

Elektronische Struktur oxidischer Titanoberflächen

als biologisch relevantes Charakteristikum für Biokompatibilität*

Roger Thull,
Matthias Wiczorek

Schlagworte: Oberflächenmodifikation - PVD-Abscheidung - elektronische Struktur - Biokompatibilität

Physikalisch lässt sich die Körperverträglichkeit von Titan durch die chemische Inertheit des Oxids und dessen elektronische Eigenschaften interpretieren [1, 2]. Titandioxid ist ein Halbleiter mit großem Bandabstand; für eine Vorhersage elektrochemischer Reaktionen mit Bestandteilen des Biosystems müssen Bandabstand und elektronische Zustandsdichten für das Volumen und die Oberfläche sowie Lage des Fermi-Niveaus und Austrittsarbeit der Ladungsträger bekannt sein [3, 4, 5]. Ziel ist die Darstellung elektronischer und struktureller Eigenschaften von polykristallinem Titandioxid auf Titanoberflächen als funktioneller Werkstoff. Es wird auf den Einfluss halbleitender Oberflächen auf elektrochemische Reaktionen über die Grenzfläche hinweg zum Körperelektrolyten eingegangen. Eine Beschreibung der physikalischen Gasphasenabscheidung, insbesondere die Kathodenzerstäubung, sowie die phänomenologische Darstellung des Schichtwachstums folgt. Es schließen sich die Darstellung der elektronischen Eigenschaften von Titanoxidbeschichtungen mit Volumen- und Oberflächenbandabstand sowie der Zustandsdichte und der Austrittsarbeit für Ladungsträger an.

Einleitung

Die Oberfläche beeinflusst außer durch Degradations-, Korrosions- und Auslaugprodukten durch Potenzialgradienten in den angrenzenden Körperelektrolyten hinein und, bei leitenden Oberflächen mit geeigneter Elektronenstruktur, auch durch elektrochemische Reaktionen, adherierte Biomakromoleküle und nachfolgend den Aufbau des in Kontakt stehenden Gewebes in der postoperativen Heilungsphase [6].

Beim Eintauchen einer halbleitenden Oberfläche in einen Elektrolyten, etwa beim Inkontaktbringen einer mit Oxid belegten Titanoberfläche mit der extrazellulären Matrix, lädt sich die Festkörperoberfläche durch Ladungsträgeraufnahme oder -abgabe mehr oder weniger auf, bis das mit dem Elektron höchster Energie besetzte Energieniveau im Festkörper, das sogenannte Fermi-Energie-Niveau, der Energie des elektrochemischen Potentials eines Elektrons im Elektrolyten entspricht. Die Aufladung einer Halbleiteroberfläche, hier die der oxidbedeckten Titanoberfläche, führt zu einer Raumladungszone im Festkörper, die anders als bei Metallen eine endliche Ausdehnung aufweist und im konkreten Fall mehrere hundert nm beträgt. Die Dicke wird durch die Debye-Länge L_D beschrieben. Titandioxid wie auch andere Metalloxide der Refraktärmetalle Zirkonium, Niob oder Tantal sind Halbleiter beziehungsweise Isolatoren. Unterschiede zwischen Isolator und Halbleiter sind der Bandabstand zwischen Valenz- und Leitungsband, die elektronische Zustandsdichte, die Leitfähigkeit sowie die Lage des Fermi-Niveaus. Diese Eigenschaften sind für das Verständnis von Wechselwirkungsmechanismen zwischen Werkstoff und Biosystem wichtig.

Die elektronischen Eigenschaften lassen sich durch Variation der Herstellungsbedingungen für das Oxid etwa bei der Sauerstoffdiffusion oder der Anodisierung in weiten Grenzen einstellen. Hinzu können Oberflächenwerkstoffe, etwa mit der physikalischen oder chemischen Gasphasenabscheidung aufgebracht, weitere, die Anforderungen erfüllende Eigenschaften erzeugen.

Bandstruktur oxidischer Biomaterialien

Die Eigenschaften von kristallinen Halbleitern und Isolatoren lassen sich mit Hilfe eines elektronischen Bänderschemas – einer Darstellung der Elektronenenergie E in Abhängigkeit des Wellenzahlvektors k im Impulsraum – beschreiben. Der Zusammenhang folgt bei Annahme eines in der Gitterperiodizität periodischen Potentials $V(r)$ durch Lösung der Schrödinger-Gleichung [7, 8, 9]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi_k(\mathbf{r}) = E_k \Psi_k(\mathbf{r})$$

Die Gleichung lässt sich mit Hilfe von Wellenfunktionen – sogenannter „Blochwellen“ – lösen:

$$\Psi_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

* Zum 80. Geburtstag von Prof. Zwicker

mit einem gitterperiodischen Modulationsfaktor:

$$u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r} + \mathbf{r}_n)$$

Aus dem „Bloch-Theorem“ folgt zudem, dass die Eigenwerte $E(k)$ im reziproken Gitter periodisch sind. Die Gesamtheit aller Energieflächen $E = E(k)$ wird als „elektronisches Bänderschema“ bezeichnet. Da sowohl $E(k)$ als auch $\Psi_k(\mathbf{r})$ periodisch im reziproken Raum sind, müssen diese Funktionen nur für alle k in der ersten Brillouin-Zone bekannt sein, um Aussagen über den gesamten k -Raum zu gewinnen.

Die Energiebänder von Festkörpern lassen sich mit Hilfe numerischer Methoden, wie zum Beispiel Hartree-Fock oder Pseudopotenzialmethoden, berechnen [10, 11]. Als Beispiel ist in Abbildung 1 die berechnete Bandstruktur für TiO_2 (Rutil) dargestellt [12]. Das Fermi-Energieniveau liegt in der verbotenen Zone und weist Rutil wegen der energetisch breiten Bandlücke als Isolator aus. Dies gilt zumindest für das Volumen. Festkörper mit Bandlückenenergien, über die bei Raumtemperatur Ladungsträger vom unteren Leitungsband in das obere Valenzband angehoben werden können, sind Halbleiter.

Die Bandstruktur von TiO , in dem Titan im Gegensatz zu dem in Rutil zweiwertig auftritt, sieht vollständig anders aus. Das Fermi-Energieniveau befindet sich innerhalb des Valenzbandes und führt für dieses Oxid zu metallischen Eigenschaften. TiO findet sich häufig als schwarzer Niederschlag in der Implantatumgebung, wenn Scherkräfte periodisch die auf Titan gebildeten Oxidschichten zerstören.

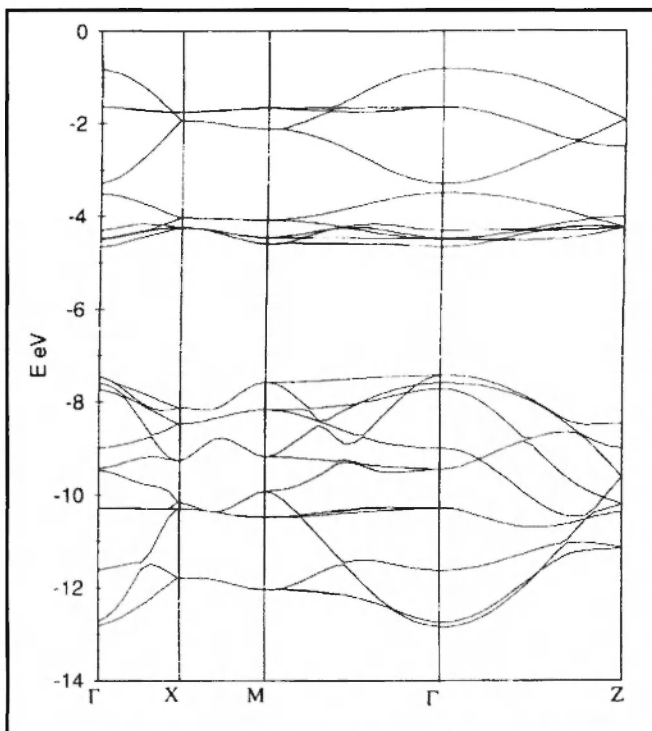


Abb. 1: Berechnete Bandstruktur von TiO_2 (Rutil)

