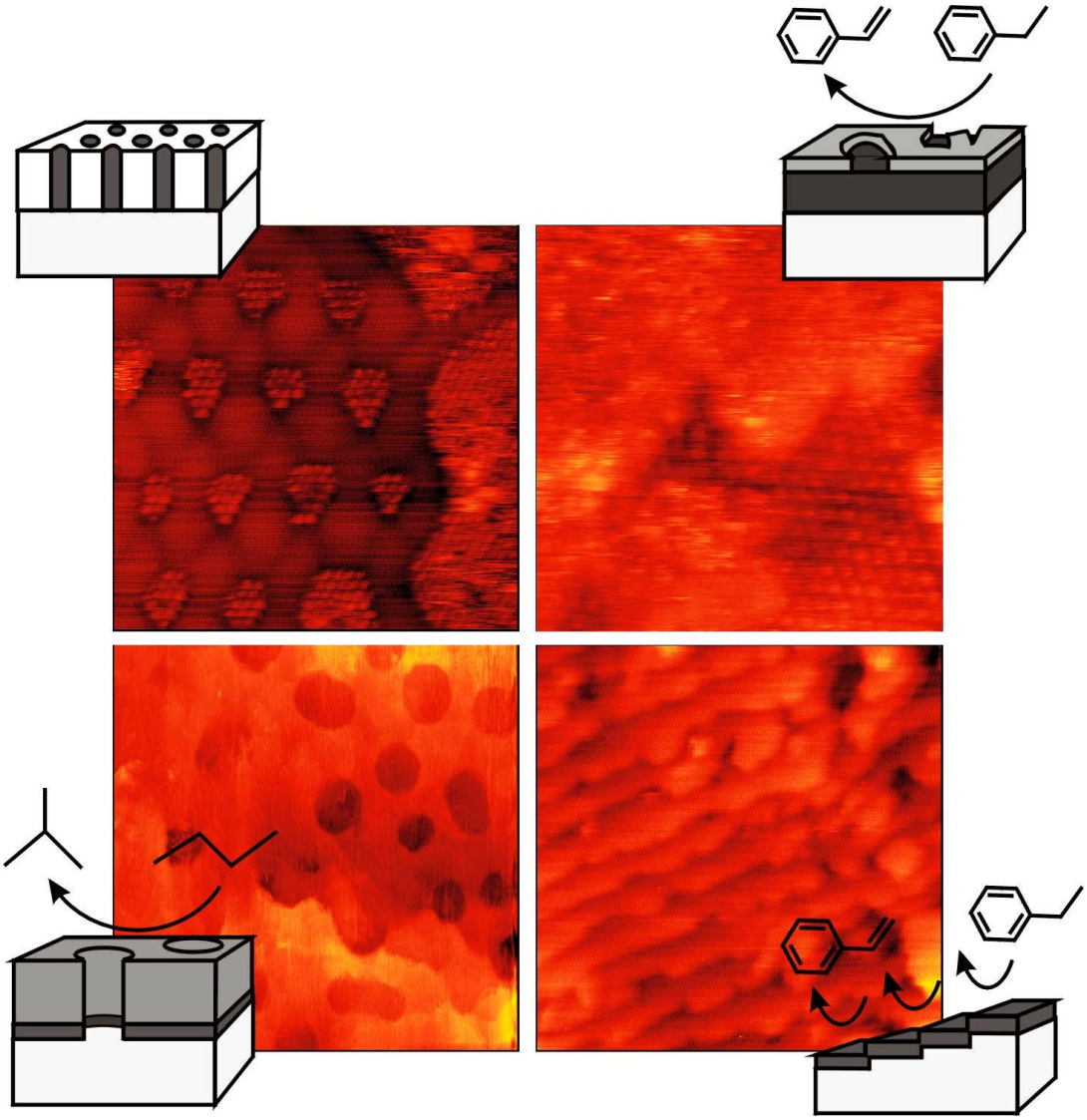
Guido Ketteler

Präparation und Charakterisierung von epitaktischen Oxidfilmen für modellkatalytische Untersuchungen



am Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie der Freien Universität Berlin eingereichte Dissertation zur Erlangung des Grades Doktor der Naturwissenschaften

Berlin, 2002

Gutachter:

Prof. Dr. R. Schlögl

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft

Abteilung Anorganische Chemie

Faradayweg 4-6, 14195 Berlin

Prof. Dr. K. Christmann

Freie Universität Berlin

Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie

Institut für Chemie – Physikalische und Theoretische Chemie

Takustr. 3, 14195 Berlin

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung: Chemische Prozesse an Oberflächen ...12

1.1 Allgemeine Einführung ...12

1.2 Oxid-Modellkatalysatoren für die Dehydrierung von Ethylbenzol ...15

2. Physikalische und kristallografische Grundlagen ...20

2.1 Strukturaufklärung in zwei Dimensionen ...20

2.2 Kristallstrukturen der Eisenoxide ...20

2.2.1 Thermodynamisch stabile binäre Eisenoxide *...20*

2.2.2 Thermodynamisch stabile ternäre Kaliumeisenoxide *...23*

2.3 Festkörperthermodynamik ...24

2.3.1 Grundlagen der Rechnungen mit EquiTherm *...24*

2.3.2 Das System Fe-O_2 *...25*

2.3.3 Das System Fe-H_2O *...27*

2.3.4 Das System K-Fe-O_2 *...30*

2.4 Kristallwachstum, Epitaxie und Selbstorganisationsphänomene ...32

2.4.1 Kristallwachstum und Epitaxie *...32*

2.4.2 Epitaxie von Metalloxiden *...39*

2.4.3 Selbstorganisationsphänomene bei Festkörpern *...41*

2.5 Physikalische Prinzipien von Oxidoberflächen: Autokompensation, Relaxationen und Rekonstruktionen ...44

2.6 Magnetismus und Struktur der Eisenoxide ...50

3. Methoden und Experimentelles ...54

3.1 Beugung niederenergetischer Elektronen ...54

3.2.1 Kristallografie in zwei Dimensionen *...54*

3.1.2 Kinematische LEED-Theorie *...57*

3.1.3 Dynamische LEED-Theorie *...58*

3.1.4 Die Tensor LEED-Näherung und Modifikationen des SATLEED Programm Codes *...61*

3.2 Rastertunnelmikroskopie (STM) ...65
3.2.1 Einleitung ...65
3.2.2 Theorie und Interpretation von STM-Bildern ...67
3.2.3 STM an Oxidoberflächen ...70
3.2.4 Ausblick: Potential von Rastersondentechniken ...71
3.3 Experimenteller Aufbau ...72
3.3.1 Das UHV-System ...72
3.3.2 Das LEED-System ...75
3.3.3 Präparation von epitaktischen Eisenoxidfilmen ...77

4. Experimentelle Ergebnisse ...79
4.1 Heteroepitaktische Eisenoxidfilme auf Ru(0001): Wachstum und Selbstorganisation ...79
4.1.1 Wechselwirkung von Sauerstoff mit Ru(0001) ...79
4.1.2 Wechselwirkung von Eisen mit Ru(0001) ...80
4.1.3 Identifikation der Eisenoxidphasen auf Ru(0001) mittels LEED ...83
4.1.4 Die Grenzflächenterminierung von Ru(0001) vs. Pt(111) ...85
4.1.5 Wachstum von Eisenoxiden auf Ru(0001) durch kumulative Abscheidungs- und Oxidationszyklen ...86
4.1.6 Wachstum von Eisenoxiden auf Ru(0001) durch einmalige Abscheidung und Oxidation ...90
4.1.7 Tempern von 2-4 ML dicken FeO(111)-Filmen ...92
4.1.8 Defektstrukturen von Submonolagen FeO(111)-Filmen ...94
4.1.9 Struktur von 1-3 ML dicken FeO(111)-Filmen ...96
4.1.10 Selbstorganisierte, periodische Fe_3O_4(111)-Nanostrukturen in 4 ML-dicken FeO(111)-Filmen ...98
4.1.11 Phasenumwandlung der Nanostrukturen zu Fe_3O_4(111) ...99
4.1.12 Diskussion: Heteroepitaktisches Wachstum von Eisenoxidfilmen auf Ru(0001) ...102
4.1.13 Spekulation über den Magnetismus der selbstorganisierten Fe_3O_4(111)-Nanostrukturen ...108

4.2 Strukturaufklärung von a-Fe_2O_3(0001)-Oberflächenphasen mit LEED ...111

4.2.1 Präparation von α-Fe_2O_3(0001) in verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken ...111

4.2.2 Suche nach der „*best fit*"-Struktur ...111

4.2.3 Oberflächenstruktur von α-Fe_2O_3(0001) in 1 mbar O_2 ...114

4.2.4 Oberflächenstruktur von α-Fe_2O_3(0001) in 10^{-5} mbar O_2 ...118

4.3 Kalium-promotierte Eisenoxid-Modellkatalysatorfilme für die Dehydrierung von Ethylbenzol ...128

4.3.1 Einleitung ...128

4.3.2 Präparation und Charakterisierung von Kalium-Eisen-Sauerstoff-Filmen ...130

4.3.3 Die 700 K-Phase: Strukturuntersuchungen an $KFeO_2$-Filmen ...134

4.3.4 Ein komplexer Modellkatalysator bei 870K ...137

4.3.5 Zusammenfassung ...139

4.4 Die kontrollierte Einführung von Defekten: Gestufte und polykristalline Eisenoxidfilme ...140

4.4.1 Heteroepitaktisches Wachstum von Eisenoxiden auf Pt(9 11 11) ...140

4.4.2 Polykristalline Eisenoxidfilme ...147

4.4.3 Zusammenfassung: Defektreiche Eisenoxidfilme ...152

5. Präparation von Zirkoniumoxid-Modellkatalysatorfilmen ...154

5.1 Einleitung ...154

5.2 Präparation einkristalliner ZrO_2(111)-Filme ...155

5.2.1 Ein neues Substratsystem für Metalloxid-Heteroepitaxie: FeO(111)/Ru(0001) ...155

5.2.2 Wachstum von einkristallinen ZrO_2(111)-Filmen auf FeO(111)-vorbedecktem Ru(0001) ...156

5.2.3 Diskussion ...160

5.2.4 Zusammenfassung ...162

6. Diskussion: Heteroepitaktische Oxidfilme für die Modellkatalyse ...163

6.1 Epitaktische Oxidfilme: Anorganische Festkörper mit ungewöhnlichen Eigenschaften ...163

6.1.1 Einleitung ...163

6.1.2 Prinzipien der Oberflächenstrukturchemie von Oxidfilmen ...164

6.1.3 Substrateinfluss bei der Metalloxid-Heteroepitaxie ...170

6.1.4 Zusammenfassung ...172

6.2 Strukturmerkmale und katalytische Funktion von Eisenoxidmodellkatalysatoren für die Dehydrierung von Ethylbenzol ...173

6.2.1 Einleitung ...173

6.2.2 Mögliche Struktur-Reaktivitätsbeziehungen der katalytischen Dehydrierung von Ethylbenzol mit unpromotierten Fe_2O_3 ...175

6.2.3 Mögliche Struktur-Reaktivitätsbeziehungen bei der katalytischen Dehydrierung von Ethylbenzol mit kaliumpromotierten Eisenoxiden ...184

6.2.4 Zusammenfassung: Die katalytische Dehydrierung von Ethylbenzol ...187

Literatur ...189

Danksagung ...199

Lebenslauf ...200

Publikationsliste ...201

Abkürzungsverzeichnis

AFM	engl. *atomic force microscopy*
CTR	engl. *crystal truncation rod*
DFT	engl. *density functional theory*
EB	Ethylbenzol
EXAFS	engl. *extended X-ray absorption fine structure*
GIXD	engl. *grazing incidence X-ray diffraction*
GMR	engl. *giant magnetoresistence*
HF	Hartree-Fock
HREELS	engl. *high resolution electron energy loss spectroscopy*
IR	engl. *infrared spectroscopy*
ISS	engl. *ion scattering spectroscopy*
LEED	engl. *low-energy electron diffraction*
MFM	engl. *magnetic force microscopy*
ML	Monolage
MSATLEED	engl. *multi-termination symmetrized automated tensor LEED*
NEXAFS	engl. *near-edge X-ray absorption fine structure*
PEEM	engl. *photoelectron emission spectroscopy*
PhD	engl. *phototelectron diffraction*
QMD	engl. *quantum magnetic disk*
RFA	engl. *retarding field analyzer*
SATLEED	engl. *symmetrized automated tensor LEED*
SP-STM	engl. *spin-polarized scanning tunneling microscopy*
SRT	engl. *spin reorientation*
St	Styrol
STM	engl. *scanning tunneling microscopy*
STS	engl. *scanning tunneling spectroscopy*
SXRD	engl. *surface X-ray diffraction*
TBC	engl. *thermal barrier coating*
TEM	engl. *transmission electron microscopy*
UHV	engl. *ultra-high vacuum*
UPS	engl. *ultra-violett photoelectron spectroscopy*
XPD	engl. *X-ray photoelectron diffraction*
XPS	engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*

Ergebnisse – Kurzfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Präparation und strukturelle Charakterisierung der Oberflächenregion von Modellkatalysatoren für die Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol mit unpromotierten und kaliumpromotierten Eisenoxidkatalysatoren. Dazu wurden einkristalline Eisenoxidfilme durch heteroepitaktisches Wachstum auf verschiedenen Metallsubstraten (Ru(0001), Pt(111), Pt(9 11 11)) präpariert. Durch Variation der Präparationsbedingungen (Temperatur, Gasphasendruck, Oxidationsdauer und Wahl des Substrates) konnten verschieden zusammengesetzte Eisenoxidphasen mit definierten Oberflächenstrukturen hergestellt und mit Rastertunnelmikroskopie (STM) und niederenergetischer Elektronenbeugung (LEED) strukturell charakterisiert werden. Die experimentellen Untersuchungen wurden durch thermodynamische Berechnungen ergänzt. Dies dient als Grundlage für Untersuchungen von Adsorptionseigenschaften und für katalytische Umsatzmessungen in einem Einkristallflussreaktor.

Zunächst wird das Wachstum von Eisenoxiden auf Ru(0001) detailliert dargestellt und mit dem Wachstum auf Pt(111) verglichen. Auf Ru(0001) lassen sich bis zu 4 Monolagen (ML) dicke FeO(111)-Filme präparieren, in denen sich selbstorganisiert periodisch angeordnete Fe_3O_4(111)-Nanodomänen bilden, die vielversprechende Kandidaten für Quantenmagnetspeichermedien (QMD) darstellen.

Die Präparation der verschiedenen Eisenoxidphasen gelingt in weitgehender Übereinstimmung mit den thermodynamisch vorhersagbaren Präparationsbedingungen. Die Oberflächenregion zeichnet sich jedoch in Abhängigkeit der Präparationsbedingungen durch eine Vielfalt an Strukturen aus, und kann sich im Bereich der „Drucklücke“ verändern. So ist α-Fe_2O_3(0001) bei hohen Sauerstoffpartialdrücken sauerstoffterminiert und wird beim Heizen in niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken mit hoher Wahrscheinlichkeit OH-terminiert.

Weiterhin konnten erstmalig atomare Details von kaliumpromotierten Eisenoxidmodellkatalysatoren bei Temperaturen der technischen Katalyse (870 K) beobachtet und mit Untersuchungen an technischen Katalysatorproben korreliert werden.

Durch Verwendung eines gestuften Pt-Substrats oder unter kinetischen Wachstumsbedingungen lassen sich Defekte in die wohldefinierten Filme einfügen (gestufte, polykristalline Filme).

Schließlich werden erste Ergebnisse zur Herstellung einkristalliner Zirkoniumoxid-Modellkatalysatorfilme für die Isomerisierung von n-Butan zu Isobutan auf einem FeO(111)-vorbedeckten Ru(0001)-Substrat dargestellt.

Am Ende der Arbeit werden die Bildung und Stabilisierung der verschiedenen Strukturen ausführlich hinsichtlich der kristallografischen und physikalischen Grundlagen diskutiert und die Anwendung auf die katalytischen Fragestellungen erörtert.

Results – abstract

In this work, we investigated the preparation and surface structural characterization of model catalysts for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over unpromoted and potassium promoted iron oxide catalysts. For this purpose, iron oxide films were grown heteroepitaxially on various substrates (Ru(0001), Pt(111), and Pt(9 11 11)). By variation of the preparation conditions (temperature, gas phase pressure, oxidation time and type of substrate), we were able to prepare different iron oxide phases with defined surface compositions. The surface structure of these is characterized by scanning tunneling microscopy (STM) and low-energy electron diffraction (LEED). The experimental work is accompanied by thermodynamic calculations. The results serve as a basis for the interpretation of adsorption measurements and the catalytic conversion measured in a single-crystal flow reactor.

