aber auch in der Literatur beschrieben [65].

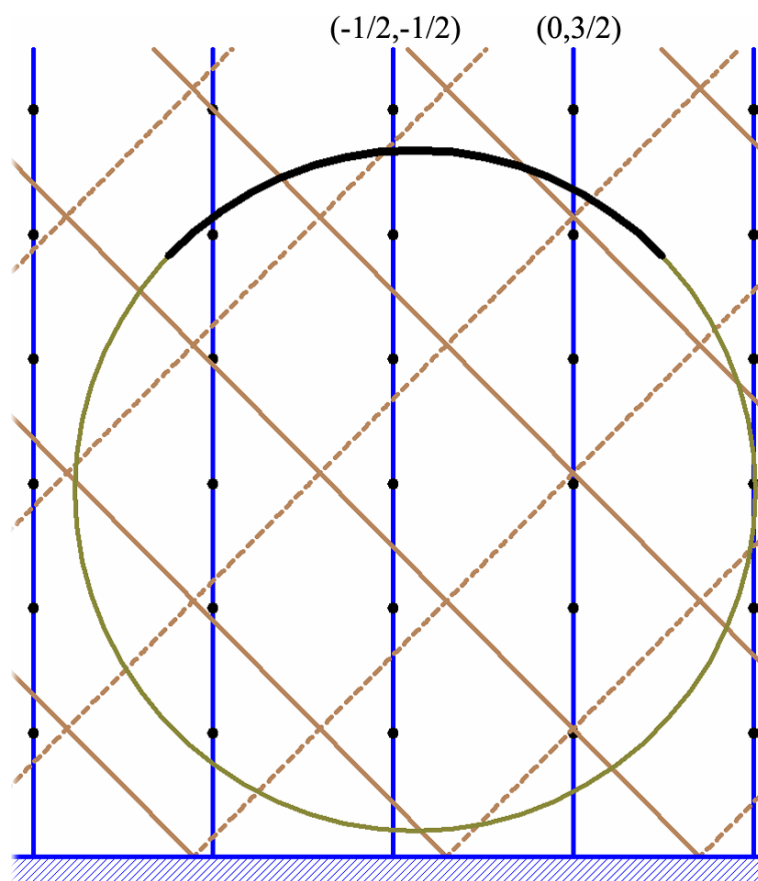


Abbildung 8.1-5: Schnittenebene durch die $(0,3/2)_N$ LS mit Ewaldkugelschnitt und schwarz gezeichnetem LEED-Schirm für eine Elektronenenergie von 49 eV, braun sind die (2×1) - $\{011\}_F$ LS der zwei Domänen

Zusammenfassend ergibt sich in völliger Übereinstimmung mit dem eben gewonnenen theoretischen Bild ein Lagenabstand von $2,5 \pm 0,2 \text{ \AA}$. Dies entspricht auch dem nominalen

Ebenenabstand für Rutil(011)_N. Das steht in Einklang mit der Tatsache, dass die durch die analysierten Facetten- und die Nominalen-LEED-Stange aufgespannte Elementarzelle eine primitive reziproke EZ darstellt (vgl. Kap 5.1.4).

Der gefundene Lagenabstand schließt Brookit vollständig aus (der Lagenabstand kann ja nur größer als der Ebenenabstand sein, vgl. Kap 5.1.4). Gleichzeitig führt die Gleitspiegelsymmetrie zwar auch zu zwei Domänen, aber die Lage der Elementarzellen ist dieselbe, weshalb sich die Facetten-LS beider Domänen überlagern. Deshalb gäbe jedes aufeinander folgende Durchlaufen in jeder Nominalen-LS den Lagenabstand.

Interessant ist noch die Analyse der (2x1) Facetten-LS. Wie man Abbildung 8.1-3 c entnehmen kann, bilden sowohl die (2x1)-{011}_F als auch die (1x1)-{011}_F LS ein reziprokes Gitter. Beide kreuzen sich nicht, sondern „hängen“ ineinander. Damit kann man eindeutig die hellbraunen Pfeile, die durch die braunen Nominal-Reflexe laufen, (2x1) Facetten-LEED-Stangen zuordnen (Abbildung 8.1-2). Diese können auch nicht {110}_F LS sein, nicht nur wegen des Winkels (theoretisch 65,6°), sondern weil die {110}_F LS nur durch die Gitterpunkte der reziproken Rutil(011)_N EZ gehen (blaue Punkte in Abbildung 8.1-2).

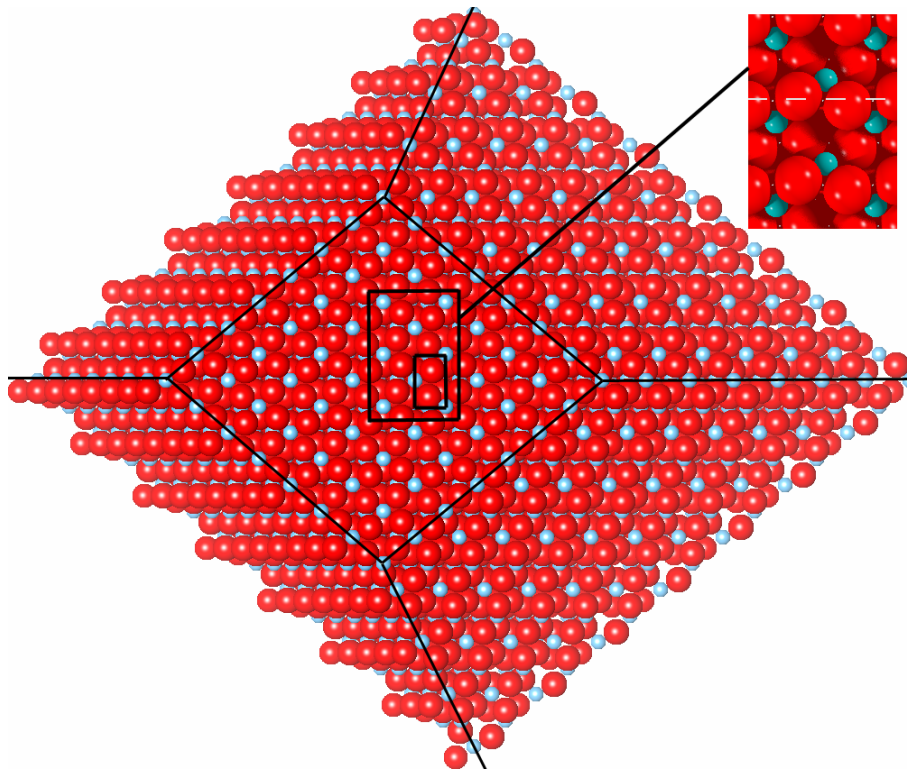


Abbildung 8.1-6: Kugelmodell eines Rutil(011)_N Nanokristallits mit vier Facetten und der nominalen Oberfläche im Parallelogramm (blau – Titan, rot – Sauerstoff): links sind steile {110}, rechts {011}-Facetten. Die {011} OF sind der Übersichtlichkeit halber in der (1x1) unrekonstruierten Form dargestellt. Zusätzlich sind im vergrößerten Ausschnitt der Verlauf der Gleitspiegelebene und die Re(10-10) EZ gezeigt.

Das Ergebnis der Facettenanalyse ist damit wie folgt zu formulieren: Auf $Re(10-10)$ wachsen (2×1) rekonstruierte Rutil(011)-Kristallite in zwei Domänen auf, sie zeigen je zwei ebenfalls (2×1) rekonstruierte $\{011\}$ -Facetten (Abbildung 8.1-6).

Aus thermodynamischer Sicht sollten zusätzlich noch zwei $\{110\}$ -Facetten den Rutil(011)-Kristallit begrenzen. Interessanterweise konnten die entsprechenden Reflexe nicht beobachtet werden. Man kann spekulieren, ob die Steilheit dieser Facetten eine schlechter geordnete Oberfläche zur Folge haben kann oder gar Zwillingsbildung auftritt. Aufklärung hierüber können vielleicht STM-Messungen bringen.