Abscheidung von biokompatiblen Oberflächenwerkstoffen aus der Gasphase

Alternative Verfahren zur Oxidation von Titanoberflächen sind die thermische Oxidation bei unterschiedlichen Sauer-

stoffpartialdrucken und Abscheidungen von oxidischen Oberflächenwerkstoffen aus der Gasphase, entweder physikalisch (PVD) oder chemisch (CVD). Reaktive PVD-Prozesse ermöglichen die Herstellung von Schichten chemischer Verbindungen. Hierzu wird während des Beschichtungsprozesses in den Rezipienten ein Reaktionsgas dosiert eingeleitet. Die Reaktion zwischen Metallionen oder -atomen und Reaktionsgas erfolgt beim Zerstäubungsprozess des Metalls entweder am Target, am Substrat oder bei hinreichend hohem Druck auch im Plasma. Abhängig von Targetmaterial und Reaktionsgas entstehen oxidische oder nitridische Beschichtungen wie TiO_2 , TiN oder Al_2O_3 .

Der wesentliche Vorteil von Oberflächenmodifikationen, die im Vakuum aufgebracht werden, ist die geringe Verunreinigung des Oberflächenwerkstoffs durch Fremdatome. Dennoch bieten die Oberflächenwerkstoffe die Möglichkeit zur Einstellung bestimmter Eigenschaften zur Erhöhung der funktions- und einsatzortsangepassten Biokompatibilität, diese zu dotieren. PVD-Verfahren haben darüber hinaus die Vorteile: 1. im weiten Bereich einstellbare Schichtdicken von wenigen nm bis zu mehreren 100 μm mit großer Gleichmäßigkeit und guter Reproduzierbarkeit aufbringen zu können, 2. neben Metallen und Legierungen auch chemische Verbindungen abscheidbar zu machen, 3. in der Auswahl des Substratmaterials kaum beschränkt zu sein, 4. der Realisierung niedriger Substratttemperaturen zur Vermeidung von Kornwachstum, etwa bei Titan, und 5. Gefügestruktur, Dichte oder Härte des Oberflächenwerkstoffs durch geeignete Prozessparameter einstellen zu können.

Das Verständnis der Schichtwachstumsphasen bei der Oberflächenmodifikation mit PVD-Verfahren ermöglicht es, die Gefügestruktur und andere Schichteigenschaften durch Einstellung von Beschichtungsparametern zu beeinflussen. Die wesentlichen Phasen des Schichtwachstums lassen sich phänomenologisch verstehen. Dazu gehören atomare Anlagerungsprozesse sowie Keim- und Schichtwachstumsmechanismen.

Treffen Atome bzw. Moleküle aus der Gasphase auf der Substratoberfläche auf, bildet ein Teil der Teilchen stabile Keime. Adsorbierte Atome oder Moleküle bewegen sich parallel zur Oberfläche zu energetisch günstigen Plätzen, etwa zu Punktdefekten, Stufen, Versetzungen oder Korngrenzen und lagern sich an oder bilden durch Kollision mit anderen adsorbierten Atomen oder Molekülen neue Keime. Bei geringen Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Atomen/Molekülen und Substrat desorbiert das Teilchen nach einer gewissen Verweildauer. Die mittlere Verweildauer τ_A auf der Substratoberfläche ist dabei durch die Frequenz ω der thermischen Oberflächenschwingung des Substrats, die Desorptionsenergie E_{des} und die Temperatur T gegeben [13]:

$$\tau_A = \frac{1}{\nu} \cdot \exp\left(\frac{E_{des}}{k \cdot T}\right)$$

Ein weiterer atomarer Prozess des Schichtwachstums ist die Interdiffusion einzelner Atome. Dabei tauschen Atome der Schicht- und des Substrats gegenseitig Plätze aus und führen zu einer durchmischten Grenzschicht. Die Anlagerungsprozesse aus der Gasphase sind damit durch Kondensation, Oberflächendiffusion, Desorption, Keimbildung sowie Anlagerung an ausgezeichneten Plätzen auf der Oberfläche des Substrats bestimmt.

In Abbildung 2 sind die bei der Anlagerung auf der Substratoberfläche stattfindenden atomaren Prozesse schematisch dargestellt [14]. Nach der Keimbildung bildet sich die ei-

gentliche Oberflächenmodifikationen durch Schichtwachstum. Es lassen sich drei Wachstumsmoden unterscheiden, die in Abbildung 3 skizziert sind [15].

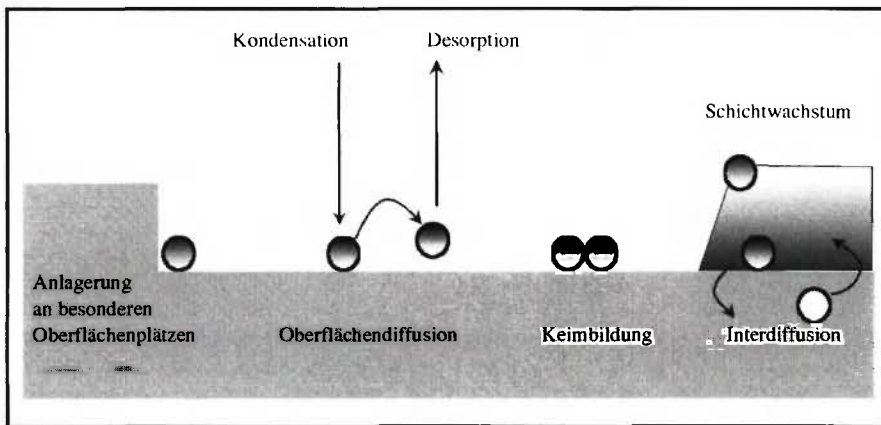


Abb. 2: Schematische Darstellung der atomaren Prozesse beim Schichtwachstum

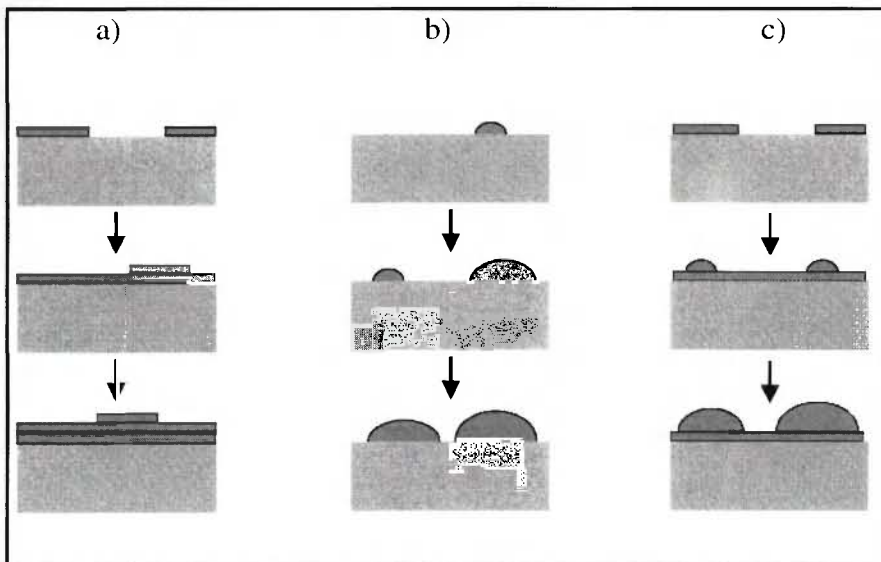


Abb. 3: Verschiedene Moden des Schichtwachstums bei wachsender Bedeckung:

- a) lagenweises Schichtwachstum;
- b) inselförmiges Schichtwachstum; „Lage+Insel“ Wachstum