First, the growth of iron oxides on Ru(0001) is presented in detail and compared to the growth behaviour on a Pt(111)-substrate. On Ru(0001), FeO(111) films with a thickness of up to 4 monolayers (ML) are stable, where spontaneous self-organisation of periodically arranged Fe_3O_4(111) nanodomains occurs which represent promising candidates for quantum magnetic disks (QMD).

In general, the preparation of the different iron oxide phases agrees well with the thermodynamically predicted preparation conditions. However, the surface region shows a diversity of phases depending on the preparation conditions, and specifically different surface structures might be formed across the pressure gap. For example, α-Fe_2O_3(0001) is oxygen-terminated after annealing in high oxygen pressures but becomes OH-terminated in lower oxygen pressures.

Furthermore, atomic details of potassium promoted iron oxide model catalyst films at the temperature of the technical dehydrogenation reaction (870 K) are presented. These results are correlated with investigations of technical catalysts.

By using a vicinal Pt-substrate or kinetic growth conditions, we were able to introduce defects into the iron oxide films (steps, polycrystalline phases).

Finally, first results are presented for the preparation of single-crystalline zirconia model catalyst films for the isomerization of n-butane to isobutene by using a FeO(111)-precovered Ru(0001) substrate.

This work concludes with a detailed discussion of the underlying crystallographic and physical principles of the formation and stabilization of the various structures. Implications for the catalytic reactions are discussed.

1. Einleitung: Chemische Prozesse an Oberflächen

1.1 Allgemeine Einführung

Als Oberfläche bezeichnet man die Grenzfläche eines kondensierten Materials zu einer anderen Phase. Mit der reduzierten Dimensionalität einer Oberfläche sind eine Reihe physikalische und chemische Eigenschaften verbunden, deren gezielte Ausnutzung für eine Vielzahl an technischen Anwendungen eine Rolle spielen. Da einem Festkörper an der Oberfläche die Bindungspartner in einer Richtung fehlen, tendiert dieser dazu, diesen ungesättigten Zustand zu vermeiden. Dies hat Auswirkungen auf die geometrische, elektronische und magnetische Struktur der Oberflächenregion, die als Antwort auf die niedrigere Koordination stark verändert sein kann (Relaxationen, Rekonstruktionen). Auch die chemische Reaktivität ist stark verändert, die Oberfläche neigt dazu, ungesättigte Bindungsstellen durch Adsorption von Molekülen oder Atomen aus der Gasphase abzusättigen. Dies ist einer der entscheidenden Reaktionsschritte in einer der wichtigsten technologischen Prozesse, der heterogenen Katalyse [1]. Jede chemische Veränderung eines Materials erfordert einen Materieaustausch, der irgendwann im Verlauf der chemischen Reaktion über die Oberfläche vermittelt werden muss. Ein wichtiges Feld der Oberflächenchemie, bei dem derartige Phasenumwandlungen eine Rolle spielen, sind beispielsweise Korrosionsprozesse [2,3]. Ein kontrovers diskutiertes Beispiel aus der Biochemie, bei dem spezifische Adsorptionswechselwirkungen eine Rolle gespielt haben könnten, ist die enantioselektive Adsorption von Aminosäuren an Mineraloberflächen (z.B. Pyrit, Calciumcarbonat) für den enantioselektiven Aufbau der lebenden Materie [4,5].

Eisenoxide sind weit eingesetzte Verbindungen mit zahlreichen Anwendungen in magnetischen Aufzeichnungsmedien, als Pigmente oder in der heterogenen Katalyse [6]. Alltägliche Beispiele, bei deren Herstellung Eisenoxide eine entscheidende Rolle spielen, sind in Abb. 1.1.1 gezeigt. Die älteste Verwendung ist der Einsatz als Farbstoff, z.B. in den ca. 15 000 Jahre alten Höhlenmalereien von Lascaux oder für den Außenanstrich von Häusern (Abb. 1.1.1c) [6]. Nach TiO_2 sind Eisenoxide die am zweitmeisten hergestellten Farbpigmente (11% der Weltproduktion 1989 [6]). Als Pigment wird vor allem α-Fe_2O_3 eingesetzt.

In magnetischen Aufzeichnungsmedien werden Informationen in kleinen magnetischen Domänen (meist nadelförmigen (acicularen) Partikeln) gespeichert. Verwendet werden vor allem die Spinell-Ferrite Fe_3O_4 und γ-Fe_2O_3 [6]. Der Magnetismus von Magnetit (Fe_3O_4) ist bereits seit ca. 500 n.Chr. bekannt. Als Pigment wird γ-Fe_2O_3 als Trägermaterial zur Datenspeicherung verwendet (Disketten, Tonbänder; mit $CoFe_2O_4$-Zusätzen auch für Videokassetten, Abb. 1.1.1b). Substituierte Spinell-Ferrite werden auch für Ablenkmagneten in Fernsehröhren, in Mikrowellengeräten, der Radartechnik oder Dynamos verwendet.

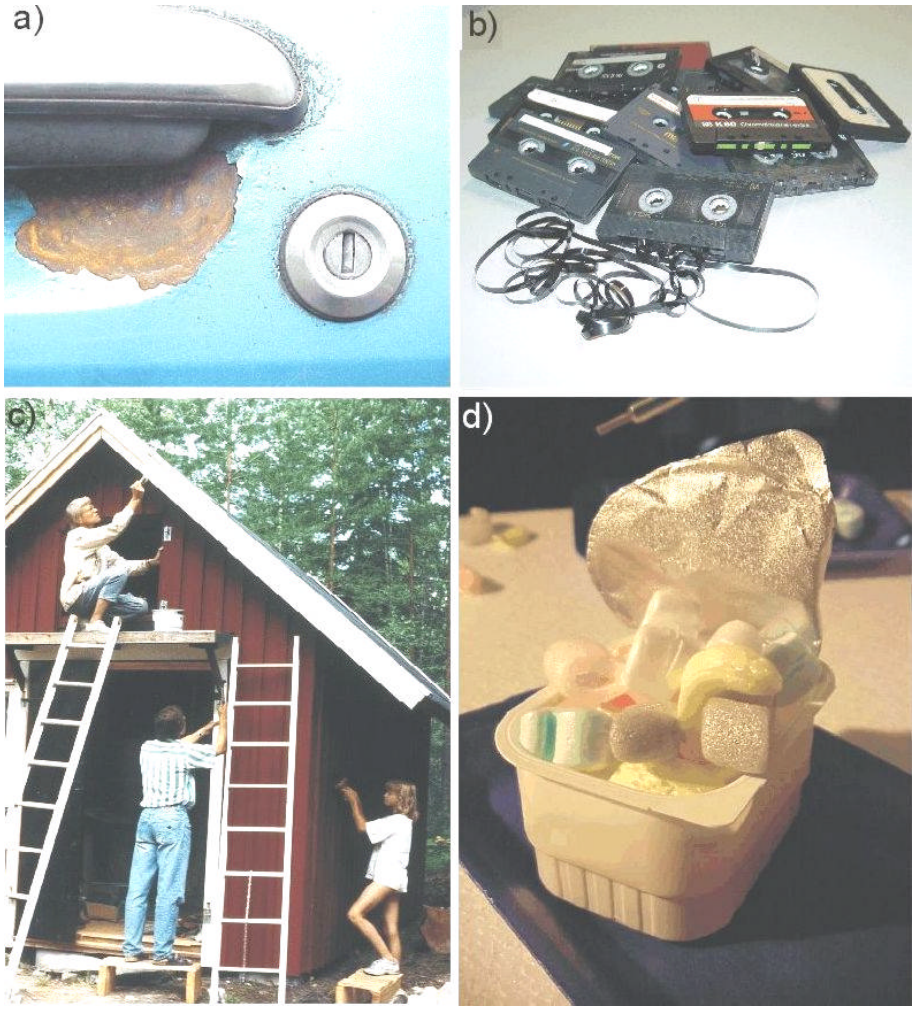


Abb. 1.1.1: *Beispiele für alltägliche Dinge, bei deren Herstellung Eisenoxide eine entscheidende Rolle spielen:* **(a)** *Gerostete Türklinke eines Autos.* **(b)** *Magnetische Speichermedien wie Audiokassetten.* **(c)** *Mit Hämatit- (α-Fe_2O_3) Farbe gestrichenes Haus in Schweden.* **(d)** *Joghurtbecher aus Polystyrol. Styrol wird hergestellt, indem Ethylbenzol an Eisenoxid-Katalysatoren dehydriert wird.*

Die wichtigsten katalytischen Reaktionen, in denen Eisenoxide eine Rolle spielen, sind die Ammoniaksynthese aus Stickstoff und Wasserstoff, die Wassergasshift-Reaktion, die Fischer-Tropsch-Synthese (Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus CO und Wasserstoff), die Gasphasenoxidation von Alkoholen zu Aldehyden und Ketonen, sowie die Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol [6-9]. Jährlich werden ca. 20 Millionen Tonnen Styrol produziert, hauptsächlich für die Kunststoffindustrie (Abb. 1.1.1d).

α-Fe_2O_3 ist auch ein vielversprechender Kandidat als Photoanode, da seine Bandlücke im Bereich des Sonnenlicht-Spektrums liegt und es eine säurestabile, einfach und billig präparierbare Verbindung ist [10,11].

Darüber hinaus sind Eisenoxide von hohem Interesse im Hinblick auf Korrosions- und Oxidationsprozesse von Eisen oder Stahl (Abb. 1.1.1a). Diese Prozesse werden durch die Oberfläche vermittelt. Die Struktur der Korrosionsprodukte hängt stark von Umgebungsvariablen wie der Temperatur, dem pH-Wert bzw. Partialdruck einer Sauerstoff- oder Wasseratmosphäre ab [2,3].

Neben den durch technische Anwendungen motivierten Untersuchungen an Eisenoxidoberflächen sind Strukturuntersuchungen an Oxidoberflächen auch durch zahlreiche grundlegende Fragen der Festkörperchemie interessant. Aus strukturchemischer Sicht sind dabei insbesondere sogenannte polare Oxide von hohem Interesse, dies sind Verbindungen bei denen aufgrund der unterschiedlichen Partialladungen der Sauerstoff- und Metallatome bestimmte kristallografische Terminierungen aufgrund elektrostatischer Stabilitätskriterien nicht stabil sein sollten (vgl. Kap. 2.5). Eine damit zusammenhängende Frage betrifft das Problem, ob polare Oberflächenterminierungen überhaupt sauber präpariert werden können, oder ob beispielsweise (durch die meisten Strukturuntersuchungen nicht nachweisbare) Wasserstoffspezies mit der Oberfläche zu einer hydroxilierten Oberfläche reagieren [12]. Dementsprechend gibt es auch noch relativ wenig systematische Studien dazu, wie sich die Veränderung von Umgebungsvariablen wie Gaspartialdrücke oder Temperatur auf die Oberflächenstruktur auswirkt, obwohl derartige Untersuchungen auch aus katalytischer Sicht wegen der Druck- und Materiallücke (s.u.) ein dringendes Anliegen sind [3]. Auch die Herstellung immer kleinerer Strukturen und von ultradünnen Filmen ist von grundlegendem Interesse, da die Eigenschaften derartiger „Nanostrukturen“ nicht mehr mit festkörperphysikalischen Konzepten wie z.B. dem Bändermodell erklärt werden können und noch weitgehend unbekannt ist, wie sich kollektive Eigenschaften wie die elektronische und magnetische Struktur verändern. Hier sind grundlegend neue Erkenntnisse über den Aufbau der Materie zu erwarten. Aus chemischer Sicht besteht eine der interessantesten Aufgaben darin, die chemische Reaktivität jedes einzelnen Strukturelements einer Oberfläche zu identifizieren. Eine zunehmende Bedeutung wird der Untersuchung dynamischer Prozesse zukommen. Durch Verwendung der Zwei-Photonen Laser Technik („Femtosekundenchemie“) kann der untersuchte Zeitbereich bis in den Bereich ultraschneller chemischer und biochemischer Reaktionen verschoben werden [13]. Bei chemischen Prozessen (z.B. Katalyse) bietet sich die Verwendung von *in-situ* Techniken an [14].

1.2 Oxid-Modellkatalysatoren für die Dehydrierung von Ethylbenzol

Die Aufklärung von katalytischen Reaktionen ist äußerst komplex und erfordert eine interdisziplinäre Herangehensweise, die Kenntnisse aus Festkörperphysik, -chemie, Materialwissenschaften, Thermodynamik, Kinetik, Quantentheorie, technischer Chemie und präparativer Chemie erfordert. Aus diesem Grund versucht man geeignete, vereinfachte Modellsysteme zu entwickeln oder die komplexen Reaktionen in ihre Einzelschritte (z.B. Adsorption und Desorption) aufzuteilen.

Bei dem in dieser Arbeit gemachten Ansatz werden oberflächenphysikalische Methoden auf gut definierte Katalysatormodelle angewendet. Oberflächenphysikalische Methoden zeichnen sich durch ihre hohe Oberflächenempfindlichkeit, sowie häufig auch durch besonders hohe Auflösungen (z.B. Rastertunnelmikroskop) aus, die Informationen über die elektronische und geometrische Struktur einer Oberflächenregion liefern können. Die Kombination von Hochdruck-Reaktorstudien mit oberflächenanalytischen Methoden im Ultra-Hochvakuum (UHV) geht auf die Arbeiten von Somorjai und Mitarbeitern zurück [15,16] und wurde später von Goodman et al. vertieft [17,18]. Diese Autoren konnten zeigen, dass die Aktivität und Selektivität von Metalleinkristall-Katalysatoren für Methanierungs- und Fischer-Tropsch Synthesen direkt mit großflächig geträgerten Katalysatoren vergleichbar sind. Die Arbeitsgruppen von Ertl und Norskov konnten zeigen, dass sich Reaktionskinetiken theoretisch vorhersagen lassen, indem kinetische Parameter zur Hilfe genommen werden, die aus UHV-Messungen an Einkristallen gewonnen wurden [19,20]. Die Kombination von Rastersondentechniken mit anderen oberflächenanalytischen Methoden konnten einen wesentlichen Beitrag dazu leisten, aktive Zentren von wenigen, relativ einfachen katalytischen Reaktionen auf atomarer Ebene zu ermitteln [21,22]. Eine Aufklärung von katalytischen Reaktionen ohne begleitende detaillierte theoretische quantenchemische Rechnungen [3,23] oder ohne die Kombination mit *in-situ* Experimenten [14] besitzt aber stets nur modellhaften Charakter.

Die meisten oberflächenanalytischen Techniken nutzen die Wechselwirkung von Elektronen mit der Probe aus (Beugung, Absorption), um Informationen über die Oberflächenregion zu erhalten. Die zu untersuchende Probe muss daher eine ausreichende Leitfähigkeit besitzen, da sich sonst die Probe unter ständigem Elektronenbeschuss aufladen würde. Um dieses Aufladungsproblem zu umgehen wurden eine Reihe von Modellsystemen entwickelt, die im folgenden kurz vorgestellt werden.