Gestützt wird das Ergebnis der Facettenanalyse durch das XRD-Experiment. In diesem Experiment (Texturmessung) wurden aber insgesamt sechs Rutil $\{110\}$ Reflexe gemessen. Zwei davon können nicht von Rutil(011)-Facetten stammen. Diese werden im folgenden Abschnitt erklärt. Vorher soll aber noch die ungewöhnliche Struktur der Rutil(011)- (2×1) -Rekonstruktion vorgestellt werden, die erstmals von Beck et al. in [122] postuliert wurde. Ausgehend von der nach den Regeln von Tasker und LaFemina [36,37] erhaltenen (1×1) -Oberfläche (vgl. Kap. 3.5) wird durch Hinzufügen zweier Titandioxidreihen an den Positionen des Rutil-Kristallgitters folgende Struktur gewonnenen:

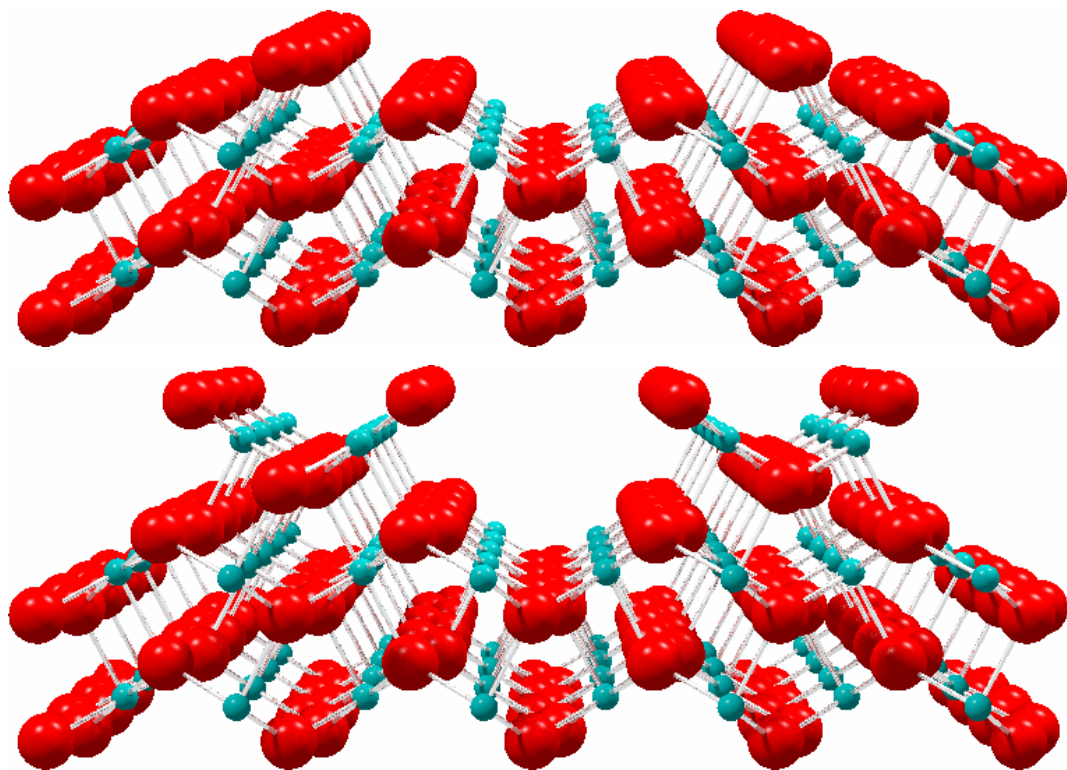


Abbildung 8.1-7: Kugel-Stab-Modelle (rot: Sauerstoff, blau: Titan) von Phasen der (2×1) -Rekonstruktion: oben wurden zur Rutil(011)- (1×1) Terminierung aus Abbildung 8.1-1 zwei Reihen Sauerstoff hinzugefügt, unten noch vier TiO -Reihen, entsprechend zwei TiO_2 -Reihen

In der Draufsicht sieht das Modell dann wie in nachstehender Abbildung 8.1-8 a) aus:

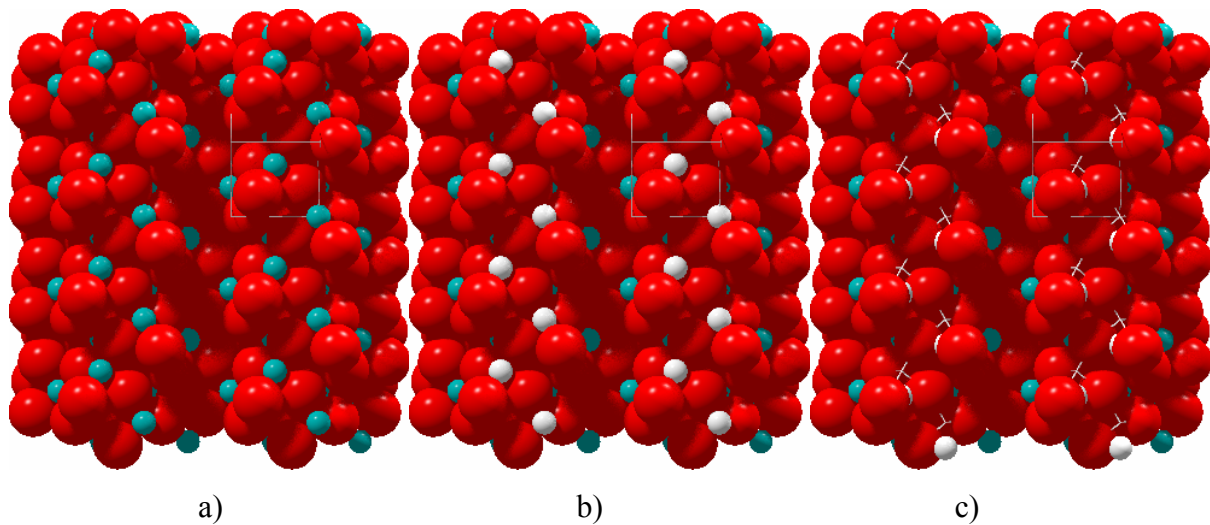


Abbildung 8.1-8: Kugelmodelle (rot: Sauerstoff, blau: Titan) zur Bildung der Rutil(011)-(2x1)-Rekonstruktion, a) wie aus Abbildung 8.1-7 erhalten, b) weiß gezeichnete vierfach-koordinierte Titanatome „rutschen“ einen halben Rutil(011)-(2x1)-Einheitsmaschenvektor entlang [0-11] nach unten, Kreuze kennzeichnen die alten Plätze

Ein Titanatom ist nur vierfach-koordiniert. Dieses bewegt sich um einen halben Rutil(011)-(2x1)-Einheitsmaschenvektor entlang [0-11] nach unten und ist dann von fünf Sauerstoffatomen umgeben. Das obere, exponierte Sauerstoffatom ist nur an dieses Titanatom gebunden und sorgt für die Titanoyl-Sauerstoff-Doppelbindung.

8.1.2.2 Die Pseudo(1x1)-LEED-Phase – Rutil(100)/Re(10-10)

Aufgrund der Ergebnisse der XPS-Experimente kann man auch für die Pseudo(1x1)-LEED-Phase von einer Titandioxidphase ausgehen. Die LEED-Analyse einschließlich der Facetten erbrachte eine dreidimensionale Elementarzelle des Titandioxids der Größe $((4,55 \pm 0,05) \times (2,94 \pm 0,05) \times (4,6 \pm 0,3) \text{ \AA}^3)$. Diese entspricht sehr genau der Rutil-Elementarzelle ($a = b = 0,459 \text{ nm}$ und $c = 0,296 \text{ nm}$ [29]). Es wächst also neben Rutil(011)-(2x1) auch Rutil(100) auf dem Re(10-10) Substrat auf. Für die Elektronenenergie von 48 eV ist ein Ausschnitt der Ewaldkugel in der Schnittebene mit den $(0,1)_N$ und $(0,0)_N$ LS in Abbildung 8.1-9 gezeigt.