Beim *lagenweisen Schichtwachstum* bzw. Frank-van der Merwe-Wachstum sind die Wechselwirkungen zwischen Substrat- und Beschichtungsatomen größer als zwischen den Schichtatomen selbst. Erst nachdem eine Monolage abgeschlossen ist, wächst die nächste Schichtlage auf. Sind dagegen die Wechselwirkungen zwischen benachbarten Beschichtungsatomen stärker als zwischen Schicht- und Substratatomen im Allgemeinen erfüllt, so entstehen dreidimensionale Inseln, d. h. mehrlagige Anhäufungen adsorbierter Atome im sogenannten inselförmigen Schicht- oder Vollmer-Weber-Wachstum [16]. Das „Lage+Insel“-Wachstum bzw. Stransky-Krastanov-Wachstum stellt eine Mischung der ersteren dar. Nach der Ausbildung einer oder einiger weniger vollständiger Monolagen kommt es stets zum inselförmigen Wachstum. Als Ursache dafür sind beispielsweise Gitterverzerrungen zwischen Substrat- und Beschichtungsmaterial möglich. Haben Schicht- und Substratmateri-

al unterschiedliche Gitterkonstanten, so passt sich die entstehende Schichtstruktur zunächst dem Substratgitter an, wobei elastische Energie aufgebracht werden muss. Mit zunehmender Schichtdicke werden in das Gitter Versetzungen eingebaut und die zur Gitteranpassung notwendige elastische Energie verringert sich.

Mit steigender Keimdichte und Keimgröße spielen Koaleszenzprozesse für das Schichtwachstum eine immer bedeutendere Rolle. Die verschiedenen möglichen Mechanismen für das Zusammenwachsen der Keime sind in Abbildung 4 dargestellt und lassen sich wie folgt beschreiben[15, 17]:

- a) Ostwald-Reifung: Aufgrund des größeren Dampfdrucks über Teilchen mit kleinem Radius r wächst ein größerer Keim auf Kosten eines kleineren Keimes. Der unterschiedliche Dampfdruck p bei Keimen mit verschiedener Größe folgt aus thermodynamischen Überlegungen und folgt der Kelvingleichung[M4]:

$$p = p_0 \cdot \exp\left(\frac{2 \cdot \gamma_0 \cdot V}{r \cdot R \cdot T}\right)$$

mit p_0 : Dampfdruck über großen Teilchen ($r \rightarrow \infty$), R : allgemeine Gaskonstante, T : absolute Temperatur, V : Teilchenvolumen und γ_0 : Oberflächenenergie.

- b) Koaleszenz durch Inselmobilität: Stoßen zwei Keime aufeinander, so verschmelzen diese zu einem größeren Keim. Die Beweglichkeit der Keime nimmt mit der Größe ab. Größere Keime wachsen auf Kosten kleinerer.

- c) Koaleszenz durch direkte Anlagerung: Verbindung von Schichtatomen aus der Gasphase mit diffundierenden adsorbierten Atomen führt zum Inselwachstum als bedeutendster Mechanismus.

Die Schichtmorphologie wird im Wesentlichen durch den Schmelzpunkt des Beschichtungsmaterials und die Substrattemperatur während des Beschichtungsvorgangs und somit durch die Oberflächenbeweglichkeit der adsorbierten Atome beeinflusst, wie es das Modell von J. A. Thornton beschreibt [18].

Die Ausbildung der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht und damit von Eigenschaften, wie der Schichthafung, ist ebenfalls von den Prozessbedingungen und der Beschaffenheit des Substrat- und Schichtmaterials abhängig. Die unterschiedlichen Grenzschichttypen sind in Abbildung 5 dargestellt und lassen sich wie folgt klassifizieren [14]:

- a) Mechanische Verzahnung: Rauhe Substratoberflächen führen zu einer mechanischen Verzahnung zwischen

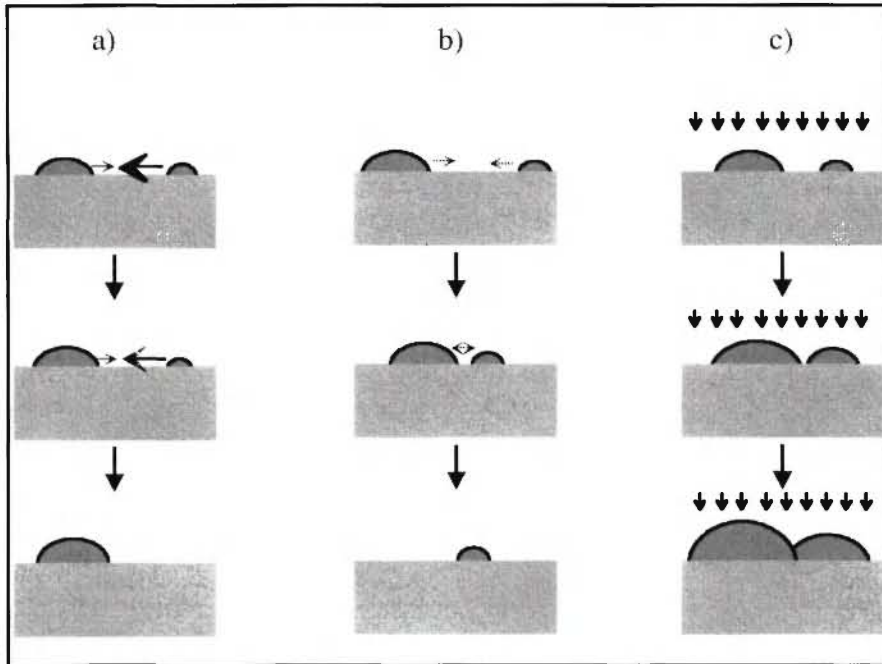


Abb. 4: Koaleszenzmechanismen beim Keimwachstum; a) Ostwald-Reifung; b) Koaleszenz durch Inselmobilität; c) Koaleszenz durch direkte Teilchenanlagerung [0]

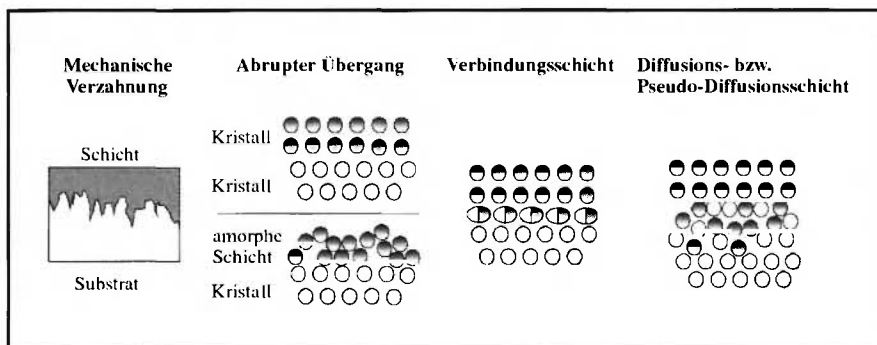


Abb. 5: Unterschiedliche Grenzschichten zwischen Oberflächen- (dunkle Flächen) und Substratwerkstoff (helle Flächen)

Schichtmaterial und Substrat. Die Dicke der Grenzschicht wird dabei von der Rauigkeit des Substrats bestimmt. Die Schichthaftung ist von den mechanischen Eigenschaften der verwendeten Materialien abhängig.

b) Abrupter Übergang: Ist die Oberflächendiffusion und das Bestreben der adsorbierten Atome mit den Substrat-Atomen chemische Bindungen einzugehen nur schwach ausgeprägt, so bildet sich ein sehr scharfer Übergang zwischen dem Substrat- und Beschichtungsmaterial mit einer nm-Dicke aus. Schwache van-der-Waals- und elektrostatische Wechselwirkungen bewirken die Schichthaftung.

c) Verbindungsschicht: Bei der Verbindungsschicht gehen Schicht- und Substrat-Atome in hohem Grade chemische Bindungen ein und bilden eine mehrere Gitterkonstanten dicke Zwischenschicht. Die Haftung wird durch die Zahl der chemischen Bindungen und deren Bindungsenergie bestimmt.

d) Diffusionsschicht: Aufgrund von Interdiffusionsprozessen, bei denen einzelne Schicht- und Substrat-Atome ihre Positionen wechseln, kommt es an der Grenzschicht zu einer Durchmischung und damit zu einem graduellen Übergang von Schicht- und Substratmaterial. Der Grad der Durchmischung ist von der Löslichkeit von Schicht- und Substratmaterial ineinander abhängig, die wiederum Funktion der Substrattemperatur während des Beschichtungsprozesses ist.

e) Pseudo-Diffusionsschicht: Durch Ionenimplantation lässt sich ebenfalls eine Durchmischung von Schicht- und Substrat-Atomen an der Grenzschicht erreichen. Dieser Grenzschichttyp besitzt einen energetisch metastabilen Zustand und wird daher auch als Pseudo-Diffusionsschicht bezeichnet.