Oxid-Einkristalle können dann mit elektronenspektroskopischen Methoden untersucht werden, wenn das Oxid eine ausreichende Leitfähigkeit besitzt wie z.B. Fe_3O_4. Dies ist bei den meisten Metalloxiden aber nicht der Fall. Indem gezielt Defekte eingeführt werden (durch Sputtern oder

Heizen bei hohen Temperaturen) können Defekte erzeugt werden, die eine ausreichende Leitfähigkeit auch in weniger leitfähigen Oxiden erzeugen, wie z.B. TiO_2 [24]. Auch die Dotierung mit Fremdatomen kann eine ausreichende Leitfähigkeit erzeugen, z.B. mit Ge bei Fe_2O_3 [25].
Ein anderer Weg, eine ausreichende Leitfähigkeit herzustellen, ist das epitaktische Wachstum des Oxids auf einem metallisch leitenden Substrat [26]. Durch diese Vorgehensweise lassen sich zudem sehr saubere, definierte Filme mit einer begrenzten Stoffmenge erhalten, so dass Diffusionslimitierungen bei Phasenumwandlungen nicht so stark ins Gewicht fallen. Als nächster Schritt in der Annäherung an den komplexen Katalysator besteht die Möglichkeit, einkristalline Oxidfilme mit anderen Metallen zu promotieren, wie es auch in dieser Arbeit gemacht wurde. Eine andere Möglichkeit besteht in der Abscheidung von Metallpartikeln [27,28], ein derartiges System modelliert dann einen auf einem Oxid geträgerten Metallkatalysator. Durch Verwendung eines organischen selbstorganisierten Monolagenfilms können sogar recht komplexe Modellkatalysatorfilme wie sulfatierte Zirkonoxide hergestellt und elektronenspektroskopisch untersucht werden [29].
Mit wenigen Ausnahmen (z.B. Rastersondentechniken, optische Techniken) lassen sich oberflächenanalytische Methoden nur unter Ultrahochvakuum anwenden, da die Sonden (z.B. Elektronen oder elektromagnetische Strahlung) mit einer Gasatmosphäre wechselwirken und bei höheren Drücken keine oder stark verfälschte Informationen über die Oberflächenregion liefern können. Ein Nachteil des „Ultrahochvakuum-Ansatzes“ in der Katalyseforschung besteht daher darin, dass er nur begrenzt Aussagen über katalytische Reaktionen liefern kann, die in der Regel im (Kilo-)bar Druckbereich bei Temperaturen von mehreren Hundert Grad Celsius durchgeführt werden. Das Verhalten und die Struktur des Katalysators bei diesen Bedingungen ist mit hoher Wahrscheinlichkeit deutlich anders als im Ultrahochvakuum (10^{-10}…10^{-6} mbar), und diese Diskrepanz ist bekannt als die „Drucklücke“ (*pressure gap*). Im Ultrahochvakuum lassen sich relativ exakte Informationen über elektronische und strukturelle Eigenschaften des Katalysators inklusive Adsorbaten sowie kinetische Parameter zu Adsorptions- und Desorptionsprozessen erhalten. Es muss aber immer geprüft werden, ob eine Extrapolation auf katalytisch relevante Bedingungen möglich ist. Katalysatoren werden zudem in der Regel nicht als einkristalline Materialien eingesetzt, sondern sind deutlich komplexer (mesoporös, nanokristalline Partikel, amorph, aus mehreren Phasen zusammengesetzt, usw.), und zusätzlich zu der „Drucklücke“ besteht eine „Materiallücke“ (*materials gap*). Wenn der ursprünglich eingesetzte Katalysator den katalytischen Bedingungen ausgesetzt wird, kann sich dessen Struktur und Eigenschaften verändern (z.B. während sogenannter Induktionsperioden), und daher sind die Druck- und die Materiallücke normalerweise miteinander gekoppelt. Darüber hinaus spielen zusätzlich in vergleichsweise kleinen

Mengen eingesetzte Stoffe wie Promotoren eine wichtige Rolle, um die Selektivität oder Ausbeute einer katalytischen Reaktion zu beeinflussen. Relativ wenig ist darüber bekannt, was einen zugesetzten Stoff zu einem Promotor oder einem Katalysatorgift macht.

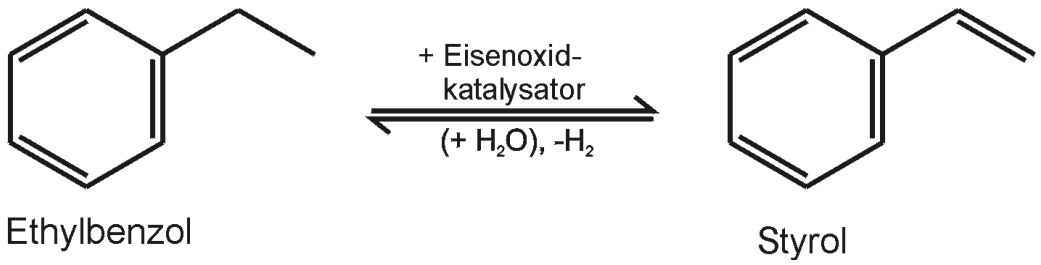


Abb. 1.2.1: *Reaktionsgleichung der Styrolsynthese durch Dehydrierung von Ethylbenzol.*

Als Testreaktion wurde in unserer Gruppe die katalytische Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol ausgewählt (Abb. 1.2.1). Der technische Eisenoxid-Katalysator wird mit 10% Kalium (und anderen Promotoren wie Cr, Ca, Al, V, W oder Li) versetzt und durch Kalzinieren von α-Fe_2O_3 mit K_2O oder K_2CO_3 dargestellt. Die Reaktion von Ethylbenzol zu Styrol ist endotherm (ΔH = 124.9 kJ/mol). Die technische Reaktion wird mit einem Ethylbenzol-Wasser Verhältnis von 1:5 bis 1:12 bei 870-930 K durchgeführt [30]. Verschiedene Rollen des Wassers wurden diskutiert: Die Anzahl der Moleküle nimmt bei dieser Reaktion zu, was das Gleichgewicht durch Verdünnung der Gasatmosphäre auf die Produktseite verschiebt. Das Wasser kann Reaktionswärme für die endotherme Reaktion zuführen. Es kann kohlenstoffhaltige Ablagerungen von der Katalysatoroberfläche entfernen. Der sich bildende Wasserstoff wird verdünnt, damit wird eine schnelle Reduzierung der Eisenoxidphasen verhindert.

Als aktiver Zustand des Katalysators wird eine $KFeO_2$ Verbindung diskutiert, die sich auf einem Kern bildet, der aus $K_2Fe_{22}O_{34}$ besteht [31]. Eine Langzeitdeaktivierung geschieht durch die Bildung und räumliche Segregation von Fe_3O_4 und KOH. Das $K_2Fe_{22}O_{34}$ dient als ein Kaliumspeicher für die aktive $KFeO_2$ Phase. Eine Kurzzeitdeaktivierung durch eine Verkokung der Oberfläche wird durch das Wasser im Reaktionsgas (Kohlevergasung, Wassergasshiftreaktion) vermindert. Dieses Katalysemodell ist in Abb. 1.2.2 dargestellt.

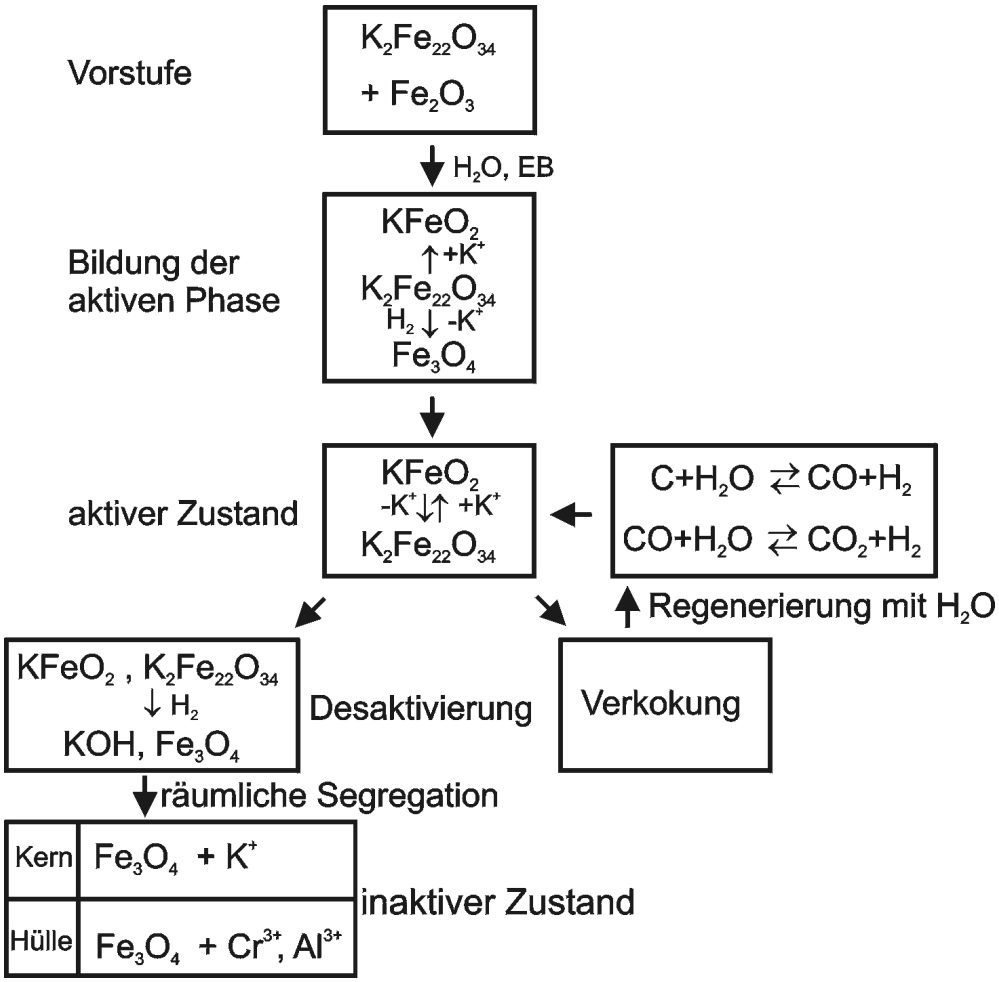


Abb. 1.2.2: *Modell zur Wirkungsweise des kaliumpromotierten Eisenoxidkatalysators für die Dehydrierung von Ethylbenzol [31].*

Kinetische Untersuchungen haben die katalytische Reaktion durch einen unimolekularen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus erklärt, der von dem Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht von Ethylbenzol und Styrol abhängt [32-34].

Erste Untersuchungen mit einem Einkristallflussreaktor an unpromotierten und kaliumpromotierten Eisenoxidfilmen, die epitaktisch auf einem Pt(111) Substrat gewachsen wurden, haben gezeigt, dass α-Fe_2O_3 katalytisch aktiv ist [35]. Da während der Reaktion die Oberflächenmorphologie stark verändert wird, wurde ein Defekt-Mechanismus vorgeschlagen, der Stufen als reaktive Zentren vorschlägt [35,36]. Ein kaliumpromotierter Film, der später als eine $K_2Fe_{22}O_{34}$-Phase identifiziert werden konnte [37,38], zeigt eine deutlich höhere Aktivität als unpromotierte Filme. Nach der Reaktion ist die Oberfläche jedoch vollständig mit Kohlenstoff bedeckt, so dass vermutet wurde, dass ein aktiver Kohlenstoffkatalysator auf der Kalium-Eisenoxid-Oberfläche gebildet wird [35]. Die Aktivität von verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen für die oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol konnte bereits nachgewiesen werden [39-41]. Der Vorteil der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol besteht darin, dass durch die Verbrennung des entstehenden

Wasserstoffs zu Wasser die Gesamtreaktion exotherm wird und daher bei tieferen Temperaturen durchgeführt werden kann. Wie sich mittlerweile herausgestellt hat, wurde auch bei den Einkristallreaktorstudien wegen eines Sauerstofflecks in der Reaktorkammer vermutlich die oxidative Dehydrierung untersucht. Für die oxidative Dehydrierung auf einem aktiven Kohlenstoffkatalysator wurde folgender Mechanismus vorgeschlagen [40]: Benachbarte, stark basische (chinonartige) Sauerstoffzentren dehydrieren Ethylbenzol zu Styrol. Dabei werden Oberflächen-OH-Gruppen gebildet. Sauerstoff aus der Gasphase dissoziiert auf Basalflächen der graphitartigen Oberfläche und diffundiert zu den OH-Gruppen, die dann unter Abspaltung von Wasser zu chinoiden Gruppen zurück reagieren.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Präparation und strukturellen Charakterisierung von Eisenoxid-Modellkatalysatorfilmen für die katalytische Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol mittels Rastertunnelmikroskopie und niederenergetischer Elektronenbeugung. Dabei wurde insbesondere auch berücksichtigt, ob und wie sich Veränderungen der Gasatmosphäre auf die Oberflächenstruktur auswirken und unter welchen spezifischen Bedingungen welche Oberflächenstruktur gebildet wird.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert: Zunächst werden die kristallografischen und physikalischen Grundlagen von Thermodynamik, Kristallwachstum und Oberflächenphysik dargestellt. Kapitel 3 fasst einige Grundlagen der verwendeten experimentellen Methoden zusammen. Es folgen die experimentellen Ergebnisse. Zunächst haben wir detailliert das Wachstum von Eisenoxidfilmen auf einem Ru(0001)-Substrat (Kapitel 4.1) untersucht. Darauf folgt die Oberflächenstrukturanalyse von α-Fe_2O_3(0001) mit dynamischen LEED-Rechnungen (Kapitel 4.2). Untersuchungen an Kalium-promotierten Eisenoxidfilmen werden in Kapitel 4.3 gezeigt. Kapitel 4.4 diskutiert Möglichkeiten zur gezielten Einführung von Defekten in Eisenoxidmodellkatalysatorfilme durch Verwendung von gestuften Substraten oder kinetischen Wachstumsbedingungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch einkristalline ZrO_2-Modellkatalysatorfilme für die Isomerisierung von n-Butan zu Isobutan präpariert (Kapitel 5). Eine zusammenfassende Diskussion aller Ergebnisse liefert Kapitel 6, dabei werden zunächst neue Erkenntnisse zur Oberflächenchemie und zum heteroeptitaktischen Wachstum von Metalloxiden diskutiert, bevor eine abschließende Diskussion sich mit der Anwendung der gewonnenen Erkenntnisse auf die katalytische Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol beschäftigt.

2. Physikalische und kristallografische Grundlagen

2.1 Strukturaufklärung in zwei Dimensionen

Generell lassen sich die Kristallstrukturen von Oxiden als ein dicht gepacktes Gitter von Sauerstoffanionen ansehen, das durch Metall-Kationen in den Oktaeder- und Tetraederlücken des Gitters zusammengehalten wird. Der kovalente Bindungsanteil bei Oxiden bewirkt jedoch eine gewisse Ausrichtung der Bindungen und damit bevorzugt besetzte Tetraeder- oder Oktaederlücken. Die Komplexität der Festkörpereigenschaften von Oxiden beruhen gerade auf dem Wechselspiel von ionischem und kovalentem Bindungsanteil und der daraus resultierenden Vielfalt an Kristallstrukturen. Einige Eigenschaften sind in erster Linie Effekte der Oberfläche (z.B. die katalytische Aktivität) oder sind durch die reduzierte Koordination an einer Oberfläche verändert (z.B. der Magnetismus). Ein Verständnis dieser Eigenschaften erfordert als Grundvoraussetzung eine detaillierte Untersuchung der geometrischen und elektronischen Struktur. In dieser Arbeit wurde die Rastertunnelmikroskopie (STM, Kapitel 3.2) und niederenergetische Elektronenbeugung (LEED, Kapitel 3.1) verwendet, um die Oberflächenregion von Eisen- und Zirkoniumoxid strukturell zu charakterisieren. Diese Methoden sind gut geeignet, um eine detaillierte Anordnung der Atompositionen zu ermitteln, um lokale Informationen über Defekte zu erhalten und um Morphologie-Veränderungen der Oberfläche zu verfolgen. Teilweise ermöglichen diese Methoden auch Aussagen über elektronische und magnetische Eigenschaften wie in Kapitel 3.2.5 kurz diskutiert. Damit besitzt man die Grundvoraussetzungen zur Identifikation katalytisch aktiver Zentren an Oberflächen, zur Untersuchung von Kristallwachstum und Phasenumwandlungen, sowie für die Herstellung und Untersuchung von niedrigdimensionalen Nanostrukturen. In den folgenden Kapiteln werden die physikalischen und kristallografischen Grundlagen des Kristallwachstums inklusive der Bildung von Nanostrukturen mit einem Schwerpunkt auf Oxidstrukturen dargestellt.

2.2 Kristallstrukturen der Eisenoxide

2.2.1 Thermodynamisch stabile binäre Eisenoxide

Natürlich vorkommende Eisenoxide sind $Fe_{1-x}O$ (Wüstit), Fe_3O_4 (Magnetit), γ-Fe_2O_3 (Maghemit) und α-Fe_2O_3 (Hämatit). $Fe_{1-x}O$ besitzt eine Natriumchloridstruktur mit x Kationenleerstellen (mit x zwischen 0.17 und 0.05). Fe^{2+}-Ionen besetzen die oktaedrischen Lücken einer kubisch-dichtesten Packung von Sauerstoffatomen (Abb. 2.2.1). Uneinigkeit herrscht über die genaue Defektstruktur, als grundlegendes Strukturmerkmal wurden kanten- oder eckenverknüpfte Defektcluster mit 4 Eisenleerstellen und einem interstitiellen Eisenkation identifiziert [42]. Der Eisenunterschuss wird durch eine entsprechende Anzahl Fe^{3+}-Ionen ausgeglichen. Stöchiometrisches FeO konnte nur unter

Drücken von 40-50 kbar synthetisiert werden [43]. Entlang der [111]-Richtung ist der Kristall aus alternierenden Sauerstoff- und Eisenschichten in einer kubisch-dichtesten ABC-Stapelfolge mit einem Lagenabstand von 1.25 Å aufgebaut. Die (111)-Schichten besitzen eine ideale zweidimensionale hexagonale Symmetrie mit einer Gitterkonstante von 3.04 Å. Die Eisen-Sauerstoff-Bindungslänge beträgt 2.16 Å.

