

10 Zusammenfassung

Inhalt der vorliegenden Arbeit ist die Bestimmung des Wachstumsmodus und der Struktur von Titandioxidfilmen auf zwei morphologisch unterschiedlichen Übergangsmetalloberflächen, namentlich der grabenartigen Rhenium(10-10)- und der hexagonalen Ruthenium(0001)-Oberfläche. Dabei kamen die Methoden Röntgenphotoelektronen- und Auger-Elektronen-Spektroskopie (XPS und AES), Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED), Streuung langsamer Heliumionen (LEIS), Rastertunnelmikroskopie (STM) und Röntgenbeugung (XRD) zum Einsatz.

Titandioxidfilme auf Rhenium wurden bis zu Schichtdicken von ca. 500 Å durch Koadsorption von Titandampf in einer Sauerstoffatmosphäre hergestellt und mittels LEED, LEIS, XPS und XRD untersucht. Der Fluss der Titanquelle wurde über die Untersuchung des Titanwachstums auf Re(10-10) im Monolagenbereich mittels LEIS, XPS und LEED geeicht. Titan wächst bei Raumtemperatur auf dem Re(10-10) Substrat lagenweise mit seiner eigenen Gitterkonstanten auf.

Es zeigte sich, dass bei konstantem Titanfluss die Aufdampfparameter Temperatur, Sauerstoffpartialdruck und die Beschaffenheit der Grenzschicht zum Substrat eine entscheidende Rolle für die Struktur der Filme spielten.

Für Sauerstoffdrucke oberhalb ca. 5×10^{-7} mbar und eine Temperatur von 830 K konnten bereits im Monolagenbereich anhand des XPS Titan-2p-Signals die Filme als Titandioxid identifiziert werden. Wegen der Sauerstoffvorbelegung der Rheniumoberfläche näherte sich die mit XPS bestimmte O:Ti Stöchiometrie erst für dickere Filme dem Wert von 2:1 an. Die LEED-Bilder als Funktion der Bedeckung lieferten ausgehend von der (1x3)-2O/Re(10-10)-Sauerstoffphase eine p(2x2)-Struktur, danach eine schwach ausgeprägte (1x1) und letztendlich eine stabile pg(2x2)-Struktur bezüglich Re(10-10). Letztere kann sowohl von Brookit(001) als auch von einer (2x1) rekonstruierten Rutil(011)-Oberfläche erzeugt werden. Das Auftreten von Facettenreflexen (das sind LEED-Reflexe, die sich mit steigender Primärelektronenenergie nicht auf den (0,0) Reflex der nominalen Oberfläche zubewegen) und deren Analyse ermöglichten den Ausschluss von Brookit(001) und die Feststellung, dass (2x1) rekonstruiertes Rutil(011) in zwei Domänen auf Re(10-10) aufwächst und jeweils zwei ebenfalls (2x1) rekonstruierte {011}-Facetten besitzt. Dieses Ergebnis, Rutil(011)-(2x1) || Re(10-10), wurde mittels XRD am Berliner Synchrotron BESSY verifiziert.

Neben dem Auftreten der LEED-Facettenreflexe deuten sowohl das langsame Abnehmen der Rheniumsignalintensität im LEIS-Experiment, als auch die Zunahme des Rhenium XPS-

Signals nach Heizen der Filme bei 920 K auf ein ausgeprägtes Inselwachstum hin. Ein Vergleich der Entwicklung der XPS-Titan-2p-Intensitäten mit einem innerhalb der Arbeit hergeleiteten Modell des gleichzeitigen simultanen Multilagenwachstums zeigte, dass die Inseln eine mittlere Höhe von ca. (50 ± 10) Lagen aufweisen. Das Verschwinden der (1×3) - $2\text{O}/\text{Re}(10-10)$ LEED-Sauerstoffphase sowie die Entwicklung des XPS O:Ti-Signalverhältnisses lassen wiederum auf eine vollständige Bedeckung der Rheniumoberfläche nach Abscheidung von ca. 1-1,5 ML Titandioxid schließen. Damit kann bei diesen Aufdampfparametern von einem Stranski-Krastanov-Wachstum von Rutil(011)-(2x1) auf Rhenium(10-10) ausgegangen werden.

Wird unter denselben Bedingungen Titanoxid nicht auf die Grenzschicht der (1×3) - $2\text{O}/\text{Re}(10-10)$ Sauerstoffphase, sondern auf ca. eine Monolage Titan auf $\text{Re}(10-10)$ adsorbiert, bestehen die Filme wiederum aus Titandioxid, es tritt aber zusätzlich zur $\text{pg}(2 \times 2)$ - eine neue Pseudo (1×1) -LEED-Phase bzgl. $\text{Re}(10-10)$ auf. Diese konnte wiederum über die Analyse von Facettenreflexen als Rutil(100) mit zwei $\{110\}$ -Facetten identifiziert werden. Diese beiden Rutilphasen findet man im LEED für alle Aufdampfexperimente mit niedrigerer Substrattemperatur als ca. 720K z.T. erst nach Oxidieren bei erhöhter Temperatur.

Nur Filme, die bei 830 K in 1×10^{-7} mbar Sauerstoff präpariert wurden, wiesen nicht die $\text{pg}(2 \times 2)$ -Struktur auf. Diese Filme zeigten zwar ein LEED-Bild, waren aber nicht vollständig oxidiert (XPS). Zur vollständigen Oxidation war längeres Heizen in 5×10^{-7} mbar Sauerstoff notwendig. Die Analyse der streifigen LEED-Bilder mit einer Vielzahl von Reflexen deutet stark auf das Wachstum von Rutil(100) in mindestens drei Mosaik-Domänen hin (eine parallel zu Rhenium, zwei leicht verkippt).

Mögliche Ursachen dieses ungewöhnlichen Wachstumsverhaltens sind einerseits die Fähigkeit des Rutil(100), als reduzierte (1×3) -Phase aufzuwachsen, sowie andererseits die Notwendigkeit einer einige Monolagen dicken Zwischenschicht für das Aufwachsen von Rutil(011)-(2x1).

Das Wachstum von Titandioxid auf der hexagonalen Ruthenium(0001)-Oberfläche wurde mit STM, XPS und AES untersucht. Wegen der Legierungsneigung wurde zuerst bei niedriger Temperatur ein Titanoxidfilm hergestellt und dieser bei erhöhter Temperatur und Sauerstoffdruck oxidiert. STM zeigt, das Titanoxid zuerst als eine das Ruthenium vollständig benetzende Moiré-Schicht aufwächst. Die XPS-Intensitäten der O 1s- und Ti 2p-Signale deuten auf Titandioxid hin, atomar aufgelöste STM-Bilder lassen sich durch eine Struktur mit zwei hexagonalen Sauerstoffschichten mit Titan in den Oktaederlücken interpretieren. Die

zweite Lage ist eher ungeordnet, danach wachsen Inseln auf. Atomar aufgelöste STM-Bilder von diesen Inseln belegen das Aufwachsen von Rutil(110). Eine Statistik über die Inselhöhen ergibt im Vergleich mit dem Modell des gleichmäßigen simultanen Multilagenwachstums eine mittlere Inselhöhe von ca. (33 ± 5) Lagen.

Erste Experimente zum Aufdampfen von Gold auf diesem Titandioxid wurden präsentiert. Diese Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen, ein wichtiges Ergebnis ist das Abbilden von Goldclustern von 2-5 Atomen in den Rutil(110)-Gräben neben den typischen Clustern mit ca. 3 nm Durchmessern mittels Rastertunnelmikroskopie.