Prozessparameter zur Aufbringung des Oberflächenwerkstoffs

Die Titan- und Titanoxidbeschichtungen wurden mit Hilfe der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD: Physical Vapour Deposition) hergestellt. Dazu stand eine Anlage der Firma Balzers (PLS 570), Liechtenstein, mit u. a. einer HF-Magnetronsputterquelle zur Verfügung [19]. Der Hintergrunddruck im Rezipienten betrug weniger als 1×10^{-6} mbar. Die Substrate wurden zunächst konventionell und hierauf in der Anlage in einem HF-Argonplasma bei 6×10^{-3} mbar 40 min gereinigt. Im HF-Plasma stellt sich wegen der unterschiedlichen Ladungsträgerbeweglichkeiten von Elektronen und ionisierten Gasatomen eine „Bias“-Spannung von zirka -400 V zwischen Substrat und Rezipientenwand ein. Als Substratwerkstoffe dienten Ti-

tanbleche und Quarzflachgläser.

Die Substrate wurden mit Titan modifiziert; als Prozessgas diente Argon bei einem Arbeitsdruck von 7×10^{-3} mbar und einer effektiven Leistung von 350 W. Die „Bias“-Spannung während der Modifikation betrug zirka -220 V. Die Prozesszeit variierte zwischen 15 min und 7 h, wobei die Proben rotierend mit 6 Umdrehungen pro Minute in einem Abstand von zirka 12 cm an dem Titantarget des Magnetrons vorbeigeführt wurden. Die Titanmodifikationen wurden durch unterschiedlich lange thermische Oxidation in unterschiedlichen Schichtdicken oxidiert.

Die Titanoxidschichten auf Titanblech bzw. Quarzglas wurden im reinem HF-Sauerstoffplasma durch reaktives Sputtern abgeschieden. Der Arbeitsdruck betrug 9×10^{-3} mbar und die eingekoppelte Leistung 1000 W (100 sccm Sauerstoff; zirka 20 W reflektierte Leistung; DC-Bias: zirka 200 V). Die Substrate befanden sich fest vor der Sputterquelle und die Beschichtungszeit variierte zwischen 1 und 7 h. Als Substrate dienten Titanbleche, die in einer Mischung aus Wasser, Flusssäure und Wasserstoffperoxid gebeizt und hiernach gründlich in deionisiertem Reinstwasser gespült wurden.

Die Korrelation physikalischer Werkstoffeigenschaften mit Reaktionen des Biosystems erfordert Untersuchungen zur elektronischen Struktur von Titandioxid als Volumenwerkstoff und als Oberflächenmodifikation. Titan(IV)oxid ist ionisch und gilt aufgrund seines hohen Bandabstandes als Isolator. Der Bandabstand des Volumenwerkstoffs wurde durch Transmissionsmessungen im UV/Vis-Spektralbereich bestimmt. Vergleichend wurden untersucht: Durchoxidierte Titanproben, Titanoxideinkristalle, thermisch oxidierte Titanschichten auf Quarzglas und reaktiv PVD-beschichtete Quarzflachgläser. Mit Hilfe optischer Transmissionsmessungen lässt sich wegen der verhältnismäßig geringen Zahl an Oberflächenzuständen gegenüber dem Volumen immer nur eine Aussage über den Volumenbandabstand treffen. Eine weitere Möglichkeit zur Messung von Bandabständen und damit für den experimentellen Nachweis des bei Titanoxid zur Oberfläche hin verringerten Bandabstands bietet die temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessung in einem Kryostaten. Mit dem Vakuumsystem wird im Rezipienten ein Hintergrunddruck von 5×10^{-6} mbar erreicht. Der Refrigerator-Kryostat ROK 10-300 der Firma Leybold, Köln, ermöglicht das Abkühlen der Probe auf minimal 12 K. Mit Hilfe einer zusätzlichen elektrischen Heizung lässt sich die Probe auf 340 K erwärmen. Die Temperaturregelung und Kontrolle erfolgen über das Tieftemperatur-Regelgerät LTC 60 der Firma Leybold, wobei als Temperatursensor eine Si-Diode (Typ D) eingesetzt wird. Als Spannungsquelle und Strommessgerät dient das SMU-Gerät Keithley 236 (SMU: Source Measure Unit), das Spannungen von bis zu ± 100 V zulässt und mit dem sich Ströme bis in den Pikoamperebereich messen lassen. Die Kontrolle des Messverlaufs sowie die Messwertaufnahme und -auswertung erfolgten rechnergestützt. Als Proben dienten Titanoxidschichten auf Quarzglas. Die Kontaktierung erfolgte mit konzentrischen Kreiskontakten (Außenradius I1: 8,75 mm; Innenradius I2: 7,75 mm). Dazu wurden die Proben unmittelbar nach dem Beschichtungsprozess mit einem Metallring maskiert und mit einer etwa 400 nm dicken Goldschicht versehen. Der Wärmekontakt zum Kühlfinger im Rezipienten erfolgte mit Wärmeleitpaste. Nach Evakuierung wurden die Proben zunächst abgekühlt. Die Leitfähigkeitsmessung erfolgte beim Aufwärmen zwischen 200 und 340 K, wobei ab etwa 270 K aktiv elektrisch geheizt wurde. Der Temperaturanstieg betrug maximal 4 K/min. Während der Messung wurde der äußere Kontakt auf Masse, der innere üblicherweise auf einer Spannung von 100 V gelegt. Der mit dem Keithley 236 gemessene Strom variierte zwischen 10^{-12} und 10^{-6} A.

Photoemissionsspektroskopische Untersuchungen erfolgten mit Röntgenanregung (XPS: X-Ray Photoemission Spectroscopy) bzw. durch Anregung mit ultraviolettem Licht (UPS: Ultra violet Photoemission Spectroscopy). Das Vakuumsystem an der UHV-Anlage (Ultrahochvakuum) gewährleistet einen Hintergrunddruck von $< 10^{-9}$ mbar. Zur Probenpräparation enthält es eine Argon-„Sputterkanone“ mit einer Beschleunigungsspannung von bis zu 5 kV sowie eine Strahlungsheizung, die Temperaturen an der Probe von bis zu 900 K ermöglicht. Sauerstoff kann über ein Feindosierventil eingeleitet werden. Zu den XPS-/XAES- und UPS-Untersuchungen wurden kaltgewalzte Titanbleche eingesetzt. Vor dem Einbringen in die UHV-Anla-

ge wurden die Proben in einer Vakuumapparatur 20 h bei 800 °C wärmebehandelt (Hintergrunddruck: 2×10^{-6} mbar; dreimal Ar-gespült). Im Titansubstrat wurden dabei durch Rekristallisation und Kornvergrößerung Korngrößen mit einem Durchmesser von bis zu 500 μm erreicht. Dadurch wird der Einfluss des Kornwachstums im Titan während der später erfolgenden Oxidation in der UHV-Anlage bei Temperaturen von bis zu 600 K kleingehalten. Durch eine chemisch-mechanisch Politur wurden anschließend spiegelnde Oberflächen erzeugt. Abschließend wurden die Proben mit Reinstwasser im Ultraschallbad gereinigt.