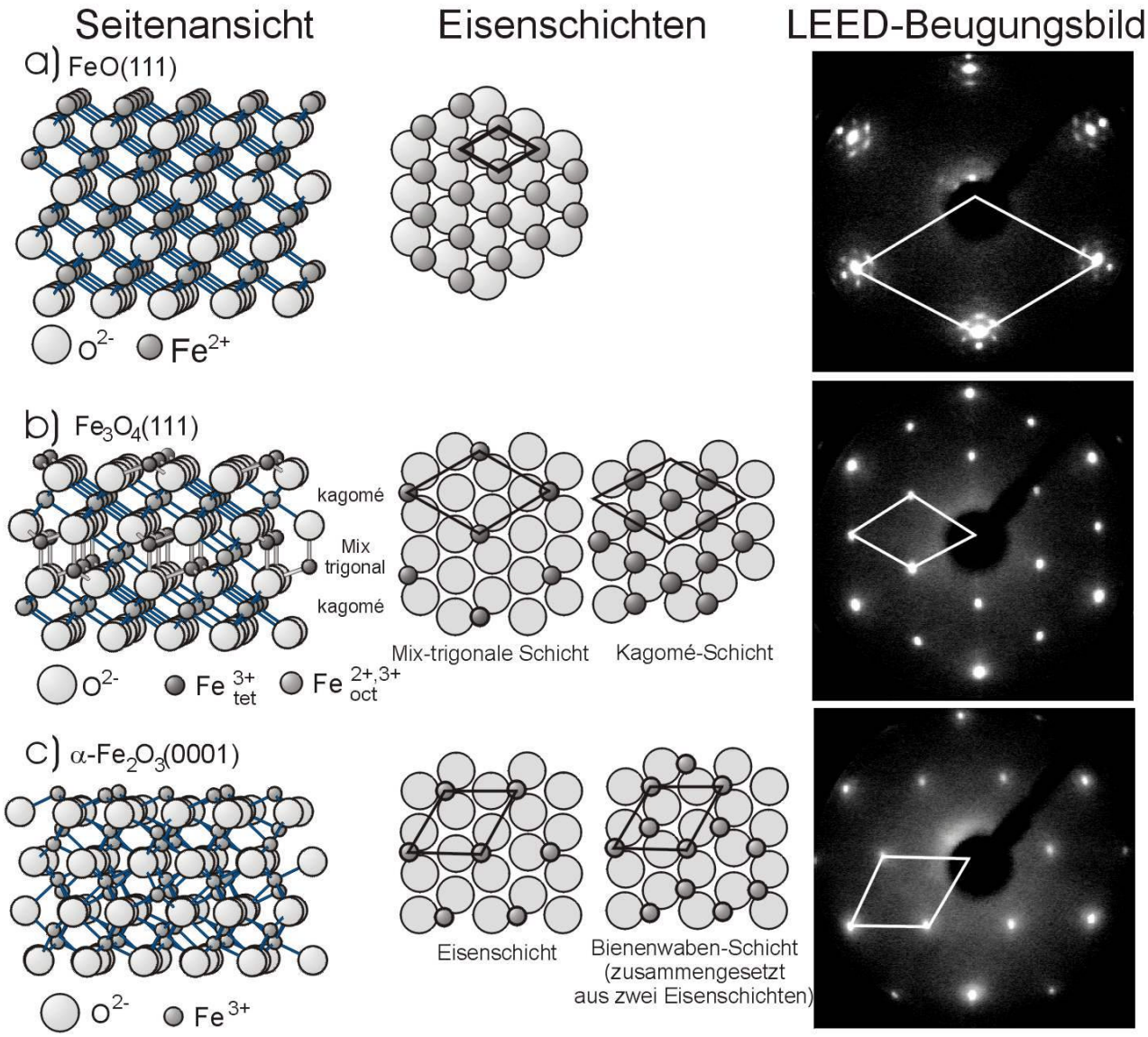


Abb. 2.2.1: (a) *Seitenansicht, Draufsicht und LEED-Beugungsbild von Wüstit, FeO(111).* **(b)** *Seitenansicht von Magnetit, $Fe_3O_4(111)$, Draufsicht auf die zwei unterschiedlichen Eisenschichten und LEED-Beugungsbild. Die Eisenschichten besitzen eine (2x2)-Überstruktur in Bezug auf das Sauerstoffgitter.* **(c)** *Seitenansicht von Hämatit, α-$Fe_2O_3(0001)$, Draufsicht auf die Eisenschichten und LEED-Beugungsbild. Die Eisenschichten bilden eine $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30°$-Überstruktur in Bezug auf das Sauerstoffgitter.*

Magnetit (Fe_3O_4) kristallisiert als inverser (II,III)-Spinell. In einer kubisch-dichtesten Packung aus Sauerstoffatomen sind $^1/_8$ der Tetraederlücken durch die Hälfte der Fe^{3+}-Kationen besetzt. Die restlichen Fe^{3+}-Kationen und die Fe^{2+}-Kationen besetzen die Hälfte der vorhandenen Oktaederlücken. Die Gitterkonstante wird mit Werten zwischen 8.394 Å [44] und 8.399 Å [45] angegeben. Die zugehörige kubische Einheitszelle enthält acht Formeleinheiten. Entlang der [111]-Richtung sind die Sauerstoffatome kubisch-dichtest gepackt und zwei verschiedene Eisenschichten tauchen auf: Eine sogenannte Kagomé-Schicht und eine aus drei trigonal angeordneten Schichten zusammengesetzte Eisenlage. Zwei dieser gemischt-trigonalen Schichten enthalten tetraedrisch koordinierte Fe^{3+}-Kationen, während die Fe^{3+}-Kationen in der zwischen diesen beiden Schichten liegenden Eisenschicht oktaedrisch koordiniert sind. Die Kagomé-Schicht enthält $^1/_3$ oktaedrisch koordinierte Fe^{3+} und $^2/_3$ okatedrisch koordinierte Fe^{2+}. Die Anionen sind entlang [111] leicht versetzt, um die tetraedrische Symmetrie der Kationen zu erhalten. Bei hohen Sauerstoffpartialdrücken werden Kationenleerstellen erzeugt, während bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken eine Frenkel-Unordnung im Kationenuntergitter entsteht [46,47]. Magnetit besitzt metallische Leitfähigkeit (Bandlücke 0.1 eV [6]). Die hohe elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur beruht auf einem schnellen Elektronenübergang von Fe^{2+} zu Fe^{3+} in der Kagomé-Schicht. Unterhalb von ~120 K friert die Elektronenbeweglichkeit ein, und die Leitfähigkeit sinkt um zwei Größenordnungen (Verwey-Übergang) [48]. Bei Raumtemperatur ist Magnetit ferrimagnetisch, die Curie-Temperatur beträgt 850 K [6].

Hämatit (α-Fe_2O_3) kristallisiert in der Korundstruktur: In einer hexagonal-dichtesten Packung von Sauerstoffatomen besetzen die Fe^{3+}-Kationen $^2/_3$ der Oktaederlücken. Im Hämatit weichen die Sauerstoffschichten leicht von einer hexagonal-dichtesten Packung ab, nur jede sechste Sauerstoffschicht liegt übereinander. Zwischen den Sauerstoffschichten liegen zwei trigonal angeordnete Eisenschichten. Die Gitterkonstanten der hexagonalen Einheitszelle betragen a = 5.034 Å und c = 13.746 Å [49,50]. Die Gitterkonstanten sind von der bei der Synthese verwendeten Temperatur abhängig, die Gitterkonstante a fällt von 5.042 Å bei 25 °C auf 5.033 Å bei 100 °C [6]. Eine hexagonale Einheitszelle enthält 6 Formeleinheiten.

Neben α-Fe_2O_3 existiert noch das metastabile γ-Fe_2O_3 (Maghemit). Es besitzt eine inverse Spinellstruktur wie Magnetit mit Kationenleerstellen in den Oktaederlücken des kubisch dichtesten Gitters aus Sauerstoffionen. Die Einheitszelle besitzt eine Gitterkonstante von 8.34 Å und enthält 32 Sauerstoffatome. Im Durchschnitt sind $21^1/_3$ Fe^{3+}-Ionen statistisch auf Tetraeder- und Oktaederlücken verteilt, $2^1/_3$ Leerstellen sind in den Oktaederlücken vorhanden [6]. Wie Magnetit ist γ-Fe_2O_3 ferrimagnetisch.

In Abbildung 2.2.1 sind die Beugungsbilder von auf Pt(111) präparierten Eisenoxidphasen gezeigt. Auf Pt(111) sind die Eisenoxidfilme gut charakterisiert, und die einzelnen Phasen sind durch ihr LEED-Beugungsbild unterscheidbar [51]. Die eingetragenen Einheitszellen entsprechen den zweidimensionalen Gitterkonstanten der drei Oxidfilme in Ebenen ihrer dichtest-gepackten Kristallrichtungen: 3.04 Å (FeO(111)), 5.94 Å (Fe_3O_4(111)) und 5.03 Å (α-Fe_2O_3(0001)).

2.2.2 Thermodynamisch stabile ternäre Kaliumeisenoxide

Es existieren eine Reihe ternärer Kalium-Eisenoxid-Phasen, von denen die meisten in H_2O oder O_2 instabil sind. Die kaliumarmen $K_xFe_{22}O_{34}$-Phasen (auch K-β-Fe_2O_3 (x=2) und K-β''-Fe_2O_3 (x=4) genannt) existieren mit variierendem Kaliumgehalt (sogar x<2 wurde für isostrukturelle Verbindungen vorgeschlagen [52]) und sind Schichtverbindungen des β-Tonerde-Typs. Spinellblöcke ähnlich wie in Fe_3O_4(111) sind durch KO- oder K_2O-Schichten in ABAB- ($K_2Fe_{22}O_{34}$, Gitterkonstante c = 23.8 Å) oder ABCABC-Stapelfolge ($K_4Fe_{22}O_{34}$, Gitterkonstante c = 35.9 Å) getrennt. Die zweidimensionale Einheitszelle in den (0001)-Schichten ist hexagonal mit a= b= 5.9 Å. $KFeO_2$ ist orthorhombisch mit Gitterkonstanten a = 5.6 Å, b = 11.25 Å und c = 15.9 Å. Die Kaliumverteilung in dieser Phase ist sehr homogen. Die Kristallstrukturen dieser beiden thermodynamisch stabilen ternären Kaliumeisenoxid-Verbindungen, von denen angenommen wird, dass sie bei der katalytischen Dehydrierung eine Rolle spielen sind in Abb. 2.2.2 gezeigt. Weitere ternäre Kaliumeisenoxid-Verbindungen sind in [38] zusammengestellt.

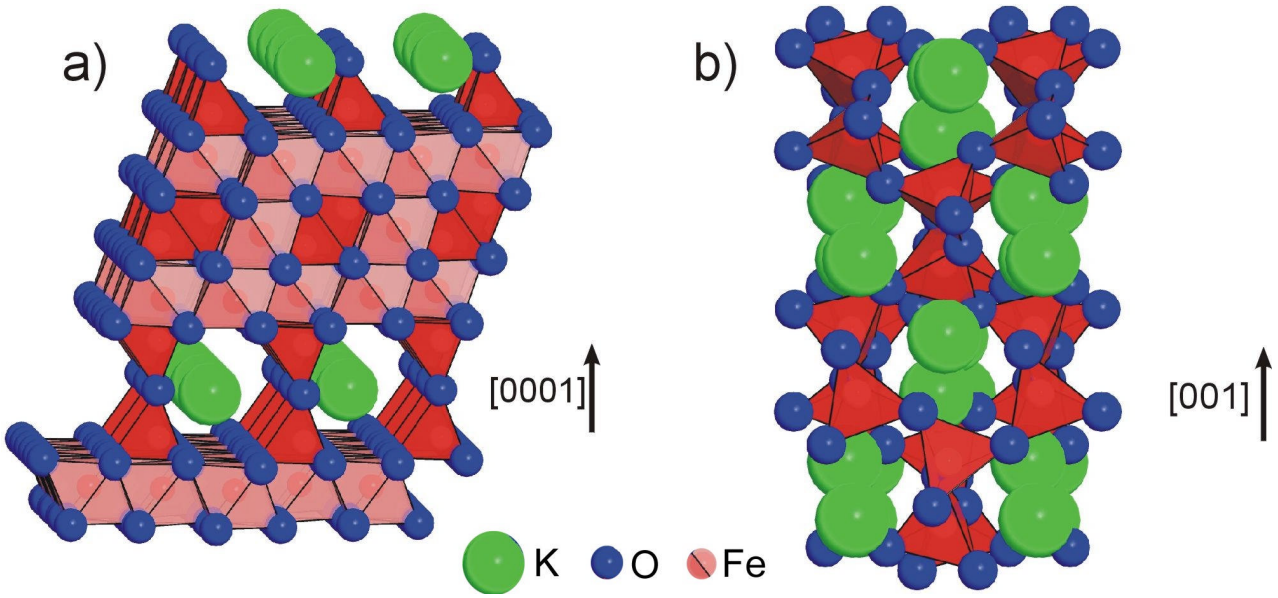


Abb. 2.2.2: *Strukturmodelle von* **(a)** *$K_2Fe_{22}O_{34}$ und* **(b)** *$KFeO_2$.*

2.3 Festkörperthermodynamik*

2.3.1 Grundlagen der Rechnungen mit EquiTherm

Die in dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Arbeiten zur Präparation und Charakterisierung dünner Eisenoxidfilme wurden durch eine thermodynamische Berechnung der Stabilitätsbereiche der binären Eisenoxide sowie von Verbindungen in dem ternären System K-Fe-O ergänzt. Dazu wurde das kommerziell erhältliche Programm EquiTherm [53] benutzt, das die Gleichgewichtszusammensetzung durch Minimierung der freien Gibbs-Energie bei konstantem Druck (oder Volumen) und konstanter Temperatur ermittelt. Dazu benötigt man von jeder in dem betrachteten System möglichen Verbindung die Standardbildungsenthalpie, die Entropie, die Wärmekapazität, sowie für Phasenübergänge die Übergangstemperatur und die Standardenthalpie des Phasenübergangs. Diese Daten stehen für die meisten einfachen Verbindungen zur Verfügung, das Programm greift auf die Datenbank von I. Barin [54] zurück. Für die meisten ternären Verbindungen im System K-Fe-O stehen diese Daten nur in seltenen Fällen zur Verfügung, daher konnten diese Verbindungen nicht berücksichtigt werden. Für die beteiligten Verbindungen müssen geeignete kondensierte und gasförmige Phasen definiert werden.

Für ein System aus i Komponenten lässt sich die Gibbs-Energie schreiben als

$$G = \sum_i \mu_i m_i = \sum_i (\mu_i^0 + RT \ln a_i) m_i \qquad (1)$$

mit μ_i^0 : chemisches Potential der Komponente in ihrem definierten Standardzustand, m_i: Masse der Komponente i, a_i: Aktivität der Komponente i bezogen auf den Standardzustand, R: ideale Gaskonstante, T: Temperatur. Die Massen der verschiedenen Komponenten werden systematisch variiert unter Berücksichtigung einer ausgeglichenen Massenbilanz:

$$\sum_i N_{ij} m_i = b_j \qquad (2)$$

N_{ij} ist die Anzahl der Atome von Element j in einem Molekül der Komponente i mit der Masse m_i und b_j ist die Gesamtmasse des Elements j (mit j = 1,2,3, ..., n; n ist die Anzahl der Komponenten). Das Programm benutzt nun eine Funktion

$$F = G + \sum_{j=1}^{m} \lambda_j \left(b_j - \sum_i N_{ij} m_i \right) \qquad (3)$$

und löst diese durch Lagrange Multiplikatoren λ_j mit den Randbedingungen

---

* G. Ketteler, W. Weiss, W. Ranke, R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001), 1114.

$$\left[\frac{\partial F}{\partial n_i}\right]_{n_{k\neq i},\lambda} = \mu_i - \sum_j N_{ij}\lambda_j = 0 \tag{4}$$

$$= \mu_i^0 + RT\ln a_i - \sum_j N_{ij}\lambda_j = 0$$

$$\left[\frac{\partial F}{\partial \lambda_j}\right]_{\lambda_{k\neq j}n} = b_j - \sum_i N_{ij} m_i = 0 \tag{5}$$

mit $m_i \geq 0$. Das Gleichgewichtssystem ist dann definiert durch die Gleichungen (2) und (4) mit den unbekannten Variablen m_i und λ_j. Die logarithmischen Terme werden in einer Taylorreihe entwickelt. Dies führt zu w linearen Gleichungen (w: Anzahl der molekularen Spezies). Aus

$$\sum_i X_i N_{ij} = \frac{b_j}{\sum_i m_i} \tag{6}$$

folgen n weitere Gleichungen (n: Anzahl der Elemente), und mit $\sum_i X_i = 1$, erhält man n + w + 1 Gleichungen mit der gleichen Anzahl an unbekannten Variablen (w unbekannte Werte X_i, n Lagrange-Multiplikatoren λ_i, und die Summe $\sum_i m_i$). Eine Rechnung startet nun mit einer stöchiometrischen Matrix, deren Elemente durch das Massengleichgewicht beschränkt sind und die nicht negativ sein darf. Die Matrix wird invertiert und die resultierenden Werte der jeweiligen Spezies sind die Basis für den nächsten Iterationszyklus.