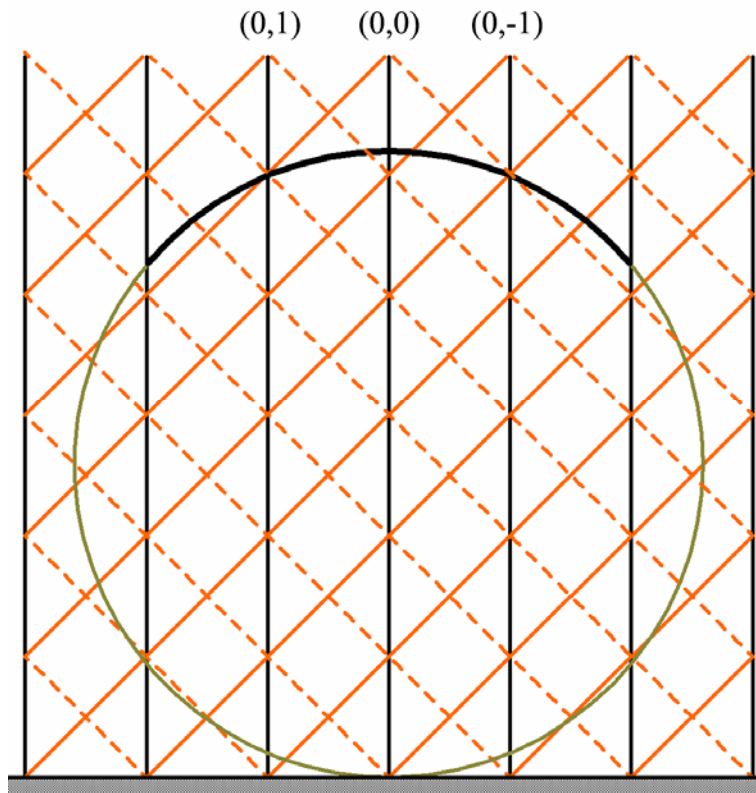


Abbildung 8.1-9: Schnittenebene durch die $(0,0)_N$ und $(0,1)_N$ LS mit Ewaldkugelschnitt und schwarz gezeichnetem LEED-Schirm für eine Elektronenenergie von 48 eV, orange sind die $\{110\}_F$ LS gezeichnet

Dieses theoretische Schema stimmt exakt mit dem experimentelle Ergebnis überein, der Facettenreflex durchläuft die $(0,1)_N$ LS bei 48 eV (vgl. Tabelle 7.2-5). Der experimentell ermittelte Winkel für die Facetten LS $(45 \pm 2)^\circ$ und die Lage in der reziproken EZ erlauben die beobachteten Facetten als $\{110\}_F$ identifizieren. Wiederum konnten keine weiteren Facettenreflexe identifiziert werden, die Aufschluss über die notwendigen weiteren Facetten der Rutil(100) Nanokristallite geben könnten. Deshalb kann auch hier nur aus thermodynamischen Gründen auf die Form der Kristallite geschlossen werden, die weiteren Begrenzungsflächen sind Rutil $\{011\}$ (Abbildung 8.1-10).

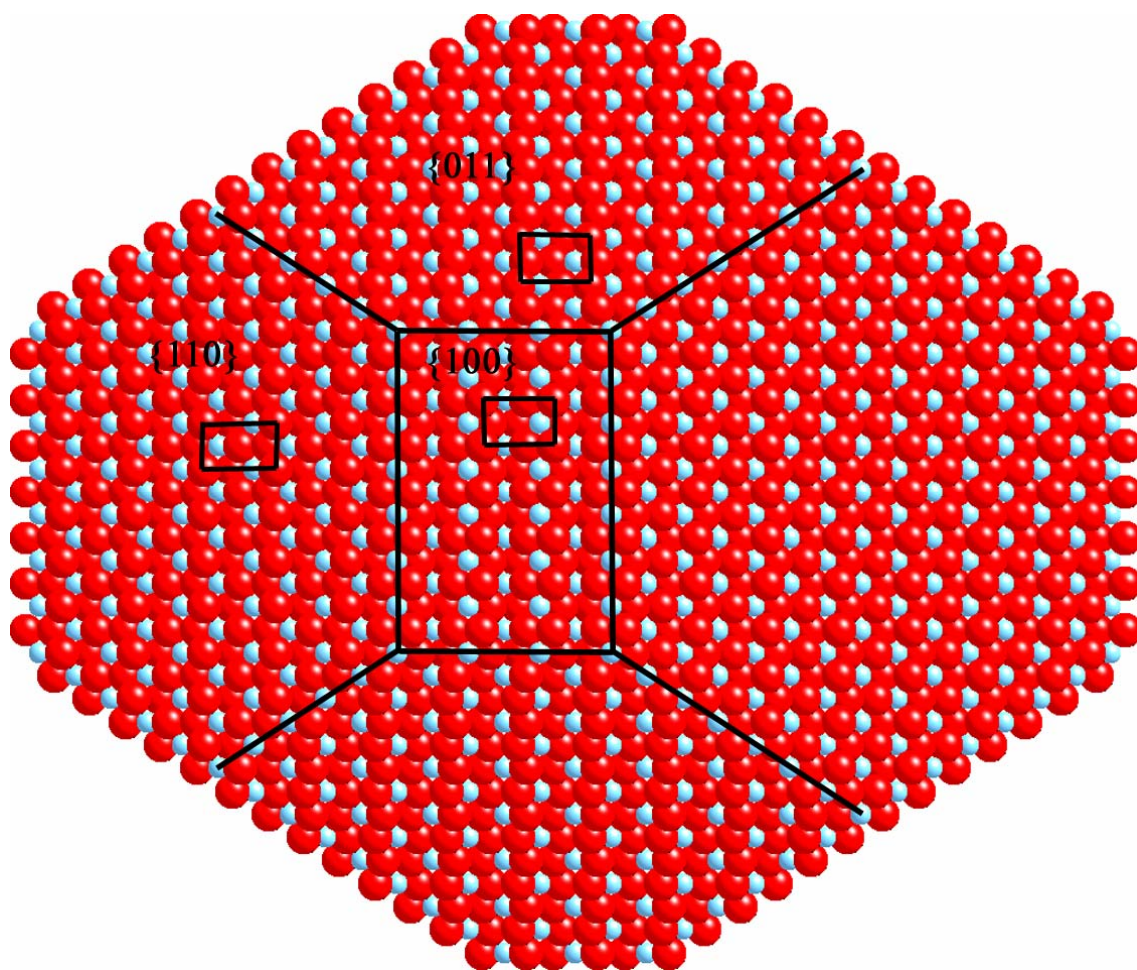


Abbildung 8.1-10: Kugelmodell eines Rutil(100)_N Nanokristallits mit vier Facetten und der nominalen Oberfläche im Rechteck (blau – Titan, rot – Sauerstoff): links und rechts die {110}, oben und unten die {011}-Facetten jeweils mit EZ. Die Rutil{011}-Facetten sind in der (1x1) unrekonstruierten Form dargestellt.

Die Reflexprofile der nominalen Rutil(100)-LEED-Phase erlauben eine weitere Aussage über die Struktur der Kristallite: Schon die geringe Intensität der Reflexe, die oft nur beim Durchlaufen der Facettenreflexe, mithin bei der Erfüllung der Tiefenbedingung (Kap 5.1.4), zu sehen waren, lässt auf kleine (exponierte) nominale Rutil(100) Flächen schließen. Die Analyse der LEED-Reflex-Halbwertsbreiten in der Richtung des langen reziproken Vektors ergab einen mittleren Inseldurchmesser von nur 13 Å, das entspricht nur 5 Elementarzellen in Richtung des kurzen Vektors der Realraumelementarzelle! Bereits Firment [40] fand, dass die Rutil(001)-Oberfläche bei erhöhten Temperaturen in die (100) und (011)-Oberflächen facettiert. Im vorliegenden Fall kann das gleiche eingetreten sein, die steilen {011}-Facetten sind in Mikrofacetten und nominale (100) Terrassen zerteilt. Das wäre auch eine Erklärung für das Fehlen der {011}-Facettenreflexe.

Dass ein Teil des Titandioxidfilms *ausschließlich* mit der $pg(2 \times 2)$ -LEED-Struktur trotzdem als Rutil(100) vorliegen kann, zeigt das XRD-Experiment. Die zusätzlichen zwei $\{110\}$ Reflexe in der Texturmessung können vom Winkel zur nominalen Oberfläche und ihrer Orientierung im reziproken Raum nur von Rutil(100) \parallel Re(10-10) stammen.

8.1.2.3 Die streifige Pseudo(1x1)-LEED-Phase

Die folgende Argumentation bezieht sich nur auf LEED-Bilder, die von einem vollständig oxidierten Titandioxidfilm erhalten wurden. Die unvollständig oxidierten Titanoxidfilme werden in der Diskussion des Filmwachstums berücksichtigt.