In der UHV-Anlage wurden die Proben vor den Oxidationschritten jeweils 1 Stunde durch Argonsputtern (4 kV, 10 μA) gereinigt und anschließend 5 min bei etwa 600 K geheizt. Die Oxidation erfolgte durch sukzessive Sauerstoffzufuhr bei voreingestellter Temperatur (300 bis 600 K). Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Als Anregungsquellen dient eine Röntgenröhre mit Al/Mg-Twinanode mit den entsprechenden Anregungsenergien $E_{\text{Al K}\alpha} = 1486,6$ eV und $E_{\text{Mg K}\alpha} = 1253,6$ eV für die XPS- und XAES-Untersuchungen und eine Helium-Gasentladungslampe mit den Spektrallinien He I mit $E_{\text{He I}} = 21,22$ eV (Satelliten bei: 23,09 eV, 23,75 eV und 24,05 eV) und He II mit $E_{\text{He II}} = 40,82$ eV für die UPS-Untersuchungen. Dabei lassen sich die entsprechenden He-Linien über den Druck einstellen (He I: 1 Torr bzw. He II: 0,1 Torr in der differenziell gepumpten Lampe). Mit dem Kugelsektoranalysator wurden senkrecht aus der Probenoberfläche austretende Photoelektronen detektiert. Bei den XPS- und XAES-Messungen wurden eine Passenergie von 20 eV eingestellt und jeweils 20 Scans aufsummiert. Bei den UPS-Untersuchungen wurden 5 Scans aufsummiert. Außerdem wurde bei den UPS-Messungen an der Probe eine Bias-Spannung von -9 V angelegt, so dass der große Anteil an Sekundärelektronen, der normalerweise in der Nähe von 0 eV kinetischer Energie beobachtet wird, keinen Beitrag zum Spektrum lieferte.

Ergebnisse und Diskussion

Die UV/Vis-Spektren einer thermisch oxidierten Titanprobe mit einer Dicke von etwa 450 μm sowie eines TiO_2 -Einkristalls (Rutil) mit „random“-Orientierung sind in Abbildung 6

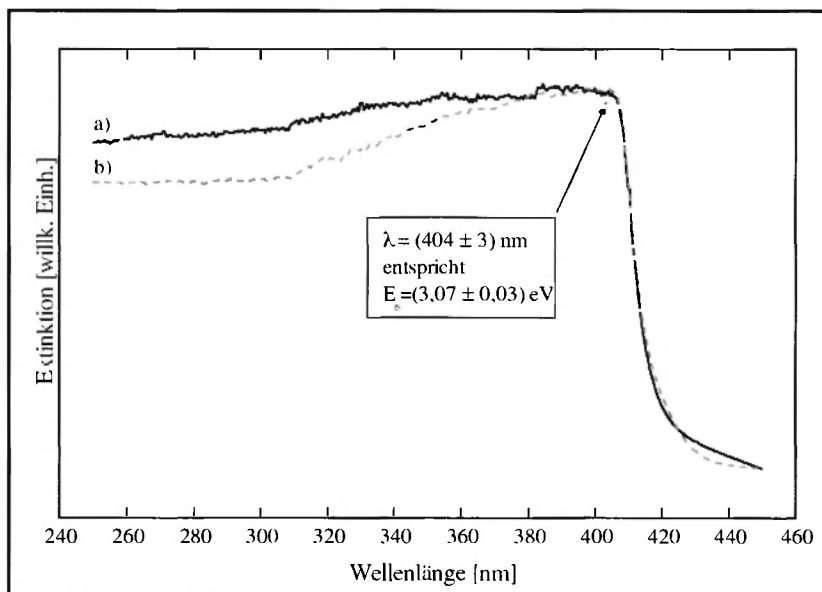


Abb. 6: UV/Vis-Spektren in Transmission: a) vollständig oxidierte Titanprobe (Dicke: ca. 450 μm ; 1200°C, 480 min an Luft[0]); b) TiO_2 -Einkristall (Orientierung: random)

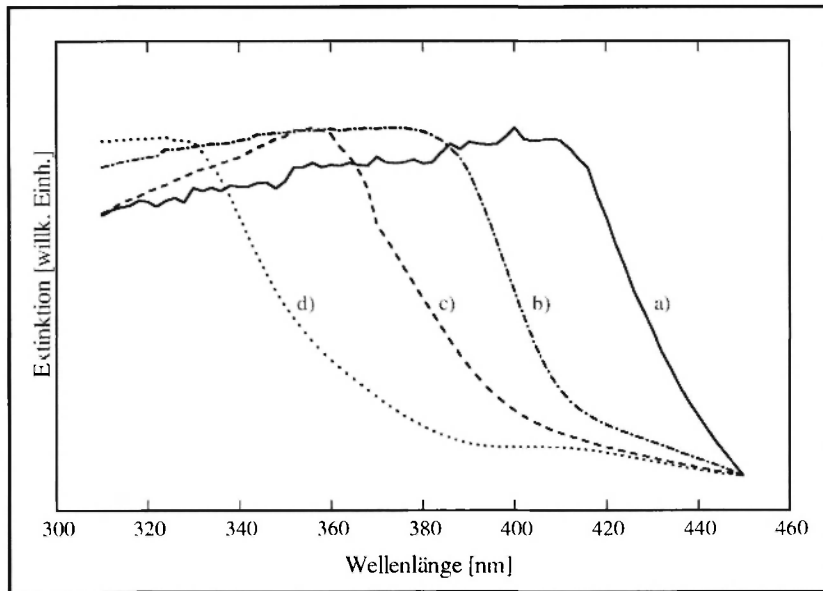


Abb. 7: Normierte UV/Vis-Spektren von TiO₂-Proben unterschiedlicher Schichtdicke: a) Titanfolie oxidiert, ca. 25,0 µm dick; oxidierte Ti-Magnetronschichten, b) 2,0 µm dick, c) ca. 1,2 µm dick; d) ca. 0,3 µm dick [0]

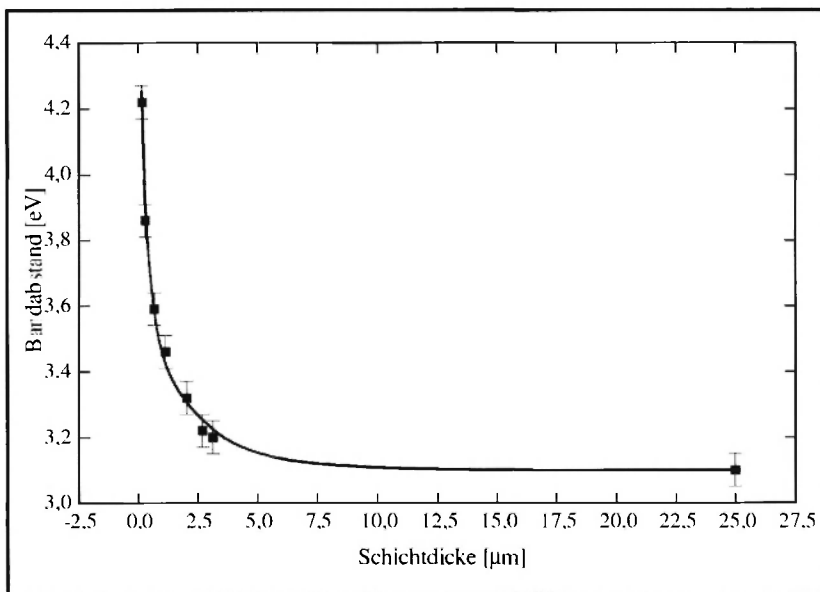


Abb. 8: Variation des optischen Bandabstandes von TiO₂-Schichten mit der Schichtdicke