Phasendiagramme lassen sich berechnen, indem die Gleichgewichtszusammensetzung für eine festgelegte Temperatur und einen festgelegten Druck berechnet wird. Für das Fe-O_2-System haben wir Rechnungen von 100 bis 1900 K in Schritten von 10 K und für Sauerstoffpartialdrucke von 10^{-23} bis 1 bar durchgeführt. Sobald ein Phasenübergang beobachtet wurde, wurde die Temperatur der Phasengrenzlinie auf 1 K genau ermittelt. Das Fe-H_2O-Phasendiagramm wurde analog von 100 bis 1300 K mit Wasserpartialdrücken von 10^{-11} bis 1 bar ermittelt.

2.3.2 Das System Fe-O_2

Abbildung 2.3.1 zeigt das Phasendiagramm für das System Fe-O_2 in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks und der Temperatur. Berücksichtigt wurde eine flüssige Phase aus Eisen, α-Fe_2O_3, $Fe_{1-x}O$, Fe_3O_4. Alle diese Phasen wurden auch in fester Form berücksichtigt, sowie eine Gasphase aus molekularem Sauerstoff. Ein Überschuss Sauerstoff und 1 mol festes Eisen wurden zu Beginn der Rechnung vorgegeben und alle andere Stoffmengen wurden auf Null gesetzt. Details zur Berechnung der Phasendiagramme sind in [55] beschrieben.

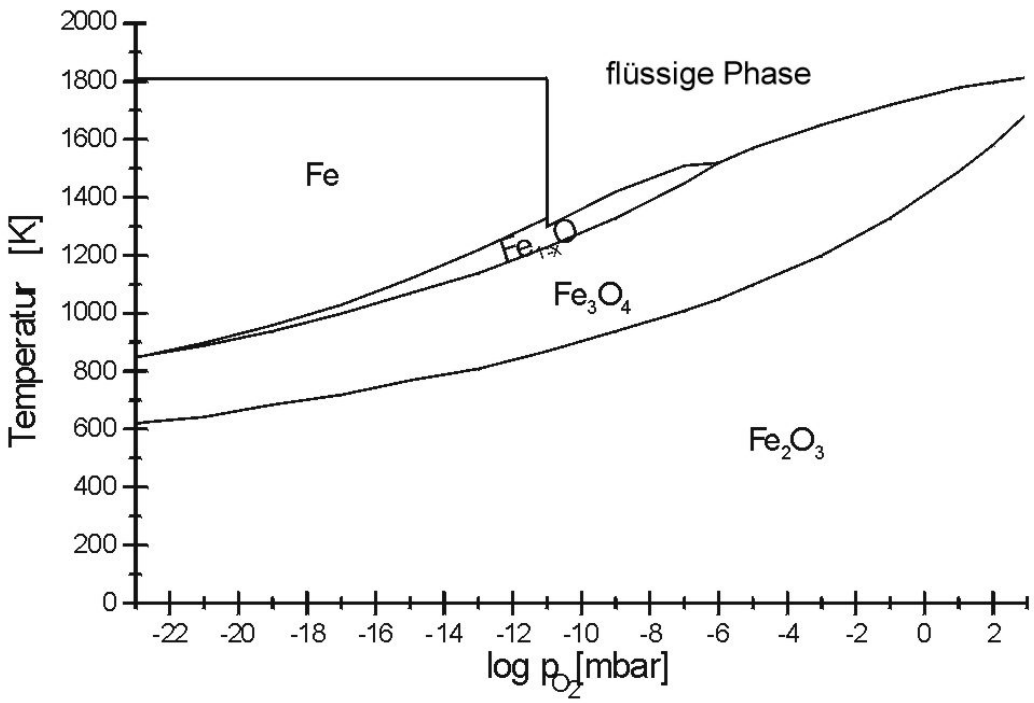


Abb. 2.3.1: *Berechnetes Phasendiagramm im System Fe-O_2, das Stabilitätsbereiche der Eisenoxide in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck zeigt.*

Das berechnete Phasendiagramm stimmt gut mit dem von A. Muan bestimmten Phasendiagramm überein [56]. Bei tiefen Temperaturen ist α-Fe_2O_3, Hämatit, thermodynamisch am stabilsten. Bei Temperaturen oberhalb einer Phasengrenzlinie, die sich von 640 K bei 10^{-23} mbar bis 1690 K bei 1 bar O_2 erstreckt, ist Fe_3O_4, Magnetit, die stabilste Eisenoxidphase. Oberhalb einer Phasengrenzlinie von 854 K bei $3x10^{-23}$ mbar bis 1480 K bei 10^{-6} mbar O_2 wird $Fe_{1-x}O$ (Wüstit) stabiler. Bei noch höherer Temperatur und unterhalb von 10^{-11} mbar O_2 ist metallisches Eisen stabil, welches oberhalb von 1804 K schmilzt. Oberhalb von 10^{-11} mbar O_2 sinkt die Schmelztemperatur einer gemischten Eisen-Wüstit Lösung auf 1300 K aufgrund des geringeren Schmelzpunktes von Wüstit. Mit steigendem Sauerstoffpartialdruck steigt der Schmelzpunkt auf 1813 K bei 1 bar O_2 und die Schmelze enthält einen steigenden Anteil der höher oxidierten Eisenoxidphasen.

Ein besonderer Punkt wird durch die niedrigste Temperatur bestimmt, bei der Wüstit eine thermodynamisch stabile Phase darstellt. Darken und Gurry haben dafür 835 K bei 10^{-23} mbar O_2 ermittelt [57], während eine neuere Bestimmung von Barbero et al. einen Wert von 825 K bei $3x10^{-24}$ mbar O_2 ergeben hat [58]. Das von Hollemann und Wiberg herausgegebene „Lehrbuch der Anorgansichen Chemie“ gibt eine Temperatur von 843 K an [59]. Alle Werte liegen nur unwesentlich niedriger als der von uns ermittelte Wert (854 K bei $3x10^{-23}$ mbar).

Tabelle 2.3.1 zeigt die berechneten freien Energien für $Fe_{1-x}O$, Fe_3O_4 und α-Fe_2O_3 bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken bei 1000 K. Diese Werte geben einen Eindruck der relativen Stabilität der einzelnen Phasen. Besonders bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken liegen die Werte dicht beieinander und legen nahe, dass alle Oxide möglicherweise aufgrund kinetischer Hemmungen im Vakuum als metastabile Phase stabilisiert werden könnten.

$p(O_2)$	10^{-10} mbar	10^{-6} mbar	10^{-3} mbar	1 mbar	1000 mbar
$Fe + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Fe_{1-x}O$	- 71.3	-110.0	-139.1	-168.1	-197.2
$Fe + \frac{2}{3}O_2 \rightarrow \frac{1}{3}Fe_3O_4$	**-96.1**	-147.8	-186.5	-225.3	-264.0
$Fe + \frac{3}{4}O_2 \rightarrow \frac{1}{2}Fe_2O_3$	-91.5	**-149.6**	**-193.2**	**-236.8**	**-280.4**

Tab. 2.3.1: *Berechnete Freie Gibbs Energien für die verschiedenen Eisenoxidphasen bei T=1000 K in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks (in kJ bezogen auf 1 mol eingesetztes Eisen). Fett gedruckte Werte geben den höchsten Gewinn an freier Energie an und damit die stabilste Eisenoxidphase für den entsprechenden Sauerstoffpartialdruck.*

2.3.3 Das System Fe-H_2O

Das Phasendiagramm für das System System Fe-H_2O ist in Abbildung 2.3.2a gezeigt. Berücksichtigt wurde eine flüssige Phase aus Wasser, Eisen, Hämatit, Wüstit, Magnetit, Goethit (α-FeOOH), Bernalit ($Fe(OH)_3$) und $Fe(OH)_2$. Alle diese Phasen wurden auch in fester Form berücksichtigt, sowie eine Gasphase aus Wasser, molekularem Wasserstoff und Sauerstoff. Ein Überschuss Wasser (1000 mol) und 10 mol festes Eisen wurden zu Beginn der Rechnung vorgegeben und alle anderen Stoffmengen wurden auf Null gesetzt.

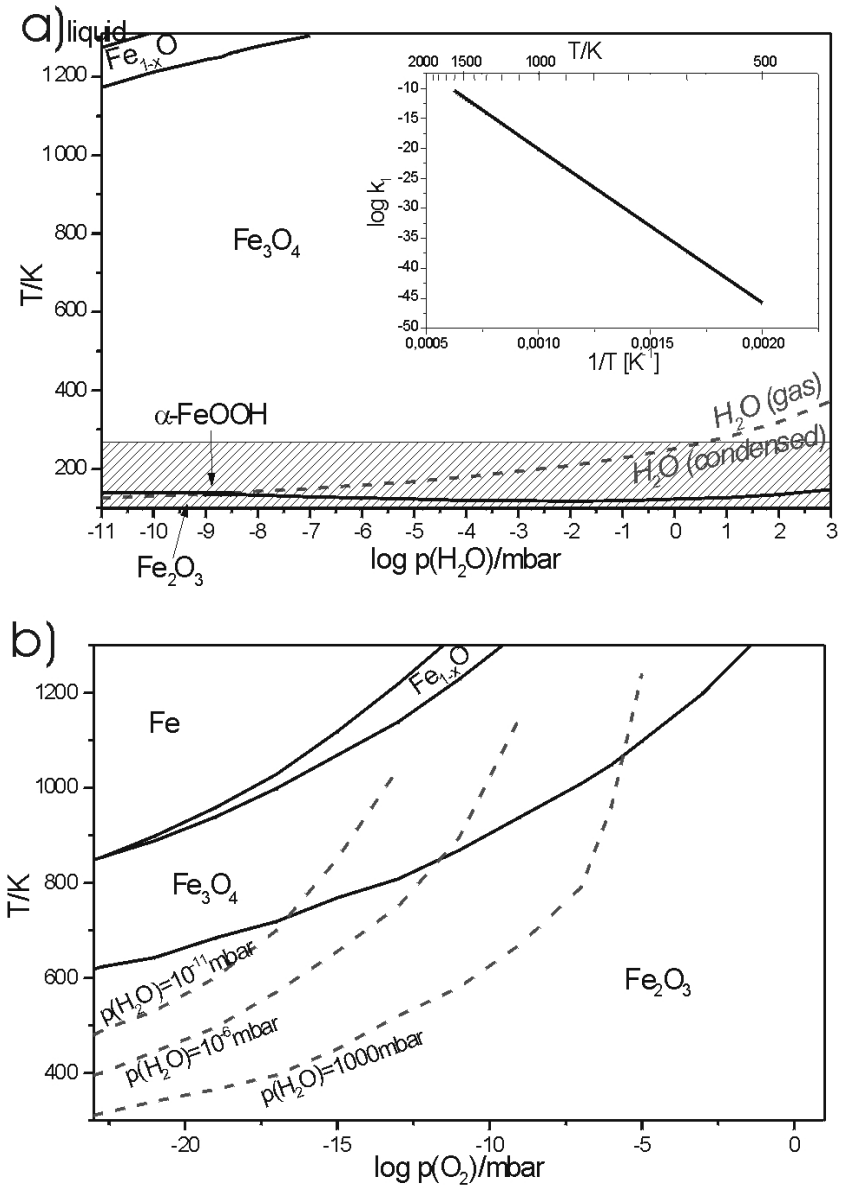


Abb. 2.3.2: (a) *Berechnetes Phasendiagramm im System Fe-H_2O für Eisenoxide und Eisenhydroxide. In dem Einsatz ist die Gleichgewichtskonstante k_1 gegen die Temperatur aufgetragen (aus Gleichung (7) berechnet). Innerhalb des gestrichelten Bereiches sind die thermodynamischen Daten für alle Verbindungen nur extrapoliert und festes Wasser (Eis) konnte nicht berücksichtigt werden. Die Pfeile zeigen auf den Phasenbereich von a-Fe_2O_3 (unterhalb der durchgezogenen Linie) und auf einen kleinen Bereich von 10K, in dem FeOOH stabil sind. Dieses Phasendiagramm ist nicht im thermodynamischen Gleichgewicht (siehe Text).*

(b) *Berechnetes Phasendiagramm in Wasseratmosphäre, aufgetragen gegen den Sauerstoffpartialdruck, der sich aus dem Zersetzungsgleichgewicht (7) aus dem eingesetzten Wasser bildet. Die gestrichelten Linien zeigen H_2O-Isobaren für 10^{-11}, 10^{-6} und 1000 mbar.*

Der gestrichelte Bereich in Abb. 2.3.2a unterhalb von 273 K konnte nicht exakt bestimmt werden, da die Rechnungen keine Phasen unterhalb dieser Temperatur berücksichtigen und nur extrapoliert werden. Das bedeutet zum Beispiel, dass festes Wasser gar nicht berücksichtigt wird und statt dessen die thermodynamischen Daten von flüssigem Wasser auf Temperaturen unterhalb 273 K extrapoliert werden, was zu großen Fehlern führt. Oberhalb dieser Temperatur ist über einen weiten Bereich Fe_3O_4 die stabilste Phase.

Wenn Rechnungen mit verschiedenen Überschüssen H_2O durchgeführt werden, so zeigt sich, dass sich die Fe_2O_3-Fe_3O_4-Phasengrenzlinie (bei ~150 K in Abb. 2.3.2a) für niedrigere Wassermengen zu niedrigeren Temperaturen verschiebt. Alle anderen Phasengrenzlinien werden davon nicht betroffen. Der Grund für dieses Verhalten liegt darin begründet, dass Sauerstoff, der für eine Oxidation des eingesetzten Eisens zur Verfügung steht, aus dem Dissoziationsgleichgewicht des Wassers gemäß $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$ mit einer Gleichgewichtskonstanten

$$k_1 = \frac{p_{O_2} p_{H_2}^2}{p_{H_2O}^2} \tag{7}$$

bestimmt wird. Da die Wasserdissoziation stark endotherm ist, bleibt der sich bildende Sauerstoffpartialdruck sehr niedrig in dem betrachteten Temperaturintervall wie der Einsatz in Abb. 2.3.2a zeigt. Aus diesem Grund reicht das gebildete O_2 aus dem eingesetzten H_2O/Fe-Überschussverhältnis nicht aus, um Fe_3O_4 zu Fe_2O_3 zu oxidieren, selbst wenn dies für das angegebene Druck-Temperatur-Paar die thermodynamisch stabilste Verbindung sein sollte. Wir haben berechnet, dass dies für niedrige Wasserdrücke und niedrige Temperaturen erst bei einem H_2O/Fe-Verhältnis von 10^{37}:1 der Fall wird [55]. Das Phasendiagramm aus Abbildung 2.3.2a stellt daher <u>kein</u> thermodynamisches Gleichgewicht dar. Der sich bildende Sauerstoffpartialdruck kann aus Gleichung 7 berechnet werden. Für verschiedene Temperaturen lassen sich daraus für einen festgesetzten Wasserpartialdruck Wasserisobaren berechnen. Trägt man diese gegen die Temperatur und nach dem sich aus Gleichung (7) ergebenden Sauerstoffpartialdruck auf, so erhält man die gestrichelten Wasserisobaren in Abbildung 2.3.2b. Das resultierende Phasendiagramm in Abb. 2.3.2b ist identisch mit dem in Abb. 2.3.1 gezeigten. Dies bedeutet, dass die oxidierende oder reduzierende Wirkung des Wassers im Fall der Eisenoxide aus thermodynamischer Sicht genau dem des nach Gleichung (7) gebildeten Sauerstoffpartialdrucks entspricht. Dies wurde bereits früher ausgenutzt, um Fe-O_2 Phasendiagramme bei sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrucken experimentell zu bestimmen [56]. Anstatt direkt O_2-Partialdrücke einzusetzen wurden dort die Zersetzungsgleichgewichte von H_2O oder CO_2 benutzt, um sehr niedrige Sauerstoffpartialdrücke zu erzeugen.