Die streifige Pseudo(1x1)-LEED-Phase ist zum einen wegen der z.T. sehr streifigen Reflexe zum anderen wegen der offensichtlichen Vielzahl an Reflexen schwierig zu interpretieren. Das Ergebnis für den kurzen Vektor der Einheitsmasche, 2,94 Å, lässt nur drei Möglichkeiten niedrig indizierter Oberflächen zu: Rutil(001), Rutil(100) und Rutil(110). Quadratische Einheitsmaschen bzw. deren Symmetrie wurden eher nicht beobachtet, deshalb kommt Rutil(001) nicht in Frage. Zeichnet man für die letzten beiden eine Schnittebene mit den Ewaldkugeln für Elektronenenergien von 66 und 76 eV durch die $(1,0)_N$ und $(1,1)_N$ LS unter Beachtung der drei Mosaikdomänen (Abbildung 8.1-11), kann man einen Vergleich mit den LEED-Bildern (Abbildung 7.2-24) im Ergebnisteil vornehmen. Es sind für 66 eV insgesamt sieben Reflexe zu sehen. Rutil(110) zeigt aber im theoretischen Schema nur fünf, Rutil(100) hingegen sieben. Bei 76 eV „erahnt“ man nur noch die Reflexe, es lassen sich aber durch Vergleich der symmetrischen Reflexe insgesamt neun Reflexe ermitteln. Wiederum lässt das theoretische Bild nur Rutil(100) als Möglichkeit zu. Unbetrachtet bleiben hierbei aber die zusätzlichen Facettenreflexe, die das Bild noch zusätzlich erschweren. Allerdings ist deren Auftreten eher ein Argument für Rutil(100), denn nachdem die Rutil(100)-Reflexe in der Pseudo(1x1)-LEED-Struktur als *Nominal-Reflexe* schwächer waren als die der entsprechenden $\{110\}$ -Facetten, sollte man erwarten, dass sie als Facettenreflexe noch schwächer sind.

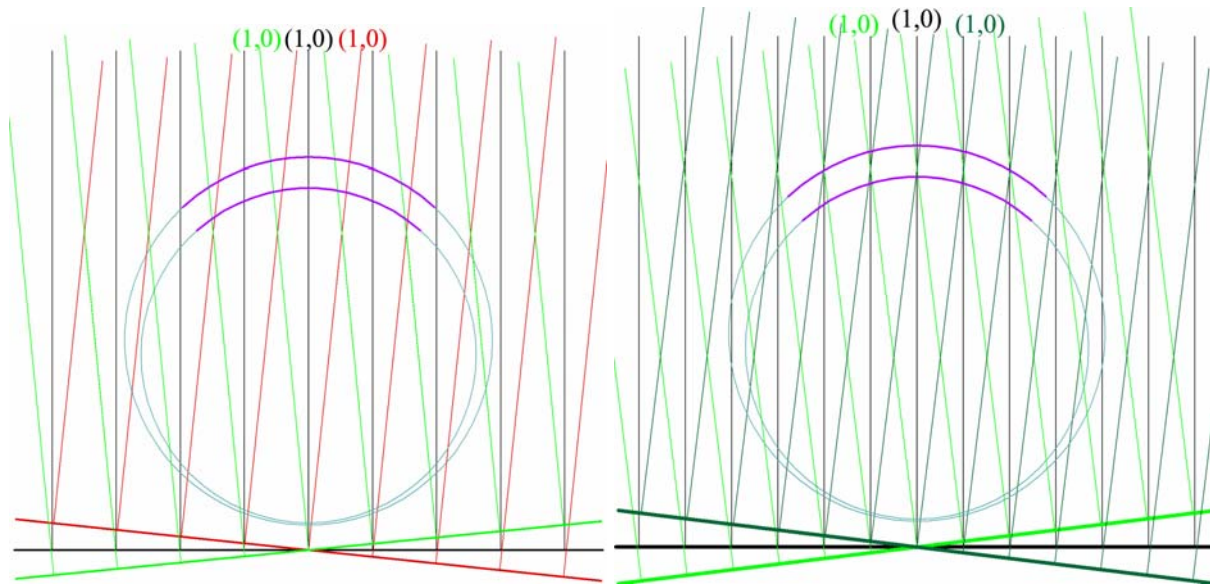


Abbildung 8.1-11: Schnittebenen durch die $(1,0)_N$ und $(1,1)_N$ LS mit Ewaldkugelschnitt und violett gezeichnetem LEED-Schirm für Elektronenenergien von 66 und 76 eV, links für Rutil(100), rechts für Rutil(110) mit jeweils zwei um sieben Grad gegen die nominale Oberfläche verkippten Mosaikfacetten (der jeweilige $(1,0)$ Reflex ist gekennzeichnet)

Ein weiteres Argument für Rutil(100) findet sich in dem LEED-Bild nach Heizen bei höheren Temperaturen (Abbildung 7.2-25). Die Mosaikfacetten sind hier nicht sieben Grad, sondern deutlich weniger gegen die Nominalfläche verkippt (der jeweilige $(0,0)$ Reflex ist nicht zu sehen). Hier sind klar die Grundgitterreflexe der einen Mosaikfacette zu erkennen, diese ergeben die Rutil(100) Einheitsmasche.

Alle diese Argumente deuten stark auf Rutil(100) hin, welches zusätzlich zur Nominalfläche in mindestens zwei Mosaikfacetten variabler Kippwinkel aufwächst. Trotzdem sollte dieses Ergebnis noch in Zukunft mit STM- oder XRD-Messungen verifiziert werden.

8.1.3 Filmwachstum

Mit dem thermodynamischen Modell von Bauer [45] (vgl. Kap. 4.1) lässt sich für das System Rutil auf Rhenium unter Vernachlässigung der Grenzflächenenergie der Phasengrenze zwischen Rutil und Rhenium ein Inselwachstum voraussagen. Tatsächlich wird für das Wachstum der der $pg(2 \times 2)$ -LEED-Phase Folgendes festgestellt: Die LEED (1×3) - $2O/Re(10-10)$ -Sauerstoffphase verschwindet nach einer Aufdampfzeit t zwischen 30 und 60s, das Verhältnis der XPS O 1s und Ti 2p-Signale als Funktion von t weist bei ca. 45 s einen Knick auf. Letzteres kann man ebenfalls (unter Annahme zweier Phasen, eine Sauerstoff, eine Titanoxid) mit Verschwinden der Sauerstoffphase erklären. Das bedeutet, dass zwischen $t = 40$ s und 60 s die Rheniumoberfläche vollständig mit Titanoxid bedeckt ist. Die LEIS-

Messungen bestätigen das (bei allen Unwägbarkeiten der Quantifizierung). Die Lage des XPS-Sauerstoff-1s-Signals nach 60 s und die Form des Titan-2p-Signals lassen auf Titandioxid schließen, allerdings erreicht das Ti 2p-Signal erst bei der maximalen Ausprägung der p(2x2)-LEED-Phase (ca. 110 s) die Bindungsenergie dicker, vollständig oxidierter Titandioxidfilme (siehe Abbildung 7.2-13). Aber auch die Bindungsenergie bei 30 s (458,2 eV) liegt zwischen der von Ti_2O_3 und Rutil. Man kann sicherlich in Anbetracht der Verschiebung des XPS Titan-2p-Signals um ca. 1 eV zu höheren Bindungsenergien, die man beim Wachstum von reinem Titan auf Re(10-10) findet, spekulieren, dass dies auch für Ti_2O_3 -Filme zutrifft. Trotzdem spricht immer noch die symmetrische Form des Ti 2p-Signals gegen Ti_2O_3 , welches wegen „shake up“-Effekten asymmetrisch ist.

Das Durchlaufen einer weiteren, sehr schwach ausgeprägten (1x1)-LEED-Phase mit hohem Untergrund und das Erscheinen der pg(2x2)-LEED-Phase nach einem Äquivalent von 7,5 Monolagen an Titan zeigen, dass Rutil(011)-(2x1) eine ziemlich dicke Pufferschicht braucht, um mit seiner eigenen Struktur aufzuwachsen. Zum Zweck einer eindeutigen Strukturaufklärung der p(2x2) und (1x1)-LEED-Phasen sollte in Zukunft Rastertunnelmikroskopie durchgeführt werden. Erinnerung soll hier aber daran, dass die (1x1)-Struktur möglicherweise mit einem verzerrten Pseudo(1x1) LEED-Bild des Rutil(100) korreliert, indem zuerst eine Anpassung an das Rheniumgitter vorliegt und erst mit genügender Schichtdicke der Film in die Rutil(100)-Struktur relaxiert.