für Raumtemperatur dargestellt. Das in Extinktion gemessene Signal wurde jeweils bei 450 nm auf Null kalibriert und das über die Wellenlänge aufgetragene Spektrum normiert. Die Absorptionskante bei 404 nm, die sich mit einem Fehler von ± 3 nm bestimmen lässt, führt nach Umrechnung zu einem optischen Bandabstand von $3,07 \pm 0,03$ eV. Der Wert befindet sich in guter Übereinstimmung zur Literatur [20]. Die Untersuchungen zur Schichtdicken-Abhängigkeit des Bandabstandes erfolgten an Titanschichten, die mit Hilfe eines Magnetrons auf Quarzglasflachsubstraten aufgebracht waren und hiernach unterschiedlich dick thermisch oxidiert wurden. Abbildung 7 zeigt UV/Vis-Spektren von Oxidschichten mit unterschiedlicher Schichtdicke. Die in Extinktion gemessenen Signale wurden wiederum jeweils bei 450 nm auf null kalibriert und die Spektren normiert. Es zeigt sich eine Verschiebung der Absorptionskante mit abneh-

mender Schichtdicke zu kleineren Wellenlängen. Die aus der Absorptionskante berechneten Bandabstände zeigt Abbildung 8.

Der für das Volumen ermittelte Bandabstand von zirka 3,1 eV wird hiernach erst für Schichtdicken größer als 10 µm erreicht. Mit kleiner werdender Schichtdicke wächst der Bandabstand nahezu exponentiell an. Das gleiche Verhalten zeigen TiO₂-Schichten, die mit dem PVD-Verfahren durch reaktives Sputtern hergestellt wurden.

Die Ursache für die mit abnehmender Schichtdicke beobachtete Zunahme des optischen Bandabstands ließ sich bisher nicht schlüssig erklären. Mögliche Ursachen sind interne Schichtspannungen. So wird bei der thermischen Oxidation der Titanschicht unter Annahme einer gleichmäßigen Ausdehnung in alle Raumrichtungen – also bei der Entstehung einer vollkommen unverspannten Oxidschicht – eine Schichtdickenzunahme von etwa 21 % erwartet. Dehnt sich die Schicht dagegen nur in Richtung der Schichtnormalen aus, so beträgt diese Zunahme theoretisch etwa 77 %. Dies entspricht dem Extremfall einer lateralen Verspannung. Die experimentellen Daten zeigen jedoch eine Zuwachsrate von durchschnittlich 57 %.

Aus Berechnungen des Bandabstands von Rutil folgt ein Volumenbandabstand von 3,1 eV und ein zur Oberfläche abfallender Bandabstand von 1,9 eV bei einer reinen Oberfläche bzw. ein Oberflächenbandabstand von 1,6 eV bei einer hydroxilierten Titanoxidoberfläche [21, 22]. Andere Berechnungen führen zu einem Bandabstand an der Oberfläche von 1,78 eV und einem Bandabstand des Volumens von 3,25 eV [23]. Die Abnahme des Bandabstands an der Oberfläche wird auf die Verkleinerung des Madelung-Feldes als Folge der niedrigeren Koordinationszahl der Oberflächenatome zurückgeführt. Bei einer hydroxilierten Oberfläche kommt es zusätzlich zu einer Besetzung der bindenden und antibindenden OH-Zustände. Für TiO₂ liegen diese Zustände direkt oberhalb der Valenzbandkante, so dass der Bandabstand der hydroxilierten Titanoxidoberfläche insgesamt um 1,5 eV verringert wird.

Um für Schichten aus Titandioxid den Oberflächenbandabstand aus der temperaturabhängigen Leitfähigkeit zu bestimmen, müssen zusätzliche Annahmen gemacht werden. Mit den zur Verfügung stehenden Messmethoden war es nicht möglich, die Ladungsträgermobilität in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen. Deshalb wurde hier für den relativ kleinen Temperaturbereich zwischen 200 K und 340 K von einem konstanten Wert der Ladungsträgermobilität ausgegangen. Darüber hinaus wird intrinsische Leitfähigkeit vorausgesetzt. Mit den Annahmen ergibt sich der Zusammenhang:

$$\sigma(T) \propto n(T) \propto \exp(-E_g / 2kT)$$

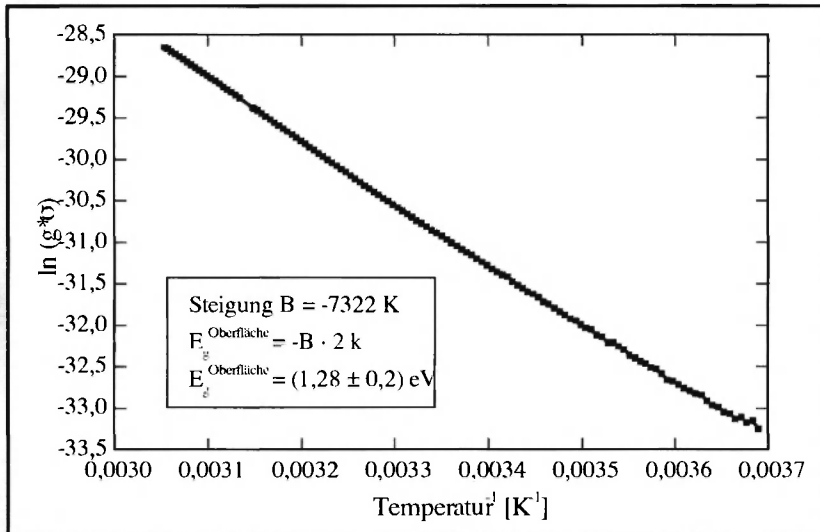


Abb. 9: Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessung an thermisch oxidierten Titanschicht auf Quarzglas (Schichtdicke ca. 2 µm; 150 min bei 800°C an Luft[0]; g: Geometriefaktor)

Bei tatsächlich stark verringertem Bandabstand an der Oberfläche wird wegen der zugehörigen erhöhten Leitfähigkeit der zum Messergebnis beitragende Strom vorwiegend in den oberflächennahen Bereichen fließen. Damit lässt sich aus den temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen der Bandabstand an der Oberfläche auswerten.

In Abbildung 9 ist das Ergebnis einer Messung exemplarisch dargestellt. Dabei wurde der Logarithmus der Leitfähigkeit über die reziproke Temperatur T aufgetragen. Der Bandabstand der Oberfläche $E_{g \text{ Oberfläche}}$ lässt sich dann aus der Steigung B berechnen. Durch den allgemeinen Geometriefaktor g werden experimentelle Gegebenheiten bei der Berechnung der Leitfähigkeit σ aus angelegter Spannung U und dem gemessenen Strom I berücksichtigt ($\sigma = 1/g I/U$).

Die lineare Abhängigkeit bestätigt die Annahmen der konstanten Ladungsträgermobilität im vermessenen Temperaturbereich und die intrinsische Leitfähigkeit. Aus der Stei-

gung ergibt sich ein Oberflächenbandabstand von $(1,28 \pm 0,20)$ eV. Bei Messungen an thermisch oxidierten Titanschichten mit unterschiedlichen Schichtdicken zwischen 300 nm und 2 µm streuen die Ergebnisse zwischen 1,2 und 1,4 eV, ohne jedoch mit der jeweiligen Schichtdicke zu korrelieren. Bei Titanoxidschichten, die mit dem PVD-Verfahren hergestellt wurden, liegen die Messergebnisse - ebenfalls unabhängig von der Schichtdicke - zwischen 1,3 und 1,5 eV.

Da die Messungen bei einem Druck von 5×10^{-6} mbar durchgeführt wurden, ist davon auszugehen, dass die Titanoxidoberflächen durch das Wasser im Restgas des Rezipienten hydroxiliert werden. Die hier aufgeführten Ergebnisse stellen einen experimentellen Hinweis für die Richtigkeit der beschriebenen Verringerung des Bandabstands von hydroxilierten Titanoxidoberflächen um mindestens 1,5 eV gegenüber dem Volumen dar.