Tabelle 2.3.2 zeigt die relative Stabilität der Eisenhydroxide in Bezug auf Hämatit bei 1 bar Wasserpartialdruck (in kJ/mol). Keines der Hydroxide ist in dem betrachteten p-T Bereich stabil. In Abhängigkeit von anderen Variablen wie z.B. dem pH-Wert in wässriger Lösung [60] oder bei hohen Wasserdrücken oder unterhalb 273 K sind Eisenhydroxide möglicherweise stabiler als die binären Eisenoxide. So ist Goethit thermodynamisch stabiler als Hämatit im kbar-Bereich und unterhalb 273 K [61].

	298K	600K	900K
$\alpha\text{-}Fe_2O_3 + H_2O \rightarrow 2\ \alpha\text{-}FeOOH$	+3.6	+35.9	+60.2
$\alpha\text{-}Fe_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2\ \alpha\text{-}Fe(OH)_3$	+60.8	+166.9	+293.6
$\alpha\text{-}Fe_2O_3 + 4H_2O \rightarrow 2\ \alpha\text{-}Fe(OH)_2 + 2H_2$	+808.7	+896.3	+1017.8

Tabelle 2.3.2: *Relative Stabilität der einzelnen Eisenhydroxide in Bezug auf Hämatit bei 1 bar Wasserpartialdruck für verschiedene Temperaturen (in kJ/mol).*

2.3.4 Das System K-Fe-O_2

Da keine thermodynamischen Daten für ternäre Kalium-Eisen-Sauerstoffverbindungen verfügbar sind, konnten diese Phasen nicht berücksichtigt werden. Es ist jedoch bekannt, dass gerade die ternären Verbindungen $KFeO_2$ und $K_xFe_{22}O_{34}$ (x=2-4) unter katalytisch relevanten Bedingungen gebildet werden [31]. Aus diesem Grund sind in Abbildung 2.3.3 die wenigen verfügbaren thermodynamischen Daten im ternären System K-Fe-O_2 zu einem Phasendiagramm zusammengestellt.

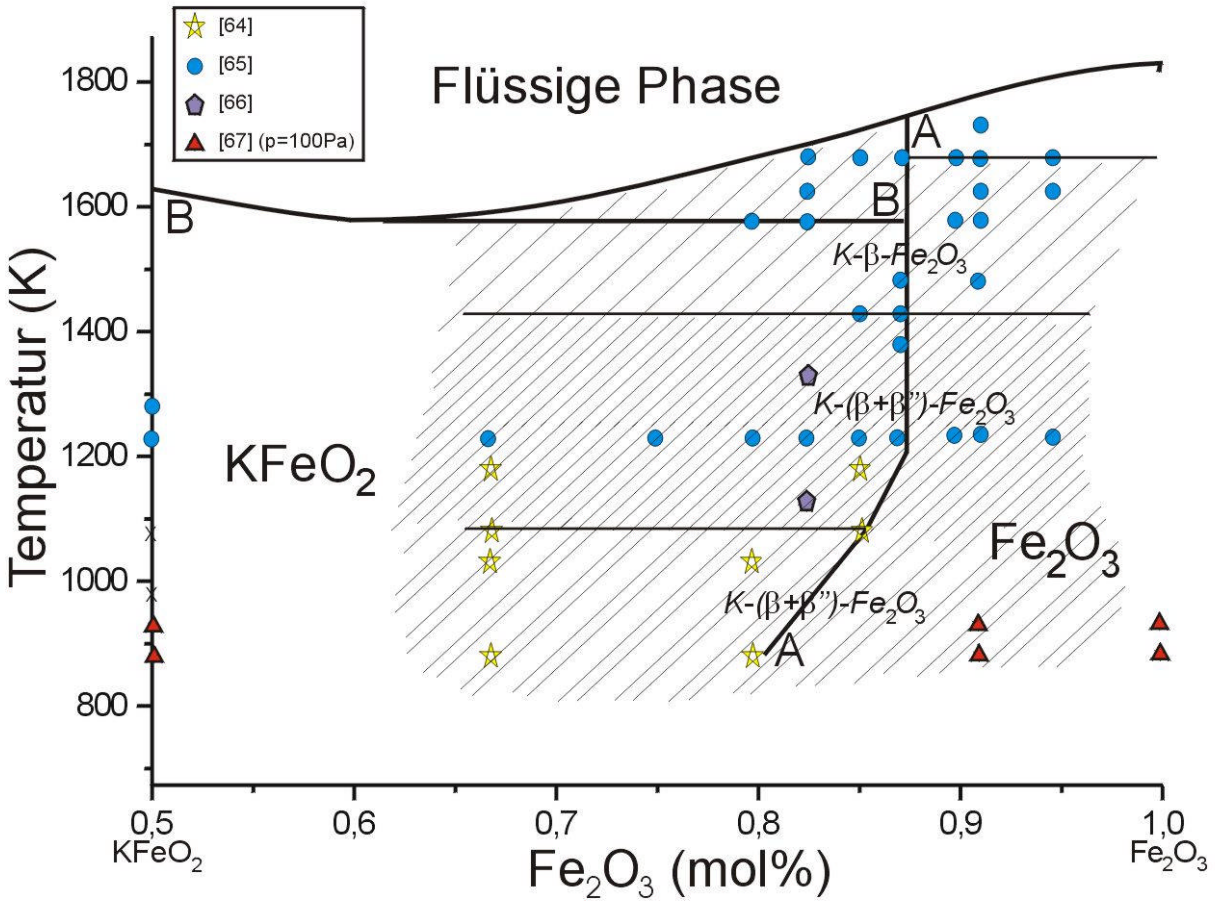


Abb. 2.3.3: *K_2O-Fe_2O_3-Phasendiagramm, aus Literaturdaten ([64-67]) konstruiert. Die Phasengrenzlinie B stellt die Schmelzkurve von $KFeO_2$ dar. Die Phasengrenzlinie A trennt die Stabilitätsbereiche von $KFeO_2$ und α-Fe_2O_3. Auf beiden Seiten der Grenzlinie koexistieren $KFeO_2$ bzw. α-Fe_2O_3 mit $K_xFe_{22}O_{34}$ (x=2,4). Der Kaliumgehalt in dieser Phase ist durch die Dichte der Schraffierung wiedergegeben und geht durch ein Maximum zwischen ~1023-1423 K (entsprechend einer $K_4Fe_{22}O_{34}$-Phase).*

Entsprechende Phasendiagramme für die isostrukturellen Kalium- und Natriumaluminiumoxide sind ähnlich, allerdings sind die Phasengrenzlinien dort zu höheren Temperaturen verschoben [62,63]. Die Phasengrenzlinie B bei ~1600 K markiert die Schmelzkurve von $KFeO_2$. Die Phasengrenzlinie A bei ~0.8-0.87 mol% trennt die Stabilitätsbereiche von $KFeO_2$ und α-Fe_2O_3. Auf beiden Seiten der Grenzlinie koexistieren die kaliumärmeren Verbindungen $K_2Fe_{22}O_{34}$ (K-β- Fe_2O_3) und $K_4Fe_{22}O_{34}$ (K-β"-Fe_2O_3). Dvoretskii et al. haben einen zweistufigen Prozess mit der intermediären Bildung von $KFeO_2$ zur Bildung der Polyferritphasen vorgeschlagen [64]:

$$K_2O + Fe_2O_3 \longrightarrow 2KFeO_2 \xrightarrow{n\,Fe_2O_3} K_xFe_{22}O_{34}$$

Die Bildung von $KFeO_2$ geschieht mit hoher Ausbeute zwischen 870 und 1073 K. Oberhalb dieser Temperatur beginnt die Bildung der Polyferrite. Der Kaliumgehalt in den Polyferriten steigt dabei mit steigender Temperatur aufgrund der verstärkten Bildung von $K_4Fe_{22}O_{34}$. Takahashi et al. haben

einen weiteren Phasenübergang bei ~1423 K beobachtet, oberhalb dessen wieder das kaliumärmere Polyferrit $K_2Fe_{22}O_{34}$ stabiler wird [65]. Dies stimmt mit den Beobachtungen von Rooymans et al. [66] und Dvoretskii et al. [64] überein, dass das kaliumreiche Polyferrit eine maximale Stabilität in einem Temperaturbereich zwischen 1123-1273 K besitzt, während ober- und unterhalb dieses Bereichs diese Phase mit dem kaliumärmeren $K_2Fe_{22}O_{34}$ koexistiert. Dvoretskii et al. haben einen isothermen Ausschnitt des Fe_2O_3-Fe_3O_4-$KFeO_2$-Phasendiagramms bei 870 K und 1 mbar bestimmt und gefunden, dass die Polyferrite $K_xFe_{22}O_{34}$ (x=2-4) über den gesamten Zusammensetzungsbereich stabil sind [67]. Alle diese Ergebnisse legen nahe, dass die beiden ternären Phasen $KFeO_2$ und $K_xFe_{22}O_{34}$ (x=2-4) als stabile ternäre Phasen erhalten werden können.

2.4 Kristallwachstum, Epitaxie und Selbstorganisationsphänomene

2.4.1 Kristallwachstum und Epitaxie

Epitaxie bezeichnet das geordnete Aufwachsen einer kristallinen Schicht auf einer Kristalloberfläche der gleichen (Homoepitaxie) oder einer anderen Substanz (Heteroepitaxie). Epitaxie kommt dann zustande, wenn die Freie Enthalpie des Gesamtsystems bei Abscheidung einer kristallinen Phase kleiner ist als bei Abscheidung einer amorphen oder flüssigen Phase. Zudem muss die Grenzflächenenergie als Funktion der relativen Orientierung der beiden Phasen Minima aufweisen (d.h. das Kristallgitter des wachsenden Festkörpers muss in irgendeiner Form „einrasten“). Eine Übereinstimmung des Gittertyps oder von Gitterkonstanten kann hilfreich sein, ist jedoch nicht unabdingbar notwendig [68].

Das Wachstum eines kristallinen Festkörpers auf einem anderen kann im thermodynamischen Gleichgewicht nach drei verschiedenen Wachstumsmechanismen erfolgen (Abb. 2.4.1a) [68]. Die Morphologie des wachsenden Festkörpers wird dabei von der Oberflächenenergie (bzw. der Oberflächenspannung) bestimmt. Dabei wird die Energiebilanz der Oberflächenenergie des Substrates γ_s, des wachsenden Festkörpers γ_f und der Beitrag der Grenzflächenenergie γ_{in} betrachtet:

$$\Delta\gamma = \gamma_{f,n} + \gamma_{in} - \gamma_s \qquad (8)$$

Die Grenzflächenenergie γ_{in} ist die Energie, die notwendig ist, um eine Grenzfläche zu schaffen und beinhaltet die Wechselwirkung der beiden Materialien. Wenn $\gamma_{in} < 0$ ist, sollte sich das Filmmaterial im Substrat lösen und eine Legierung bilden [69]. Lagenweises Wachstum (Frank – Van der Merwe Wachstumsmodus) wird erhalten, wenn unabhängig von der Schichtdicke die Oberflächenenergie des Substrates größer ist als die ersten beiden Termen, d.h. $\Delta\gamma_n < 0$ für alle n. Dies führt zu einem Abfall der Freien Energie bereits für die erste Lage (Abb. 2.4.1b) [70]. Generell ist diese Bedingung nur dann erfüllt, wenn keine Gitterfehlanpassung zwischen dem wachsenden Film und dem Substrat

besteht, z.B. bei homoepitaktischem Wachstum, dann sind $\gamma_f \equiv \gamma_s$ und $\gamma_{in} \equiv 0$. Wenn keine Gitterfehlanpassung zwischen dem wachsenden Film und dem Substrat besteht, dann ist der Verspannungsbeitrag $\gamma_{in}^{\varepsilon}$ an der Grenzflächenenergie γ_{in} gleich Null, und γ_{in} enthält nur noch einen Beitrag der spezifischen chemischen Wechselwirkung an der Grenzfläche, der mit wachsender Schichtdicke schnell an Bedeutung verliert. Mit zunehmender Schichtdicke wird der Einfluss des Substrates also geringer und das chemische Potential des Films nähert sich dem eines entsprechenden Festkörpers an.

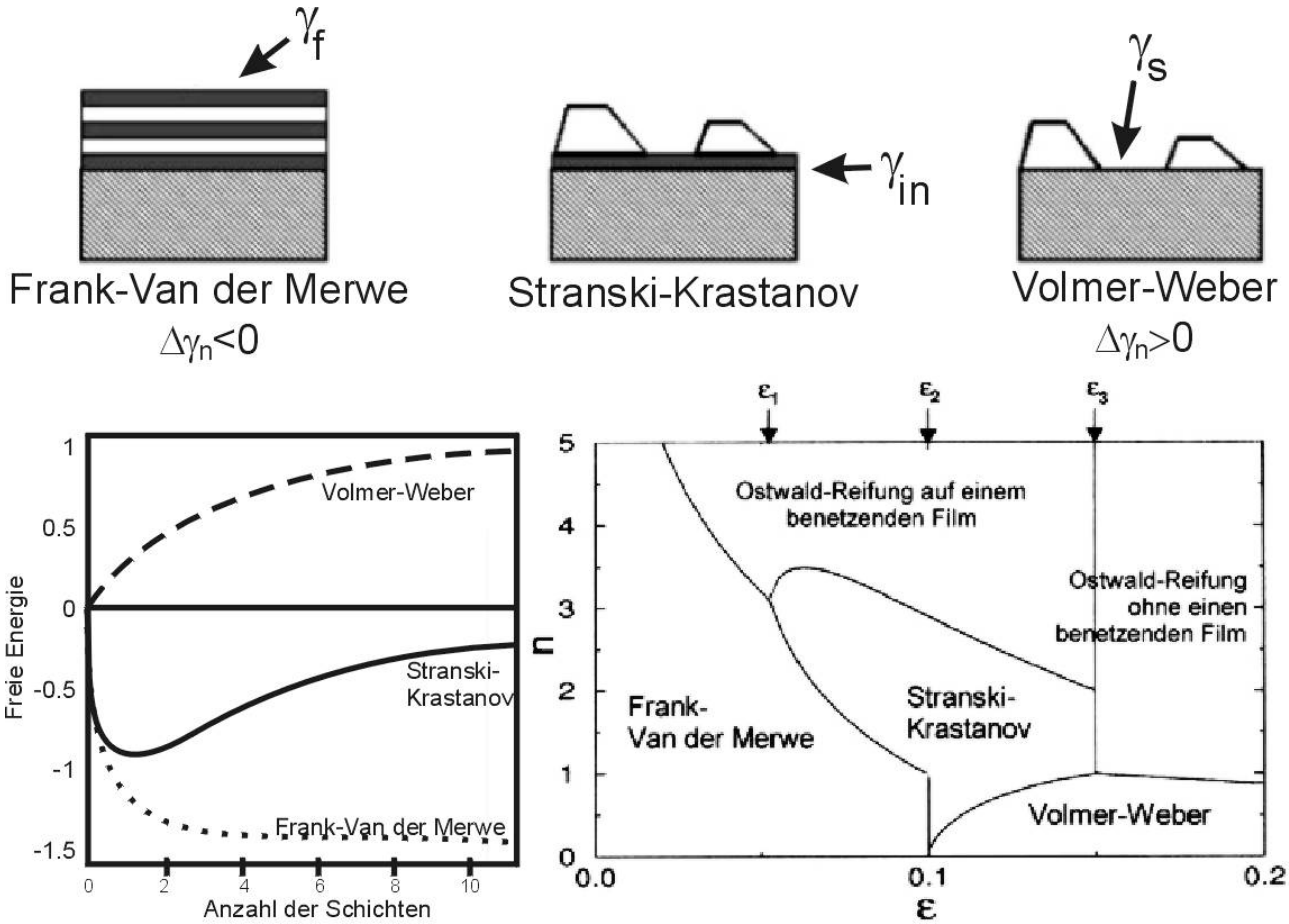


Abb. 2.4.1: (a) *Schematische Darstellung der verschiedenen Wachstumsmodi eines kristallinen Festkörpers auf einem anderen.* **(b)** *Schematische Auftragung der Freien Energien von dünnen Filmen auf einem Substrat als Funktion der nominellen Schichtdicke. Zum Vergleich ist die freie Energie des Substrates und die freie Energie der Filmatome in ihrer Festkörperphase abgezogen. Die Kurven entsprechen dann der Änderung der freien Energie wenn Filmmaterial von seinem Festkörperkristall entfernt und auf ein Substrat abgeschieden wird (aus: [70]).* **(c)** *Von Daruka und Barabási ermitteltes Gleichgewichtsphasendiagramm als Funktion der Bedeckung n und der Fehlanpassung ε (nach [71]).*

Im Fall einer Gitterfehlanpassung zwischen dem wachsenden Film und dem Substrat führt die Zunahme an Verspannungsenergie mit wachsender Schichtdicke n zu einem Anstieg der

Grenzflächenenergie γ_{in} bis bei einer bestimmten Schichtdicke n_{max} $\Delta\gamma_n > 0$ wird. In diesem Fall kommt es zu einem Anstieg der freien Energie, und es bilden sich dreidimensionale Kristalle (Stranski – Krastanov Wachstumsmodus). Wenn bereits für die erste Lage $\Delta\gamma_n > 0$ (n=0), dann bilden sich von Anfang an dreidimensionale Inseln (Volmer–Weber Wachstumsmodus). Wann immer γ_s und γ_f voneinander abweichen, ist zu erwarten, dass der Festkörper mit der größeren Oberflächenenergie sofort oder ab einer bestimmten Schichtdicke dreidimensionale Inseln bilden wird. Diese unverspannten Inseln bilden sich dann, wenn die Aktivierungsenergie für die Bildung von Versetzungen an der Grenzfläche überwunden werden kann [72]. Erst dann wächst der unverspannte, dreidimensionale Festkörper mit seiner eigenen Gitterkonstante. Das Wachstum unverspannter Inseln kann durch einen Ostwald-Reifungsprozess erklärt werden, d.h. größere Inseln wachsen auf Kosten kleinerer, um ihre relative Oberfläche weiter zu verkleinern. Dieses Konzept wurde zunächst für das Kristallwachstum aus übersättigten Lösungen entwickelt [73,74] und von Chakraverty auf das epitaktische Wachstum von Festkörpern ausgedehnt [75]. Daruka und Barabási haben ein Phasendiagramm abgeleitet, das die verschiedenen Wachstumsformen in Abhängigkeit der Bedeckung n und der Fehlanpassung ε zeigt (Abb. 2.4.1c) [71]. Es zeigt, dass oberhalb einer kritischen Gitterfehlanpassung ε_1 stabile Inseln gebildet werden und für ausreichend große Bedeckungen n stets Ostwald-Reifung der Inseln eintritt.