Das Erscheinen der Facettenreflexe nach ca. 10 ML Titanaufdampfen und das späte Verschwinden des gesamten Re-Signals im LEIS deuten auf ein nachfolgendes ausgeprägtes Inselwachstum des Rutil(011) Films hin. Ein zusätzlicher Hinweis ist das Auftreten der c(10x4)-LEED-Phase nach Heizen bei 1200 K im UHV. Diese LEED-Phase kann nur in unmittelbarem Kontakt mit dem Rheniumsubstrat stehen, denn eine c(4x5)-Struktur als Rekonstruktion von Rutil(011) kann aus Symmetriegründen nicht existieren. Für den Kontakt zum Rhenium spricht auch die Änderung der XP-Spektren nach dem Heizen. Das Rhenium 4f-Signal wird intensiver, das Titan 2p-Signal schwächer, was man auf drei Arten interpretieren kann: zum ersten können die Rutil(011) Inseln höher werden, zum zweiten kann Titanoxid thermisch verdampfen und letztlich könnte Titanoxid oder Titan ins Rhenium diffundieren oder Rhenium in das Oxid. Für die letzte Erklärung findet sich im XPS allerdings kein Hinweis, und die mittlere steht im Widerspruch zum Auftreten des LEED-Bildes.

Dieses ausgeprägte Inselwachstum lässt sich sogar über einen Vergleich der gemessenen mit den modellierten XPS Ti 2p-Signalintensitäten aus dem Modell des gleichmäßigen simultanen Multilagenwachstums quantifizieren. Abbildung 8.1-12 zeigt die Auftragung zweier

gemessener Kurven sowie verschiedener Simulationen. Die Unterschiede zwischen den experimentellen Ergebnissen und dem Lagenwachstums-Modell, aber auch zum Wachstumsmodell ohne Diffusion sind offenbar. Als Ergebnis kann ein gleichzeitiges Wachstum von 50 ± 10 Lagen abgeschätzt werden, was gleichbedeutend einer ebensolchen mittleren Inselhöhe ist.

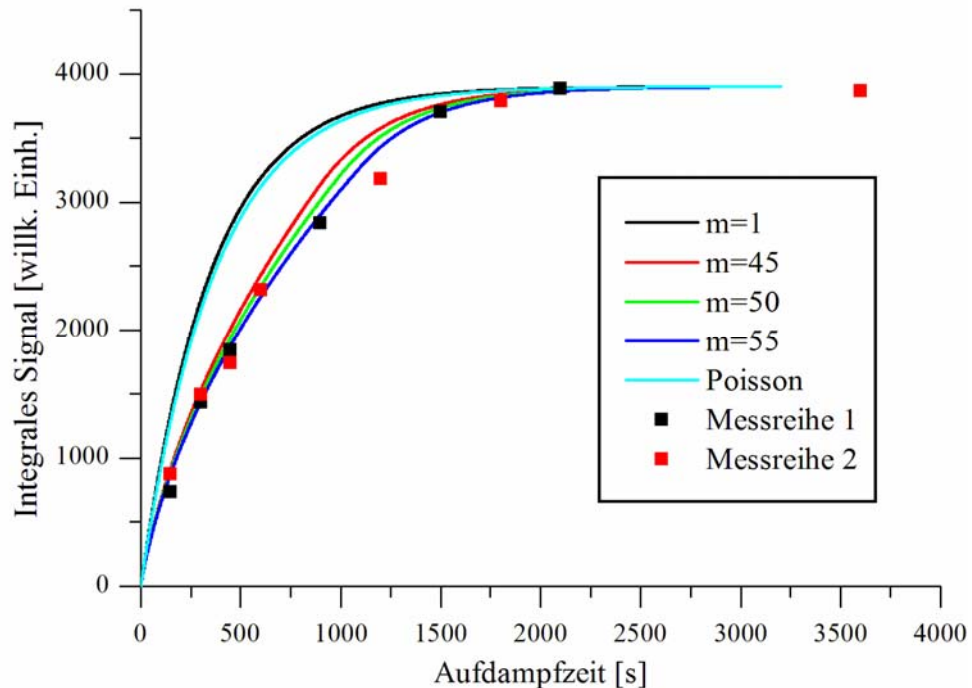


Abbildung 8.1-12: Mittels der Modelle des gleichmäßigen simultanen Multilagenwachstums (verschieden Parameter m) bzw. des Wachstums ohne Diffusion (Poisson) modellierte und gemessene XPS Intensitäten als Funktion der Aufdampfzeit

Im Regelfall konnten die Facettenreflexe nach 30 Minuten nicht mehr beobachten werden, was 45 Lagen Rutil(011) im Lagenwachstum ($m=1$) entspricht. Insofern kann man schlussfolgern, dass sich zuerst die hohen Inseln bilden, danach werden die Täler zwischen den Inseln aufgefüllt. Dies führt zur Abnahme der Facettenflächen und damit zum Verschwinden der Facettenreflexe. Wenn die Inseln zusammenwachsen, ist es eher unwahrscheinlich, dass sich ein *einkristalliner* Film bildet. Vielmehr wird er aus vielen Kristallkörnern (den vorherigen Inseln) mit Korngrenzen bestehen. Für das Heizen im UHV bei 1200 K bedeutet das unmittelbar, dass Titandioxid direkt an den Korngrenzen, die die schwächsten Bindungen aufweisen, verdampfen sollte und so wieder eine Inselstruktur entsteht.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass unter den oben genannten Bedingungen Rutil(011)-(2x1) auf Re(10-10) im Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus aufwächst.

Zusätzlich zu Rutil(011)-(2x1) wird noch bei sonst gleichen Aufdampfparametern aber niedrigeren Aufdampftemperaturen Rutil(100) beobachtet, desgleichen beim Aufdampfen auf eine Monolage Titan statt der (1x3)-2O-Sauerstoffphase auf Rhenium (vgl. Tabelle 7.2-6). Weiterhin entstehen unter nicht vollständig oxidierenden Bedingungen, aber bei hoher Temperatur höchstwahrscheinlich Rutil(100) und in jedem Fall aber kein (2x1) rekonstruiertes Rutil(011). Offensichtlich führt die bessere Gitteranpassung des Rutil(011) nicht zum ausschließlichen epitaktischen Wachstum dieser Rutiloberfläche. Das gemeinsame Auftreten der Rutil(100) und (2x1)-(011)-Phasen könnte man noch mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auch für die Keimbildung des Rutil(100) erklären, welche mit abnehmender Aufdampftemperatur zunimmt.

Für das alleinige Aufwachsen von Rutil(011)-(2x1) müssen die Aufdampfparameter so gewählt sein, dass sich mit der ersten Lage gleich Titandioxid bildet und die Temperatur genügend hoch ist, dass keine Diffusionsbarrieren mehr existieren. Es scheint demzufolge die thermodynamisch günstigere Rutilphase für dieses System zu sein. Leider sind keine Daten zur Oberflächenenergie der (2x1) Rutil(011)-Oberfläche bekannt. Bexk et al. [122] halten die rekonstruierte Oberfläche für energetisch günstiger als die unrekonstruierte angegeben, ohne dass jedoch ein Wert mitgeteilt wurde. Ramamoorthy et al. [38] bezeichnen die (100) Rutil Oberfläche als energetisch günstiger als die (011), insofern sollte sich erstere ausbilden. Es ist somit evident, dass die Grenzschichtenergie σ_1 der Phasengrenze $\text{TiO}_2/\text{Re}(10-10)$ einen großen Einfluss besitzt. Zusätzlich muss für die Keimbildung der Rutil(011)-Phase eine einige Monolagen dicke Pufferschicht vorhanden sein, was wiederum die Diffusionsbarrieren erhöht. Ein weiterer Aspekt, der das alleinige Ausbilden der Rutil(100)-Oberfläche unter nicht vollständig oxidierenden Bedingungen erklären kann, ist die Fähigkeit des Rutil(100), leicht unter (1x3)-Rekonstruktion an der Oberfläche reduziert zu werden [125-127]. In der zweiten Referenz wird eine Struktur für die (1x3)-Rekonstruktion aufgrund von Kanten- und Flächenverbundenen Sauerstoff-Oktaedern diskutiert. Dies ist ebenfalls das Strukturmerkmal von kristallographischen Scherungsflächen, die für die Struktur der Magneli-Phasen $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ verantwortlich sind (vgl. Kap. 3.4). Damit kann zum einen Rutil(100) praktisch umgekehrt direkt mit der reduzierten (1x3)-rekonstruierten Oberfläche auf $\text{Re}(10-10)$ aufwachsen. Bilden sich zum anderen die kristallographischen Scherungsflächen in unterschiedlicher Abfolge in den $\text{Re}(10-10)$ -Gräben, können unterschiedliche Kippwinkel senkrecht zu den Gräben entstehen. Da hierfür eine weitreichendere Ordnung notwendig ist als für die (1x3)-Rekonstruktion kann damit auch das eher bei hohen Temperaturen beobachtete Mosaikmuster erklärt werden. Allerdings ist bei anschließender Oxidation eines bereits kristallinen

Oxidfilms (vorhandenes LEED-Bild) zu beachten, dass möglicherweise zuerst eine Umordnung der Kristallstruktur an der exponierten Oberfläche statt an der Grenze zum Substrat stattfindet. Die Folge dessen wäre die Ausbildung der thermodynamisch günstigsten Oberfläche und ein Wachstum des Filmes „von oben“. Dem entspräche das Wachstum von Rutil(110), welches aber anhand der LEED-Ergebnisse als unwahrscheinlich eingestuft werden muss.