Die zur Beschreibung der elektronischen Struktur des Titandioxids noch fehlende Austrittsarbeit der Ladungsträger lässt sich mit Hilfe der UPS-Spektren bestimmen. Dazu wird aus dem UPS-Spektrum der Abbildung 10 die Energie der beginnenden Sekundärelektronen-Emission $E_{b \text{ „cut-off“}}$ abgelesen. Die Austrittsarbeit W_A berechnet sich dann mit Hilfe der Energie der verwendeten He(I)-Linie $E_{HeI} = 21,22$ eV nach der Gleichung:

$$W_A = E_{HeI} - E_{b \text{ „cut-off“}}$$

Die bedeckungsabhängige Austrittsarbeit einer polykristallinen Titanoberfläche ist in Abbildung 11 bei 410 K dargestellt. Die Argon-gesputterte Titanoberfläche besitzt eine Austrittsarbeit von $(4,25 \pm 0,10)$ eV, Literaturwert 4,33 eV [24]. Nach vollständiger Oxidation der Oberfläche geht die Austrittsarbeit in einen konstanten Wert von $(5,25 \pm 0,10)$ eV, für die polykristalline TiO_2 -Oberfläche über. Die Änderungen der Austrittsarbeit bei der Oxidation von Titan beträgt $\Delta W_A = (1,0 \pm 0,1)$ eV, Literaturwert $\Delta W_A = (1,1 \pm 0,1)$ eV.

Für den Titan-Titanoxid-Übergang ergibt sich aus den experimentellen Ergebnissen das in Abbildung 12 dargestellte Bändermodellschema für den Titan/Titandioxid-Übergang bis zur hydroxilierten Oberfläche. Aussagen über die geometrische Dicke der einzelnen Bereiche und die Bandverbiegungen an den Übergängen, insbesondere von der Oxidoberfläche zum Vakuum bzw. Körperelektrolyten, bleiben weiteren gegenwärtig im DFG-Schwerpunktprogramm 1100: Grenzfläche zwischen Werkstoff und Biosystem überlassen.

Der Volumenbandabstand der Rutilschichten beträgt 3,1 eV. Das Valenzband wird im Wesentlichen durch Sauerstoff-2p-Zustände gebildet und besitzt eine Breite von etwa 5 eV. Das Leitungsband besteht hauptsächlich aus Titan 3d-Zuständen. An der hydroxilierten Oberfläche führen die geringere Koordinationszahl der Oberflächenatome sowie die Existenz von OH--Zuständen zu einer Verringe-

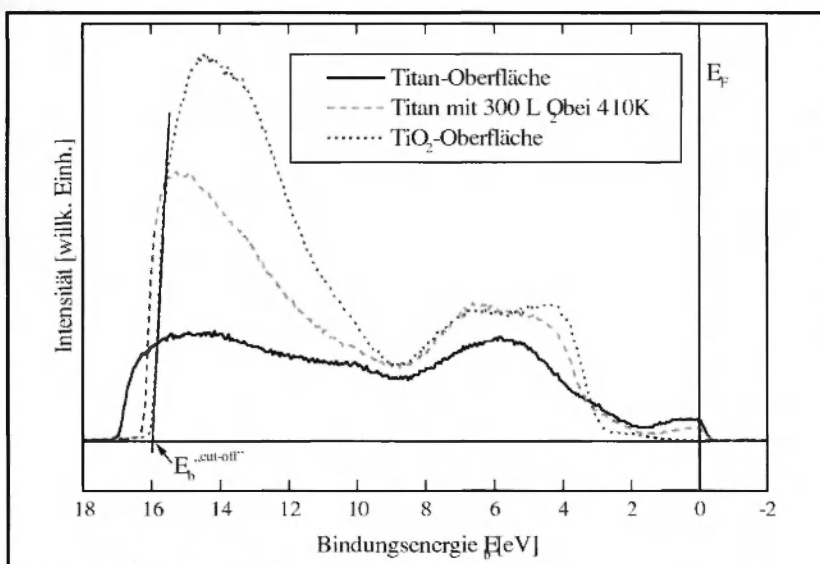


Abb. 10: UPS-Spektren zur Bestimmung der Austrittsarbeit von Titanproben nach unterschiedlicher Sauerstoffexposition

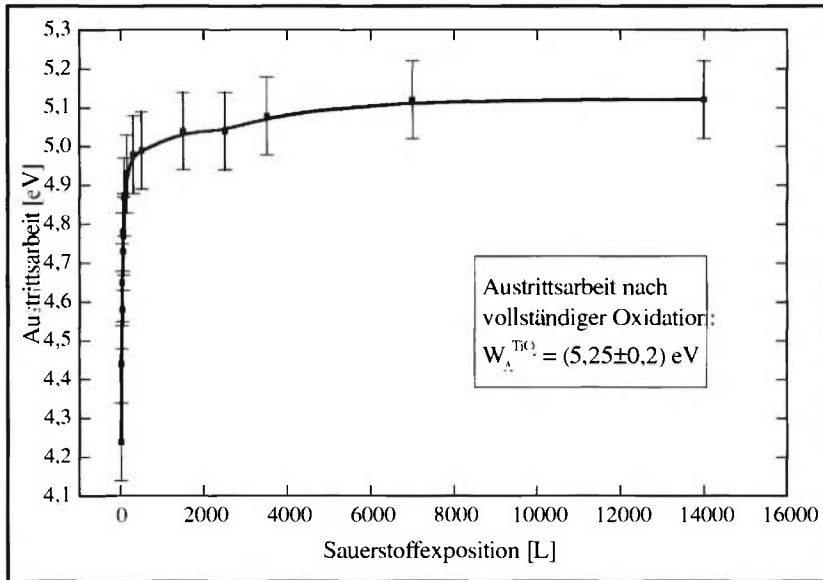


Abb.11: Austrittsarbeit von Titan, rein, und in Abhängigkeit von der Aufoxidation, bestimmt aus UPS-Messungen (He I) bei $T = 410 \text{ K}$ [0]

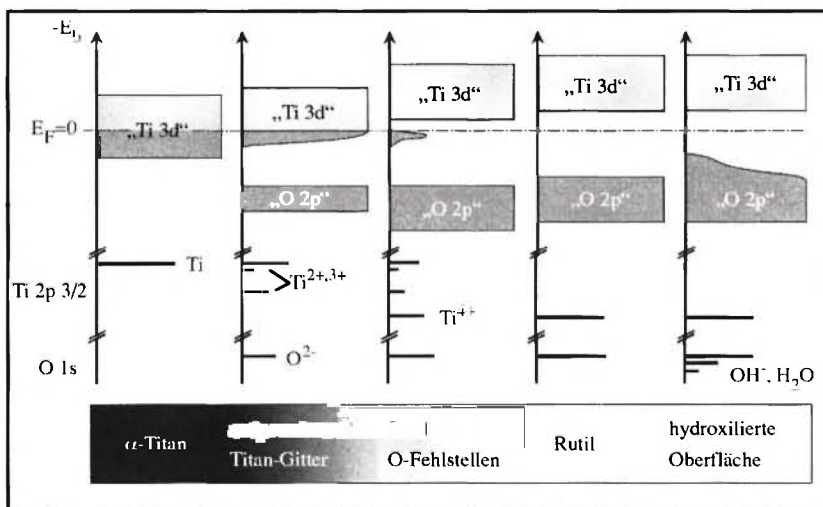


Abb.12: Schematische Darstellung des Bändermodell-Schema des Titan/Titandioxid-Übergangs

rung des Volumenbandabstandes um etwa 1,5 eV. Dabei wird die Bandlücke durch die Oberflächenzustände von Seiten des Valenzbands aufgefüllt. Das Fermi-Niveau liegt in der Oxidschicht etwa 0,3 eV unterhalb der unteren Leitungsbandkante. Die Austrittsarbeit wächst bei der thermischen Oxidation von 4,25 eV bei der reinen Titanoberfläche auf etwa 5,25 eV nach vollständiger Oxidation.