Beim Kristallwachstum involvierte atomare Prozesse wie Adsorption, Oberflächendiffusion, Keimbildung usw. sind schematisch in Abb. 2.4.2 gezeigt. Die Oberflächendiffusion von Adatomen von einem Gitterplatz zu einem benachbarten Gitterplatz besitzt die niedrigste Energiebarriere. Wenn Atome sich zu einer Insel zusammenlagern, werden sie durch die kohäsive Energie zwischen den einzelnen Atomen zusammen gehalten. Da die Randatome aber weniger Nachbarn besitzen, wirken sie destabilisierend (entsprechend einer „eindimensionalen Oberflächenspannung“). Die sogenannte *kritische Keimgröße* definiert den Übergang von einer instabilen Atomanhäufung zu einem stabilen Keim und ist temperaturabhängig. In der *Nukleationsphase* bilden sich ständig neue kritische Keime, da die Wahrscheinlichkeit auf einen bestehenden Keim zu treffen sehr gering ist. Mit zunehmender Bedeckung treffen mehr und mehr Atome auf bestehende Keime (*Wachstumsphase*) bis bei einer bestimmten Bedeckung die Keimbildung vollkommen abbricht (*Sättigungsinseldichte*).

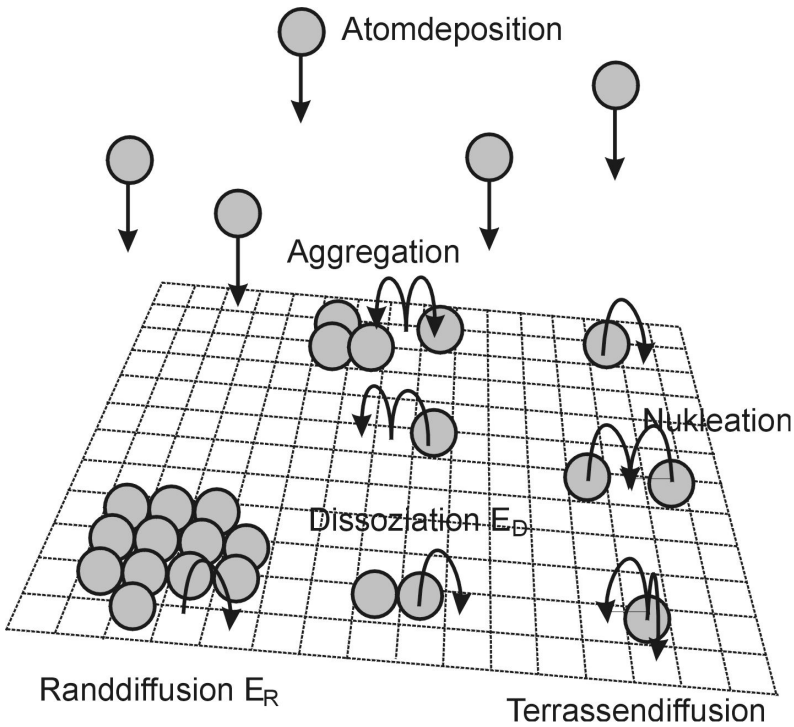


Abb. 2.4.2: *Schematische Darstellung der atomaren Prozesse, die bei der Keimbildung und dem Wachstum auf Oberflächen eine Rolle spielen (verändert nach: [76]).*

Durch Erhöhung der Abscheidungsrate oder durch Erniedrigung der Substrattemperatur wird die Bedingung des Quasigleichgewichts nicht mehr erfüllt, und man erhält eine Übersättigung $\Delta\mu = \mu - \mu_0$ (μ_0: chemisches Gleichgewichtspotential) [77]. In diesem Fall kann die Keimbildungsrate der dreidimensionalen Kristalle so groß werden, dass kontinuierlich Multilagen gebildet werden, bevor die kritische Schichtdicke n_{max} erreicht wird, und man erhält ein pseudo–Frank–Van der Merwe Wachstum. Derartiges Nichtgleichgewichts-Wachstum wird neben der Abscheidungsrate und der Temperatur auch durch die Stufendichte beeinflusst (Abb. 2.4.3). Bei hohen Temperaturen sind die Diffusionslängen größer als die Terrassenbreite und Atome lagern sich an der nächstliegenden Stufenkante an, wo sie die höchste Anzahl an Bindungspartnern finden (*step-flow* Wachstumsmodus). Bei niedrigerer Temperatur (oder höherer Abscheidungsrate) haben die Atome nicht genug Zeit, die nächste Stufe zu erreichen, und auf den Terrassen findet spontane Keimbildung statt. Diese Inseln wachsen, indem sich in der Nähe auftreffende Atome an ihren Kanten anlagern, bis sich die Monolageninseln schließlich zu einem glatten Monolagenfilm zusammenschließen. Bei noch niedrigerer Temperatur bilden sich Keime, wo sie auftreffen, d.h. auch auf einer bereits bestehenden Monolage, so dass rauhe Multilagenfilme entstehen.

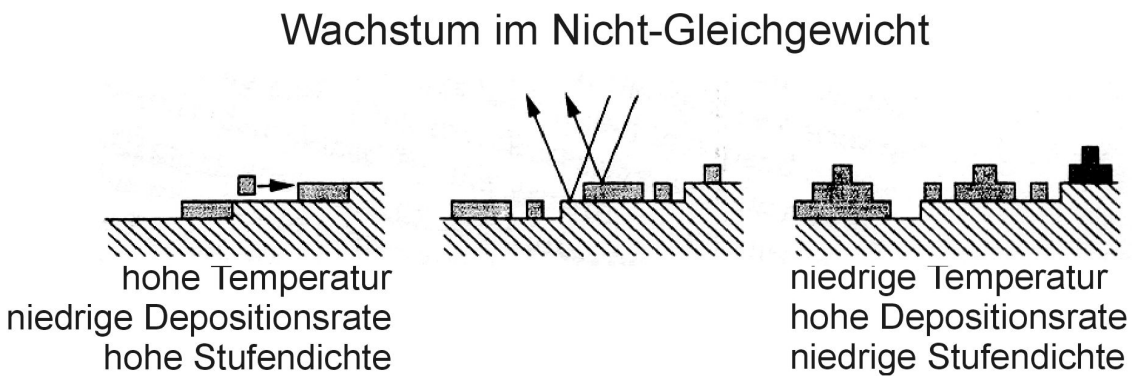


Abb. 2.4.3: *Schematische Darstellung des Wachstums unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen und der Einfluss von Stufen (nach: [78]).*

Das Wachstum wird also oft durch die Wachstumskinetik bestimmt. Einen entscheidenden Einfluss haben hier Diffusionsbarrieren, die an den Ecken und Kanten der entstehenden Inseln oder an Anisotropien des Substrates (Gräben, Stufen) bestehen [79]. Derartige Potentialbarrieren beruhen darauf, dass das diffundierende Atom bei einer Diffusion über eine Ecke oder über eine Stufe seine Koordination im Übergangszustand verringern muss. Wenn die Energie des Systems nicht ausreicht, derartige Barrieren zu überwinden so bilden sich kinetisch bedingte Wachstumsformen aus (z.B. dendritische oder längliche Inseln) [80]. Beispielsweise werden diffundierende Atome, die sich einer Stufenkante nähern, von der Ehrlich-Schwoebel Potentialbarriere teilweise zurückgehalten. Dadurch lagern sich netto mehr diffundierende Atome an aufsteigende Stufenkanten an als über eine Stufenkante hinab diffundieren („*uphill*“ Diffusion). Für abwärts gerichtete Diffusion wurde ein Austausch-Mechanismus vorgeschlagen, bei dem sich das zu einer niedrigeren Stufe diffundierende Atom vor der Stufenkante einlagert (vgl. Abb. 2.4.4) [81]. Bei einem heteroepitaktischen System tauscht das diffundierende Atom Substratnachbarn gegen eine Koordination mit Atomen der gleichen Sorte aus, was ebenfalls mit einer Energiebarriere verbunden ist (schematisch in Abb. 2.4.4 für Cu auf Mo gezeigt).

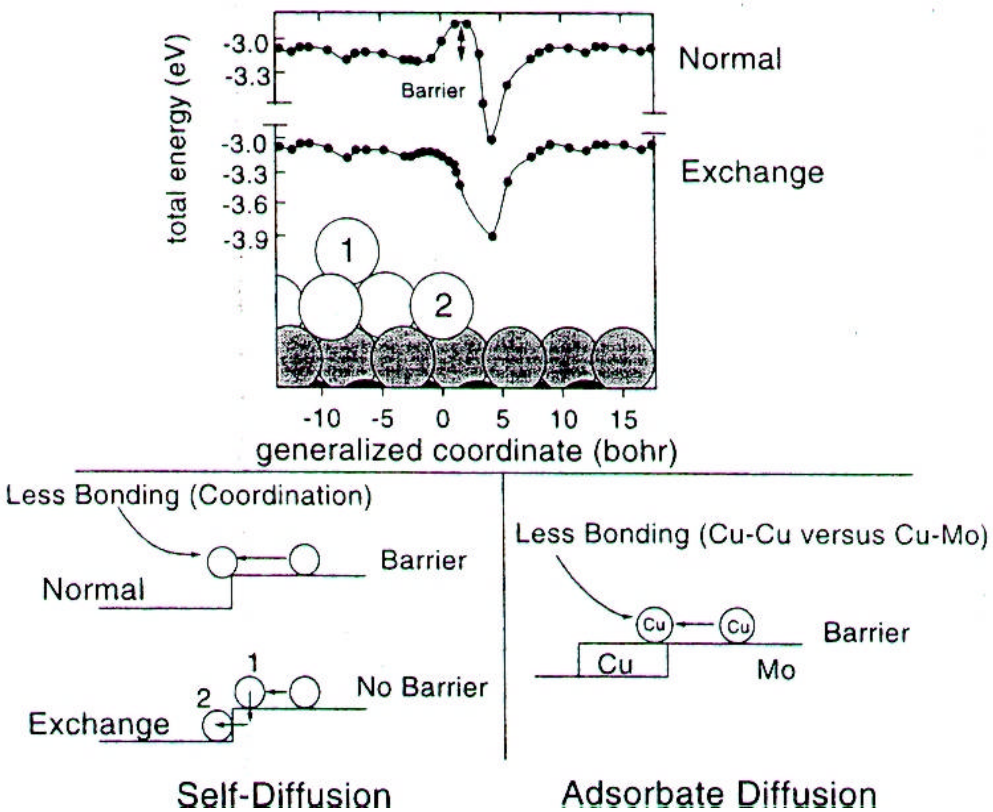


Abb. 2.4.4: *Diffusion an Stufenkanten. Die Diffusionsbarriere an der Stufenkante (Ehrlich-Schwoebel Barriere) kann durch einen Austauschmechanismus reduziert werden. [aus [78], nach [81]]*

Defekte können also einen entscheidenden Einfluss auf die Keimbildungswahrscheinlichkeit haben. Der Einfluss von Gitterfehlern im Inneren des Substrates wird im allgemeinen als gering angesehen [68]. Demgegenüber kann sich die Oberflächenstruktur des Substrates entscheidend auswirken. Die Keimbildung an einer Stufe (Abb. 2.4.5a) führt zu einem stärkeren Einfluss der Grenzflächenenergie (bei Vernachlässigung von Kanten- und Eckenenthalpien), so dass für $\gamma_{in} > \gamma_s + \gamma_f$ Keimbildung bevorzugt auf Terrassen stattfindet und bei $\gamma_{in} < \gamma_s + \gamma_f$ bevorzugt an Stufen oder Hohlecken [68]. Die örtlich wechselnde Oberflächenstruktur kann daher auch unter Gleichgewichtsbedingungen zu Schwankungen der Keimbildungswahrscheinlichkeiten führen. An den Stufen können sich zweidimensionale Analoga der drei Gleichgewichtswachstumsmoden bilden (Abb. 2.4.5b).

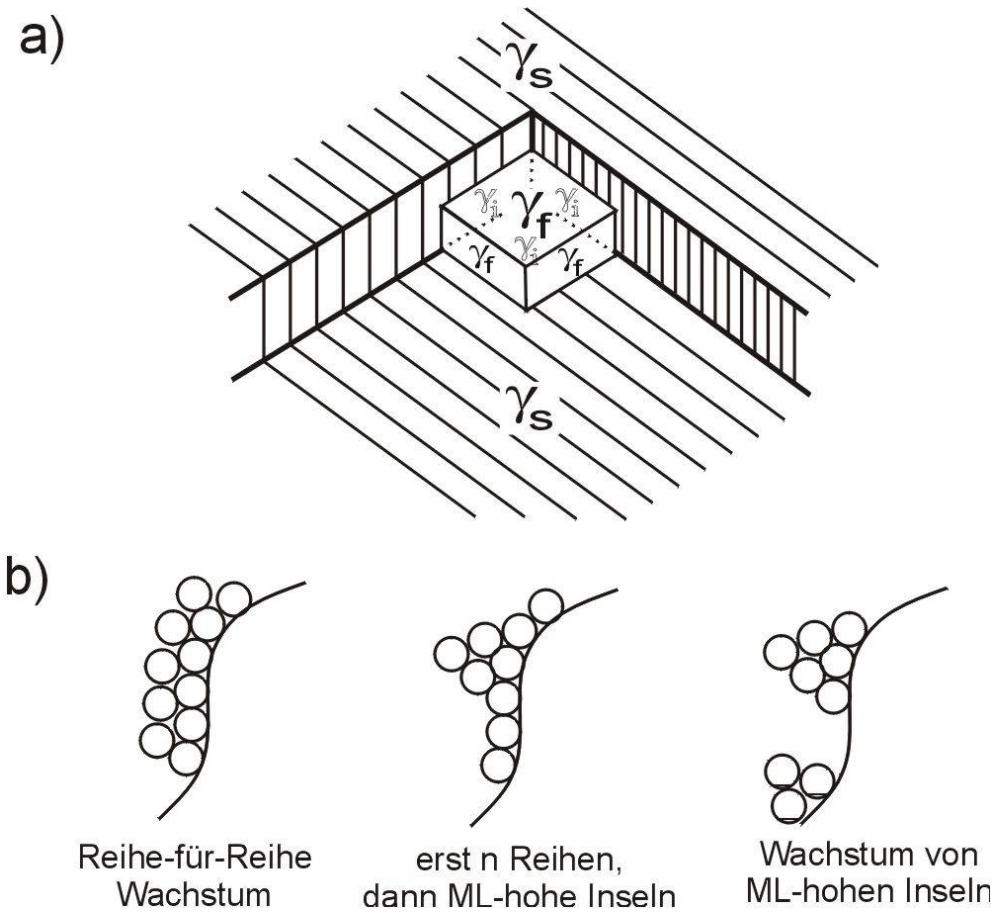


Abb. 2.4.5: (a) *Keimbildung an einer Hohlecke (nach [68]).* **(b)** *Schematische Draufsicht auf zwei durch eine Stufe getrennte Terrassen und Anlagerung von Adatomen an der Stufenkante analog zu den dreidimensionalen Wachstumsmoden aus Abb. 2.4.1a.*