In der Summe wird bei niedrigeren Temperaturen aufgrund von Diffusionsbarrieren die Wahrscheinlichkeit der Keimbildung für Rutil(011) verringert, bei nicht vollständig oxidierenden Bedingungen (Aufdampfreihenfolge: Titan zuerst bzw. niedriger Sauerstoffpartialdruck) die Keimbildungswahrscheinlichkeit für Rutil(100) erhöht. Dieser komplexe Sachverhalt könnte auch für die große Streuung der LEIS, XPS (O:Ti Verhältnis) und LEED-Daten im Bereich von 30-90 s Titan-Aufdampfen verantwortlich sein.

Letztendlich zeigt das Erscheinen der Rutil(011)-(2x1) Reflexe nach Heizen der reinen Rutil(100)-Phase bei einem Sauerstoffdruck von 1×10^{-6} mbar bei 970 K, dass die Keimbildung von Rutil(011) trotzdem möglich ist (die Keime sind vermutlich noch zu klein für ein LEED-Bild) bzw. sogar die Rutil(011) Keime auf Kosten der Rutil(100) Inseln wachsen.

8.2 Das System $TiO_x/Ru(0001)$

8.2.1 Die Monolageneichung

Wie die STM-Bilder (Abbildung 7.3-1 und Abbildung 7.3-2) zeigen, wächst zunächst die erste Lage Titanoxid nahezu geschlossen auf dem Ru(0001)-Substrat auf. Dies ist auch zu erwarten, da die Oberflächenenergie des Ruthenium-Substrates $\sigma_s = 3,05 J/m^2$ [120] im Vergleich zum Adsorbat $\sigma_A < 1 J/m^2$ (Wert für Rutil, [17,18]) sehr groß ist, und damit auch bei großer Grenzflächenenergie σ_I die thermodynamische Relation $\sigma_s > \sigma_A + \sigma_I$ gelten wird. Genau genommen, müsste man aber die Grenzflächenenergie der Sauerstoffphase auf Ruthenium als Substrat betrachten, die aber nicht bekannt ist.

Da sich Substrat und Titanoxid elektronisch unterscheiden, lässt sich die Schichtdicke mit STM nicht bestimmen (vgl. Kap. 5.4.2), aber man kann an Stufenkanten des Rutheniums feststellen, dass die Dicke einheitlich ist (0,25 nm [115]). Die Orientierung des Moiré in Bezug auf die Ruthenium(0001)-Fläche wird von Badyal et al. [7] mit einer 30° Verdrehung, von Männig jedoch [115] mit 15° bzw. unrotiert, je nach Behandlung (Heizen im UHV bzw. in Sauerstoffatmosphäre) angegeben. Allerdings bildet sich für zwei hexagonale Schichten

(Ru(0001) und Titanoxid) mit dem Größenverhältnis 2,7 : 3 nur im unverdrehten Zustand ein Moiré wie auf den STM-Bildern beobachtet. Eine mögliche Erklärung für diese Variabilität der Rotation könnte im Bedeckungsgrad liegen. Genau das finden Ritter et al. [128] für das Wachstum von Eisenoxid (FeO) auf Pt(111). Ursache dafür scheint die Optimierung der (energetisch günstigen) Koordination von Eisen mit den Platinatomen und der dafür notwendigen Dehnung des Eisenoxidgitters zu sein. Auch für Al₂O₃-Filme auf NiAl wurde gefunden, dass die Aluminiumatome der Oxidschicht bevorzugt über den Nickelatomen des Substrates liegen [129].

Die atomar aufgelöste Struktur des Moiré in Abbildung 7.3-2 zeigt drei verschiedene Flecken in einer Elementarzelle. Das legt den Schluss nahe, dass das Moiré aus zwei hexagonalen Sauerstoffschichten mit Titan in den Oktaederlücken besteht. Die formale Zusammensetzung wäre dann tatsächlich TiO₂. Maeda et al. [10] finden für Titanoxidfilme auf Cu(100) genau eine solche Schicht. Die XPS-Messungen der vorliegenden Arbeit hingegen [11] zeigen zwei unterschiedliche Ti-Spezies, welche im Rahmen des „initial-state“-Modells Ti³⁺ und Ti⁴⁺ zugeordnet werden können. Dafür gibt es unterschiedliche Erklärungsmöglichkeiten. Eine geht von der oben diskutierten TiO₂-Schicht aus und ordnet die Ti³⁺-Spezies dem im STM beobachtbaren ungeordneten Rand der Moiréhexagons zu. Dies wird von den zugeordneten Sauerstoff-XPS-Signalen gestützt, denn eines (bei 530,8 eV) ist dem Ti⁴⁺ Signal als TiO₂ zuzuordnen, das andere entsprechend dem Rand des Moiréhexagons. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass sich eine Ru-Ti-O-Ti-O oder Ru-O-Ti-O-Ti Schicht aufbaut und die direkt am Ruthenium befindlichen bzw. die exponierten Titanatome die Ti³⁺ Spezies darstellen. Das zweite Sauerstoffsignal kann wiederum dem beobachteten Rand zugeordnet werden. Formal entspricht dies einer TiO-Schicht. Mit der derzeitigen Datenlage kann zwischen beiden Fällen jedoch nicht unterschieden werden. Allerdings zeigt eine Fe-O-Fe-O Schicht auf Platin(111) [128,130] ausschließlich ein Fe²⁺-Signal im XPS und auch nicht die Lücken im Moiré in den STM-Bildern. Insofern könnte man für eine TiO-Schicht auch ein entsprechendes Ti²⁺-XPS-Signal erwarten. Die Ti2p-XP-Spektren in [10] zeigen ebenfalls eine Schulter im niederenergetischen Bereich. Aus diesen Gründen nehmen wir die erste Möglichkeit als die wahrscheinlichere an [11].

8.2.2 Struktur und Morphologie der Filme

Die zweite Schicht Titanoxid ist sehr offen und ungeordnet. Offensichtlich ist die Moiré-Struktur nicht fortsetzbar, wie Maeda et al. [10] ebenfalls beschreiben. Anscheinend ist noch nicht genügend Substanz vorhanden, bzw. nicht genügend lange geheizt worden, um eine

neue Struktur zu erzeugen. Tatsächlich beginnt diese neue Struktur erst mit drei Monolagenäquivalenten an „Moiré-Titandioxid“ in Form von z.T. sehr hohen Inseln aufzuwachsen. Da sich bereits unter einem weit geringeren Sauerstoffpartialdruck von 1×10^{-7} mbar [115] als dem hier verwendeten von 4×10^{-6} mbar das Moiré ausbildet und hauptsächlich aus Titandioxid besteht, können wir davon ausgehen, dass die Inselstruktur ebenfalls eine Form von Titandioxid ist. Ihre nominale Oberfläche weist eine rechteckige, primitive Elementarzelle mit einer Größe von $(6,4 \pm 0,2) \times (3,0 \pm 0,2) \text{ \AA}^2$ auf. Dies passt von den drei stabilen Titandioxidmodifikationen ausschließlich zur Rutil(110)-Oberfläche mit $(6,49) \times (2,96) \text{ \AA}^2$. Auch die gemessene Stufenhöhe von $(3,3 \pm 0,4) \text{ \AA}$ entspricht dem (theoretisch: $3,25 \text{ \AA}$). Nur sie allein ließe aber wegen des großen Fehlers auch z.B. Rutil(001) mit $2,96 \text{ \AA}$ oder Anatas (100) mit $3,78 \text{ \AA}$ Stufenhöhe zu. Zwei weitere Ergebnisse stützen jedoch die Bildung von Rutil(110) zusätzlich: zum einen die Form der Inseln, zum andern die atomar aufgelöste Stufenkante:

Legt man die aus errechneten Oberflächenenergien für Rutil gewonnene Wulff-Konstruktion [38] zugrunde, so sind für einen Kristallit mit minimaler Oberflächenenergie die $\{110\}^5$, $\{011\}$, $\{100\}$ und $\{001\}$ -Oberflächen zu erwarten.

⁵ Die geschweiften Klammern {} meinen immer einen Satz symmetrieäquivalenter Oberflächen, runde Klammern () hingegen eine bestimmte Oberfläche.