Durch die thermische Nachbehandlung von Titanoxidproben im Vakuum entsteht an der Oberfläche ein Defektniveau, das sich etwa 0,6 eV unterhalb des Fermi-Niveaus befindet und durch Sauerstofffehlstellen hervorgerufen wird. In der Literatur wird von der Entstehung eines Defektniveaus in der Bandlücke durch Ionen- oder Elektronenbeschuss sowie durch UV-Bestrahlung berichtet [25 bis 29]. Die im UHV erzeugten Oberflächendefekte lassen sich teilweise durch die Adsorption von O_2 oder H_2O wieder ausheilen. Tunnelspektroskopische Untersuchungen an Luft deuten ebenfalls auf die Existenz lokaler Defektzustände an der Oberfläche hin,

die ungefähr 0,2 eV unterhalb des Fermi-Niveaus liegen. Weiterhin ist davon auszugehen, dass am Titan-Titanoxid-Übergang durch die thermische Oxidation Sauerstofffehlstellen zu einem Defektniveau in der Bandlücke führen.

Abstract

Beside design, the implant success and the interactions to the host tissue depend on surface properties of the applied material. Titanium and titanium based alloys hint good biocompatibility, in particular, if surface finish is smooth and shearing strength are below a critical value to avoid destruction of the passivating oxide film. In a physical sense the biocompatibility of the oxide film can be interpreted in terms of inertness of the oxide and distinct electronic structure, [1, 2]. Titaniumdioxide is a semiconductor with a wide band gap; to predict electrochemical reactions with components of the biosystem the energy band gap and the density of electronic states within the band gap for material volume and surface has to be known as well as the Fermi level and the work function [3, 4, 5].

Goal of the contribution is the evaluation of the electronic and structural properties of polycrystalline titaniumoxide on titanium as functional material. In a first part the influence of semiconducting surfaces on electrochemical reactions is discussed. After that PVD, in particular the sputtering process is investigated as well as the forming mechanism of the film. It follows the evaluation of the electronic structure of titaniumoxide coatings, including the density of states, the work function, and the band gap widths of volume and surface.

Danksagung

Für die Möglichkeit, die UPS Messungen am Physikalischen Institut der Universität Würzburg durchführen zu dürfen und die zahlreichen Diskussionen zur physikalischen Interpretation der Ergebnisse danken wir Prof. Dr. E. Umbach. Für die finanzielle Förderung der

Arbeit gilt unserer Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG).

Literatur

- [1] Thull R., Handke K.-D., Karle E.J.: Tierexperimentelle Prüfung von Titan mit Oberflächenbeschichtungen aus $(\text{Ti},\text{Nb})\text{ON}$ und $(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}$
- [2] Schmidt M.: Chemische Reaktionen auf Titanoberflächen, in die Metallpaarung „Metasul“ in der Hüftendoprothetik, Hrsg. M. Schmidt, Verlag Hans Huber, Bern, Göttingen, (1995)
- [3] Thull R.: Semiconductive properties of passivated titanium and titanium based hard coatings on metals for implants – an experimental approach, Med. Prog. Technol., 16 (4) (1990), S. 225–234



**Prof. Dr.-Ing.
Roger Thull**

Korrespondenzanschrift:
Prof. Dr.-Ing. Roger Thull, Lehr-
stuhl für Experimentelle Zahn-
heilkunde,
Universität Würzburg,
Pleicherwall 2,
97070 Würzburg,
e-mail: rthezm@mail.uni-
wuerzburg.de

Akademischer Lebenslauf

1961-1967	Studium der Physik Technische Universität Berlin
1970	Promotion zu Dr.-Ing. Festkörperphysik Technische Universität Berlin
1977	Habilitation Implantatwerkstoffe Universität Erlangen-Nürnberg
ab 1989	Lehrstuhlinhaber für Experimentelle Zahnheilkunde Universität Würzburg Biomaterialien

[4] Shannon C., Thull R., von Recum A.: Types I and III collagen in the tissue capsules of titanium and stainless-steel implants, *J. Biomed. Mater. Res.*, 34 (3) (1997), S. 401-408

[5] Thull R.: Scientific aspects of raw materials in medicine, *Naturwissenschaften*, 81 (1994), S. 481-488

[6] Thull R., Trautner K., Karle E.J.: Model for immunologic testing of biomaterials, *Biomed. Tech. Berl.*, 37 (1992), S. 162-169

[7] Ibach H., Lüth H.: *Festkörperphysik*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1990)

[8] Sze S.M.: *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, (1981), S. 7-60

[9] Ashcroft N.W., Mermin N.D.: *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, Fort Worth, New York, (1976), S. 131-150

[10] Haken H., Wolf H.C.: *Atom- und Quantenphysik*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (1990), S. 329-349

[11] Ashcroft N.W., Mermin N.D.: *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, Fort Worth, New York, (1976), S. 191-211

[12] Purton J., Bullett D.W., Oliver P.M., Parker S.C.: Electronic structure and atomistic simulations of the ideal and defective surfaces of rutile, *Surf. Sci.*, 336 (1995), S. 166-180

[13] Chopra K.L.: *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill Book Company, New York, (1969)

[14] Lüth H.: *Surfaces and Interfaces of Solids*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1992)

[15] Reichelt K.: Keimbildung und Wachstum von Schichten, in *Dünne Schichten und Schichtsysteme*, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, (1986)

[16] Eckertova L.: *Physics of Thin Films*, Plenum Press, SNTL, Publishers of Technical Literature, New York, Prag, (1986)

[17] Stowell M.J.: *The Roles of Deposition Parameters During Thin Film Growth*, *Thin Films*, 1 (1968)

[18] Frey H., Kienel G.: *Dünnschichttechnologie*, VDI Verlag, Düsseldorf, (1987)

[19] Probst J.: *Physikalische Gasphasenabscheidung von (Oxi-)nitridschichten auf Ti-Basis mit gesteuertem Sektorlichtbogen*, Dissertation an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg; Abteilung für Experimentelle Zahnmedizin; (1998)

[20] Kevan C.J.: *Phys. Rev. A*, 133 (1964), S. 1431

[21] Noguera C. et al.: Electronic structure of clean and hydroxylated oxide surfaces, *Surf. Sci.*, 287/288 (1993), S. 188-191

[22] Goniakowski J. et al.: Acido-basic properties of simple oxide surfaces: III. Systematics of H⁺ and OH⁻ adsorption, *Surf. Sci.*, 284 (1993), S. 315-327

[23] Kasowski R.V., Tait R.H.: *Phys. Rev. B*, 20 (1979), S. 5168

[24] *Taschenbuch der Physik*, Hrsg. H. Stöcker, Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt/Main, (1998)

[25] Göpel W. et al.: Surface defects of TiO₂ (110): A combined XPS, XAES and ELS study, *Surface Science*, 139 (1984), S. 333-346

[26] Li-Qiong Wang et al.: The adsorption of liquid and vapor water on TiO₂ (110) surfaces: the role of defects, *Surf. Sci.*, 344 (1995), S. 237-250

[27] Eriksen S., Egdell R.G.: Electronic Excitations at oxygen deficient TiO₂ (110) surfaces: a study by EELS, *Surf. Sci.*, (1987), S. 263-278

[28] Soriano L. et al.: Chemical changes induced by sputtering in TiO₂ and some selected titanates as observed by X-ray absorption spectroscopy, *Surf. Sci.*, 290 (1993), S. 427-435

[29] Shultz A.N. et al.: Comparative second harmonic generation and X-ray photo-electron spectroscopy studies of the UV creation and O₂ healing of Ti³⁺ defects on (110) rutile TiO₂ surfaces, *Surf. Sci.*, 339 (1995), S. 114-124