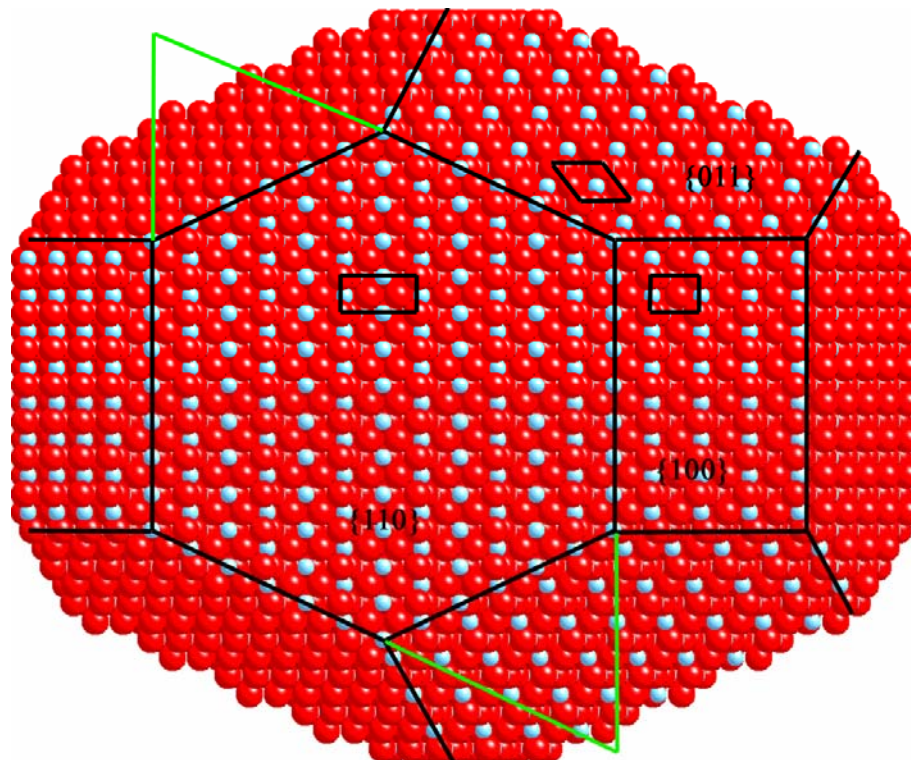


Abbildung 8.2-1: Rutil Kristallit; die Oberflächennormale der (110)-Oberfläche ist um 15° gegen die Papierebenennormale gekippt. Für die $\{110\}$, $\{100\}$ und $\{011\}$ -Oberflächen sind die jeweiligen unrekonstruierten Elementarzellen gezeigt.

Die (110)-Oberfläche grenzt dabei an vier $\{110\}$ und zwei $\{100\}$ -Oberflächen, besitzt also eine verzerrt sechseckige Form. Abbildung 8.2-1 stellt einen Rutilkristallit dar, ohne jedoch die energetischen Flächenproportionen einzuhalten. Die $\{001\}$ -Oberflächen bilden die obere und untere Begrenzungsfläche. In Abbildung 7.3-8 bildet die (110)-Oberfläche kein Hexagon, sondern ein Parallelogramm. Dieser Form liegen Inseln mit jeweils zwei $\{100\}$ und $\{011\}$ Facetten zugrunde, wie man der obigen Abbildung des Rutilkristallits entnehmen kann (grüne Begrenzungslinien). Der große Innenwinkel im Parallelogramm beträgt theoretisch 115° und stimmt mit dem gemessenen von $(120 \pm 10)^\circ$ sehr gut überein, genau wie die Orientierung der Reihen der (110)-Oberfläche zu den Begrenzungsflächen, soweit atomar aufgelöst. Analog kann man eine rechteckige Form verstehen, hier bilden $\{001\}$ und $\{100\}$ die Begrenzungsflächen. Aber auch die hexagonale Form findet man vereinzelt (z.B. Abbildung 7.3-12 im linken Bild die zwei Inseln links der Mitte, im rechten Bild oben links). Damit sind die Inseln mit ausgeprägten Seitenflächen als Rutil(110)-Kristallite interpretierbar. Das zweite stützende Argument für Rutil(110) ist die atomar aufgelöste Stufenkante.

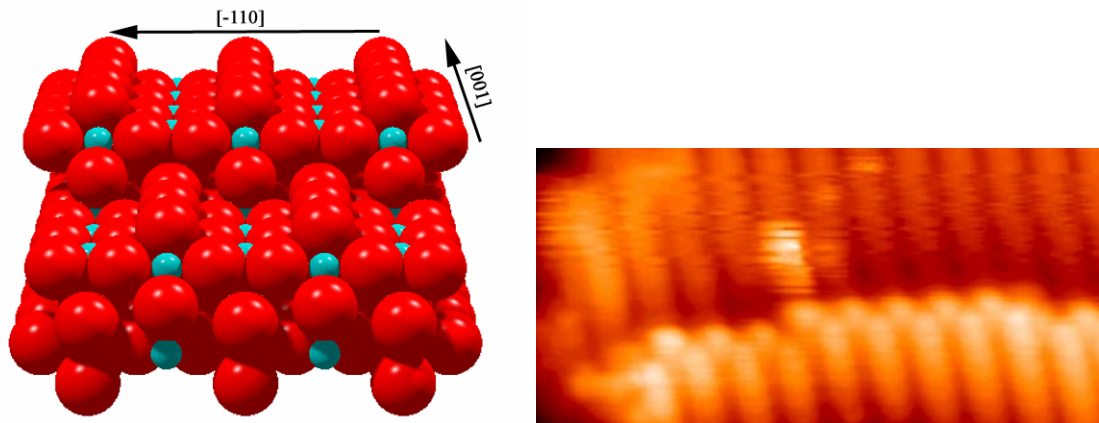


Abbildung 8.2-2: Links ein Modell der Stufenkante mit $[-110]$ als Schnittgeraden, blau sind Titanatome, rot Sauerstoff, rechts das zugehörige STM-Bild (Abb. Rutil(110) 14)

Unter Berücksichtigung, dass die hellen Flecken sehr wahrscheinlich Titanatome darstellen (vgl. Kapitel 5.4.2), erkennt man die gute Übereinstimmung mit dem Modell in Abbildung 8.2-2 links: Die fünffach koordinierten Titanatome der oberen Lage liegen über den verbrückenden Sauerstoffatomen der unteren Lage (helle über dunklen Reihen im STM). Direkt an der Stufenkante wird ein bisher sechsfach koordiniertes Titanatom zum fünffach koordinierten und ist entsprechend als heller Fleck zu sehen. In der Literatur [131] wird die $[1-11]$ -Richtung als Hauptorientierung der Stufenkante dargestellt und nicht wie hier die $[-110]$ Kante. Aber auch in Abbildungen der genannten Literatur findet man stellenweise die $[-110]$ Kante, allerdings nicht atomar aufgelöst.

Drei typische Defektstrukturen finden sich auf den Rutil(110)-Terrassen: Helle Querreihen (blaue Pfeile in Abbildung 7.3-13), helle Flecken an Unterbrechungen der hellen Reihen sowie dunkle Unterbrechungen der hellen Reihen (grüner und gelber Pfeil in Abbildung 7.3-13). Die dunklen Flecken findet man auch auf Rutil-Einkristallen [131]. Wahrscheinlich stellen diese Titanfehlstellen dar. Helle Flecken findet man auch auf Rutil-Einkristallen (allerdings in den dunklen Reihen) und interpretiert sie als Sauerstofffehlstellen. Hier hingegen befinden sich die hellen Spots in den hellen Reihen und bilden teilweise sogar Querreihen. Die Tatsache, dass diese Flecken immer gemeinsam mit dunklen Lücken in den hellen Reihen auftauchen, legt die Vermutung nahe, dass hier vierfach-koordiniertes Titan durch Sauerstofffehlstellen entstanden ist.

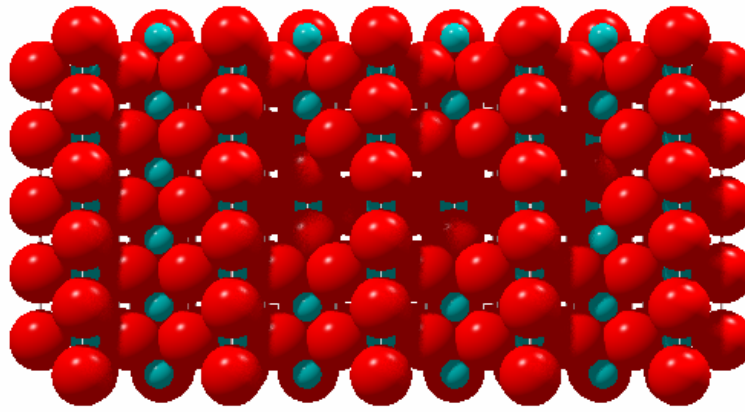


Abbildung 8.2-3: Ein Modell der Fehlstellen in den Reihen der fünffachkoordinierten Titanatome, welche zu vierfachkoordinierten Titanatomen führen können (blau sind Titanatome, rot Sauerstoffatome)

Das Modell in Abbildung 8.2-3 könnte erklären, warum man manchmal zwei nebeneinander liegende helle Flecken sieht (zwei vierfach koordinierte Titanatome, rechte Reihe), nur einen (zweite Reihe von links, ein vierfach koordiniertes Titanatom) und nur dunkle Bereiche (zweite Reihe von rechts). Da diese Fehlstellen in der Literatur über Titandioxid bisher noch nicht beschrieben wurden, wird ihre Ursache in der Art des Filmwachstums liegen. Insgesamt deuten sowohl die verschiedenen (Nichtgleichgewichts-) Inselformen sowie die untypischen Defekte auf einen nicht vollständig im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Film hin. Dazu trägt möglicherweise sowohl der (geringe) Sauerstoffpartialdruck, aber - eher wahrscheinlich - die kurze Ausheilzeit der Filme bei.

Die große Streuung der Ergebnisse der Statistik zur Höhenverteilung der Rutil-Inseln lässt leider nur eine grobe Einordnung des Wachstumsmodus bzgl. des gleichmäßigen simultanen Multilagenwachstum zu (siehe Kapitel 4.4.2). Rechnet man die gefüllte Monolage in Abbildung 7.3-8 bzw. erste Spalte in Tabelle 7.3-1 heraus, dann wachsen 16 Lagen simultan ($S_w = 16$, siehe Gleichung (11), Kapitel 4.4). Bei 3,2 verdampften Monolagenäquivalenten ist die maximale Anzahl von 38 simultan wachsenden Multilagen erforderlich ($m = 29$). Aber schon das Maximum von 14 Lagen des zweiten Bildes (siehe Abbildung 7.3-12 und Spalte 3 in Tabelle 7.3-1) erfordert nur 29 insgesamt simultan wachsender Lagen. Im Vergleich dazu ist die höchste wachsende Lage bei 2,2 abgeschiedenen MLE für 29 bzw. 38 simultan wachsende Multilagen 11 bzw. 13. Die gefundene zwanzigste wachsende Lage scheint eher ein statistischer Ausreißer zu sein. Ohne diesen Ausreißer ergibt sich ein Ergebnis von $m = (33 \pm 5)$ maximal simultan wachsender Lagen, wobei der Fehler sicherlich noch zu niedrig abgeschätzt ist. Für eine genauere Einordnung müsste die Statistik deutlich verbessert werden, allerdings sind nur wenige Bilder so genau auswertbar.

Als Quintessenz ergibt sich: Unter den hier beschriebenen Präparationsbedingungen wächst defektreiches Titandioxid auf Ru(0001) auf. In einer ersten Lage bildet sich eine Monolage hexagonales Titandioxid, ab dem dritten Monolagenäquivalent hingegen wachsen hohe Rutilkristallite der (110)-Orientierung auf. Ob diese direkt auf dem Rutheniumsubstrat oder auf dem hexagonalen Titandioxid aufwachsen, kann nicht entschieden werden. Beides entspräche formal einem Volmer-Weber-Wachstum, aber da sowohl die hexagonale Monolage (das Moiré) als auch Rutil Titandioxid darstellen, gehen wir von einem Stranski-Krastanov-Wachstum von Titandioxid auf Ru(0001) aus.

8.3 Vergleich beider Systeme untereinander und mit der Literatur

Unter vollständig oxidierenden Bedingungen bildet sich auf der hexagonalen Ru(0001)-Oberfläche ein vollständig benetzender ebenfalls hexagonaler TiO₂-Monolagenfilm als Moiré, auf der anisotropen Re(10-10)-Oberfläche hingegen erst viel später eine gut geordnete Phase. Obwohl die hexagonale Titandioxidphase keine Entsprechung in der Natur besitzt, wurde sie auch auf der quadratischen (!) Kupfer(100)-Oberfläche gefunden [10]. Man könnte annehmen, dass die Korrugation die entscheidende Rolle spielt, aber für die ebenfalls quadratischen W(100) und Mo(100)-Oberflächen werden Rutil(110) (vgl. aber Kap. 3.6) bzw. rekonstruiertes Rutil(001) [12,13] als Resultat angegeben. Es ist also neben der Korrugation (Kupfer) auch die Größenanpassung wichtig. Damit erklären Oh und Mitarbeiter [13] die zwar gefundene, aber thermodynamisch eher ungünstige Rutil(001)-Oberfläche. Die Moiré-Lage auf Ruthenium scheint also einmal eine Folge der geringen Korrugation (hexagonales Gitter) als auch der bereits diskutierten starken Wechselwirkung mit dem Rutheniumsubstrat zu sein (vgl. Kap. 8.2.2). Diese starke Wechselwirkung führt auch zu der vollständigen Benetzung der Ni(110)-Oberfläche mit TiO(001) [5]. Für Rhenium(10-10) existieren sogar zwei Modifikationen mit hervorragender Größenanpassung (Brookit(001) und Rutil(011)-(2x1)), trotzdem wird keine von beiden als benetzende Monolage ausgebildet. Anscheinend fehlt hier die starke Wechselwirkung, es fand sich auch kein diesbezüglicher experimenteller Hinweis.

Während mehrlagige Titandioxidfilme auf Ru(0001) ausschließlich aus Rutil(110) bestanden, bildeten sich auf der Re(10-10)-Oberfläche je nach Aufdampfparametern Rutil(100) bzw. Rutil(011)-(2x1) aus. Ob dieser Unterschied ausschließlich auf der Struktur oder auch auf den reaktiven Eigenschaften der beiden Übergangsmetalle beruht, sollen weitere Experimente auf der hexagonalen Re(0001)-Oberfläche zeigen.

Über ein ausgeprägtes Inselwachstum jenseits des Monolagenbereichs wie für Rutil(110) auf Ruthenium und Rutil(011) und Rutil(100) auf Rhenium wurde bisher in der Literatur nicht berichtet. Insbesondere gab es keine Hinweise auf Facettenreflexe. Allerdings beobachteten McCavish et al. LEED-Reflexaufspaltungen und interpretierten diese als Folge einer starken Stufung des Rutil(110) Films [12]. Das könnte wiederum eine Erklärung für die fehlenden {110}-Facettenreflexe der Rutil(011)-(2x1)-Nanokristallite auf der Re(10-10)-Oberfläche sein. Die unterschiedlichen Ergebnisse für die mittleren Inselhöhen von Rutil(110)/Ru(0001) und Rutil(011)/Re(10-10) können zum einen an einem zu gering angenommenen Fehler, zum anderen aber an der Minimierung der Gesamtoberflächenenergie liegen. Danach würde man für die thermodynamisch stabilere (110)-Oberfläche geringeres Höhenwachstum erwarten. Es gibt zwei Arbeiten in der Literatur, in denen dasselbe Substrat Mo(110) benutzt, aber unterschiedliche Rutilphasen hergestellt wurden [6,9]. Abgesehen von den Merkwürdigkeiten, die bereits in Kap. 3.6 erwähnt wurden, zeigen die Resultate der vorliegenden Arbeit (Wachstum von Rutil(011) bzw. Rutil(100) auf der Re(10-10)-Oberfläche – je nach den genutzten Aufdampfparametern), dass diese unterschiedlichen Ergebnisse durchaus im Bereich des möglichen liegen, allerdings genau diametral: Während in ersterer Arbeit bei einem Sauerstoffdruck von 2×10^{-7} mbar vollständig oxidiertes Rutil(100) erhalten wurde, ergab ein Sauerstoffpartialdruck von 5×10^{-7} mbar in der zweiten Arbeit reduziertes Titanoxid, welches nach vollständigem Oxidieren zu Rutil(110) wurde. Die Ursache dafür könnte in dem bereits in Kap. 8.1.3 erwähnten prinzipiellen Unterschied zwischen epitaktischem Wachstum und dem aus einem Umordnen an der exponierten Oberfläche resultierenden Wachstum von oben liegen.