Die Oberflächenmorphologie ist eine Folge davon, dass die Oberflächenenergie von der kristallografischen Orientierung abhängt. Eine flache Oberfläche ist instabil, wenn die Gesamtenergie durch das Aufbrechen in verschiedene Orientierungen unter Beibehaltung der makroskopischen Orientierung abgesenkt wird [82]. Hoch-indizierte Kristallflächen (sog. Vicinalflächen) bestehen aus niedrig-indizierten Terrassen konstanter Breite (z.B. (111)- oder (100)-Terrassen), die durch monoatomare Stufen getrennt sind [83]. Die Oberflächenenergie einer Vicinalfläche ist die Summe aus der Oberflächenenergie der niedrig-indizierten Terrassen, der Stufen- und Eckenenenergie und der Wechselwirkung zwischen benachbarten Stufen [84]. Eine stabile Morphologie ist dann vorhanden, wenn sie eine Tangente in einer Wulff-Konstruktion (Darstellung der Oberflächenenergie gegen den Fehlorientierungswinkel) darstellt [85]. Es hat sich herausgestellt, dass viele saubere Vicinalflächen stabil sind, aber bei hohen Temperaturen oder bei Gas-Adsorption instabil werden [84]. Die thermische Instabilität beruht auf der inherenten Spannung von z.B. Pt(111)-Flächen, die eine Tendenz zur Rekonstruktion zeigen, so dass es

aufgrund von Spannungsabbau bei leicht fehlorientierten Pt(111)-Oberflächen zur Facettierung bzw. *Step bunching* kommt [86,87]. Die Adsorption von Gasatomen an einer Stufe führt zu veränderten Stufen- oder Eckenenergien oder ist auf einer facettierten Fläche möglicherweise energetisch bevorzugt, so dass die Chemisorption von Gasen viele Vicinalflächen verändert [83,88]. So kommt es in Sauerstoffatmosphäre bei Pt(9 9 7)- und Pt(10 10 9)-Einkristallen oberhalb von 600 K zu einer Verdopplung der Stufenhöhe und Terrassenbreite [84,89,90].
Weiterführende Informationen zu den atomaren Prozessen beim Kristallwachstum sind in einigen Übersichtsartikeln zusammengefasst [70,79,91-93].

2.4.2 Epitaxie von Metalloxiden

Das Kristallwachstum von Halbleitern und Metallen ist mittlerweile recht gut untersucht, wohingegen Untersuchungen an Oxiden selten sind. Die meisten Oxide besitzen eine geringere Oberflächenenergie als Metalle [94], daher bilden die meisten Metalle dreidimensionale Partikel („*Cluster*“) wenn sie auf Oxidoberflächen abgeschieden werden [95]. Eine Ausnahme bildet das kürzlich erzwungene lagenweise Wachstum von Co auf hydroxiliertem Al_2O_3(0001), eine Grenzflächenreaktion bindet dabei über die Oberfläche verteilte oxidierte Co-Atome als Ankerpunkte für ein lagenweises Co-Wachstum [96].
Im umgekehrten Fall, dem Wachstum von Oxiden auf Metallsubstraten, ist bei geringem Einfluss der Grenzflächenenergie ein lagenweises Wachstum des Oxidfilmes zu erwarten. Aufgrund des höheren Anteils ionischer Bindungen ist ein geringerer Einfluss von Gitterverspannungen zu erwarten als bei rein kovalenten Verbindungen. Im Fall unpolarer, ionischer Verbindungen (zu dem Begriff der Polarität vgl. Kapitel 2.5) hat sich aber gezeigt, dass Oxide außerordentlich steif sind und Fehlstellenversetzungen oder Mosaikstrukturen gebildet werden [97,98].
Heteroepitaktisches Wachstum von Oxiden auf einem Oxidsubstrat wird hauptsächlich durch die Fehlanpassung der Sauerstoffuntergitter [99], die Oberflächensymmetrie und die Grenzflächenenergie bestimmt [100]. Da die Metallkationen in der Regel deutlich kleiner sind als die Sauerstoffanionen, ist also nicht die Übereinstimmung der Gitterkonstanten, sondern die der Sauerstoffuntergitter entscheidend, wie für Eisenoxide auf Al_2O_3(0001) [100] und Co_3O_4 auf MgO(100) [99] gezeigt wurde. An der Grenzfläche bilden sich in regelmäßigen Abständen Fehlstellen-Versetzungen der Kristallgitter [101]. Die Oberflächensymmetrie und Wahl der Gitterkonstanten kann metastabile Phasen unter Bedingungen stabilisieren, unter denen sie nicht gebildet werden sollten (z.B. γ-Fe_2O_3(001) auf MgO(100) [102]). An der Grenzfläche können Diffusions- und/oder Oxidations-/Reduktionsprozesse auftreten. So hat sich gezeigt, dass für

ausreichend hohe Temperaturen beim Wachstum von Eisenoxiden auf MgO(001) die thermodynamisch stabile binäre Spinellverbindung $Mg_xFe_{3-x}O_4$ gebildet wird [97,103]. Die dreidimensionale Struktur und die Elektrostatik hat einen besonders großen Einfluss auf das Wachstum von Oxiden auf Oxidsubstraten. So konnte gezeigt werden, dass die Elektrostatik und Ionengröße in den ersten Schichten der Grenzfläche das heteroepitaktische Wachstum von Perowskiten auf Kochsalzstrukturen bestimmt [104]. Die elektrostatische Grenzflächenregion des Oxid-Substrates ist oft sehr ähnlich wie die Grenzflächenregion des wachsenden Oxidfilmes (z.B. beim Wachstum von α-Fe_2O_3(0001) auf α-Al_2O_3(0001)), daher ist der Oxidfilm an der Grenzfläche nicht so stark gestört, besonders wenn die Gitteranpassung gut ist [97]. Dies kann nicht nur den Wachstumsmodus beeinflussen, sondern hat möglicherweise auch einen Einfluss auf Oberflächenrelaxationen (vgl. dazu Kapitel 2.5).

Zum Beispiel wurden auf Al_2O_3(0001) Eisenoxidfilme in einem Stranski-Krastanov Wachstumsmodus gewachsen [105]. An der Grenzfläche bildet sich zunächst ein FeO(111) Film, bevor je nach Präparationsbedingungen α-Fe_2O_3 oder Fe_3O_4 gebildet wird [100,106]. Das Wachstum von Vanadiumoxiden auf TiO_2(110) ist recht kontrovers diskutiert hinsichtlich der Struktur des Vanadiumoxidfilmes (V_2O_3 mit Korundstruktur [107] vs. VO_2 mit Rutilstruktur [108]), aber vieles deutet darauf hin, dass hier das Substrat entscheidend die Struktur des Filmes bestimmt, so dass sich bevorzugt ein isomorpher VO_x-Film mit Rutilstruktur bildet.

Bislang ist das Wachstum von Oxiden auf gestuften Substraten nur in Ansätzen untersucht worden. Die meisten Arbeiten beschränken sich auf supraleitende Oxide vom Cuprat-Typ, bei denen das Wachstum auf gestuften $SrTiO_3$- oder MgO-Substraten ausgenutzt wird, um aufgrund eines s*tep-flow* Wachstumsmodus besonders glatte Filme zu erhalten [109-111]. Es konnte gezeigt werden, dass die Keimbildung in diesem Fall bevorzugt an Stufen geschieht und das Oxid in molekularen Einheiten und nicht in Atomlagen wächst [111]. Darüber hinaus wurde der Zusammenhang zwischen der Stufendichte einer TiO_2(110)-Oberfläche mit dem Reduktionsgrad der Oberflächendomänen untersucht. Je nach Reduktionsgrad bilden sich aus elektrostatischen Gründen bevorzugt autokompensierte [001]-Stufen für die (1x1)-Oberfläche und $[\bar{1}\bar{1}0]$-Stufen für reduzierte (2x1)-rekonstruierte Oberflächenbereiche (zum Autokompensationsprinzip vgl. nächstes Kapitel) [112]. Die Stufenatome sind dabei aufgrund ihrer reduzierten Koordination bevorzugte Startpunkte für eine Reduktion der Oberfläche. Die ungünstige Elektrostatik von polaren (s.u.) Oberflächenbereichen führt auch bei dem Wachstum von NiO(111) auf einem leicht gestuften Ni(111)-Substrat zu einem um 8° gekippten Oxidfilm mit einer regelmäßigen Terrassenbreite [113,114]. Auch die Gitterfehlanpassung und der mögliche Spannungsabbau an Stufen wird als Ursache diskutiert. Generell weichen die Oberflächenenergien von vicinalen Oxidoberflächen

deutlich stärker von den niedrig-indizierten Flächen ab als bei Metallen, so dass Oxid-Vicinalflächen energetisch deutlich ungünstiger sind [115]. An Stufenkanten sind daher Relaxationen von erheblicher Bedeutung. Im Fall von instabilen Oberflächen wie zum Beispiel bei $Al_2O_3(10\bar{1}0)$ bilden sich beim Tempern stabilere Facetten [116]. Auch die (0001)-Oberfläche bildet bei längerem Heizen eine regelmäßig angeordnete Stufenstruktur aus [116].

2.4.3 Selbstorganisationsphänomene bei Festkörpern

Die spontane Selbstorganisation von geordneten Nanostrukturen ist ein Forschungsgebiet mit enormem Potential für die Fabrikation immer kleinerer elektronischer oder magnetischer Bauteile sowie für die Grundlagenforschung. Wenn man von einem Festkörper zu niedrigdimensionalen Strukturen geht, so ist zu erwarten, dass sich einige typische, kollektive Festkörpereigenschaften verändern, z.B. Supraleitung, Magnetismus, die elektronische Struktur usw. Daraus ergeben sich grundlegende Fragen der Festkörperphysik wie: Können atomar breite Ketten noch Strom leiten? Wie klein sind die kleinsten möglichen Magnete?

Im Prinzip sind beliebige Nanostrukturen durch die Manipulation von Atomen und Molekülen unter Benutzung von Rastersondentechniken zugänglich (vgl. Kapitel 3.1.4). Als Beispiel für eine derartige Nanostruktur ist in Abb. 2.4.6a die Herstellung des „*Kanji*“-Symbols (jap.: „Atom“) gezeigt. Der serielle Charakter (d.h. die einzelnen Manipulationsschritte werden nacheinander durchgeführt) macht die Herstellung von größeren Nanostrukturen mit Rastersondentechniken sehr aufwendig. Durch Selbstorganisation lassen sich gleichmäßig angeordnete Nanostrukturen in großer Dichte erzeugen. Im folgenden sind einige Beispiele mit Bezug zur vorliegenden Arbeit herausgegriffen, um exemplarisch die Mechanismen der Selbstorganisation bei Metallen und Halbleitern aufzuzeigen. Für weitergehende Informationen sei auf die angegebene Literatur und drei Übersichtsartikel verwiesen [92,117,118].

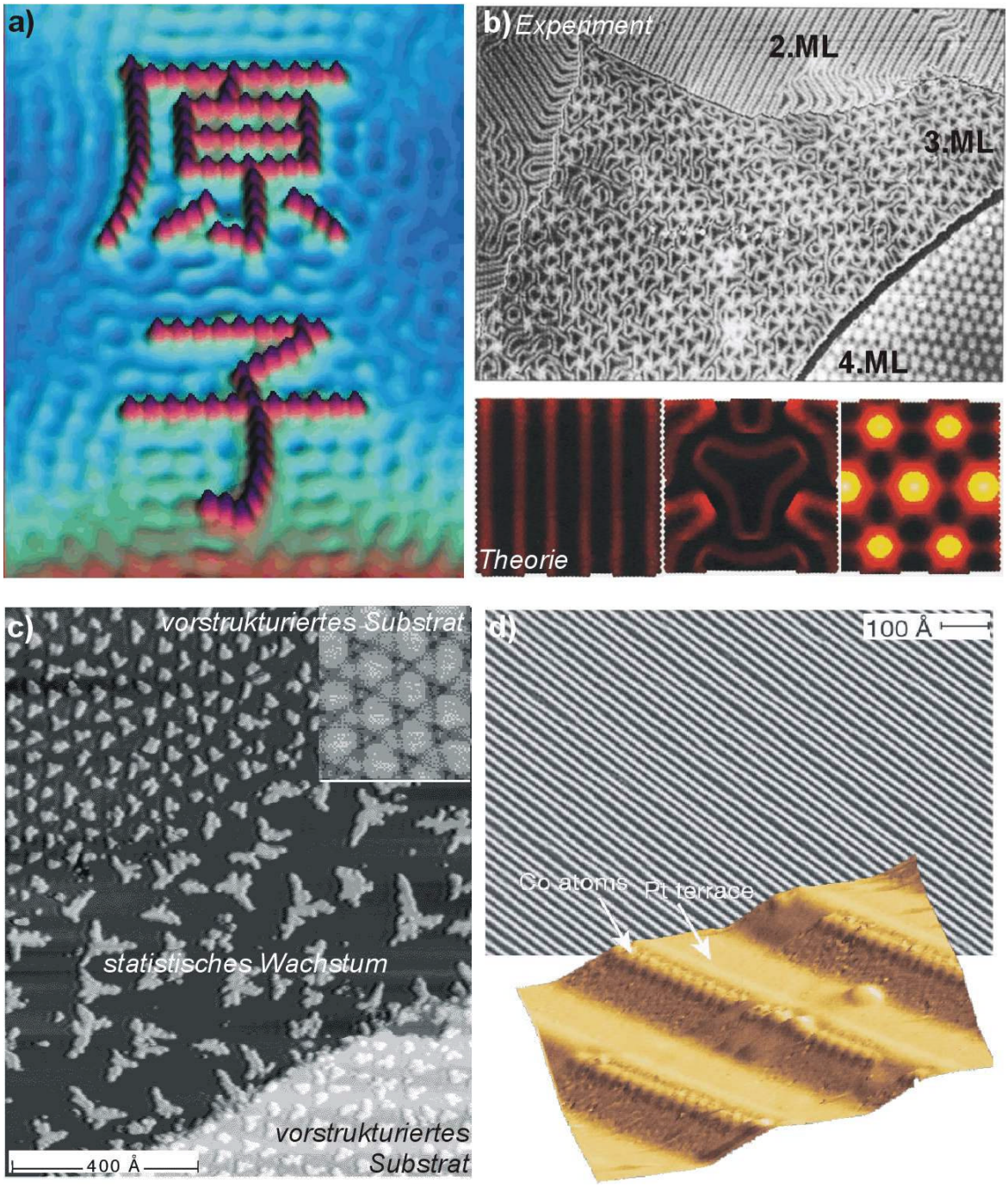


Abb. 2.4.6: *Ausgewählte Beispiele für nanostrukturierte Oberflächen:* **(a)** *Ergebnis der direkten Manipulation von Fe-Atomen auf einer Cu(111)-Oberfläche mittels einer STM-Spitze zu dem japanischen Kanji-Symbol („Atom") (nach: [76]).* **(b) oben:** *STM-Bild eines 2-4ML dicken Cu-Films auf Ru(0001) mit verschieden relaxierten, selbstorganisierten Strukturen (nach: [124]);* **unten:** *Darstellung der Fehlanpassungsenergie für Versetzungsstrukturen von Cu auf Ru(0001) als eine Funktion der Schichtdicke (von links nach rechts zunehmend) (nach: [125]).* **(c)** *Selbstorganisierte vs. statistisch gewachsene Ag-Inseln auf einem mit 1.5 ML Ag vorbedecktem Pt(111) Substrat. Die zweite Monolage Ag bildet ein (25x25)-Versetzungsnetzwerk auf Ru(0001) wie in dem Einsatz oben rechts gezeigt, auf dem sich wohlgeordnet Ag-Inseln abscheiden lassen (nach:[126]).* **(d) oben:** *Periodische Stufenanordnung eines Pt(9 9 7)-Substrates;* **unten:** *Monoatomare Co-Ketten dekorieren die Pt-Stufenkanten. Diese Ketten zeigen eine kurzreichweite ferromagnetische Ordnung über ~15 Atome (nach: [127]).*

Kristallwachstum auf einem fehlangepassten Kristallgitter führt meist zu der Bildung von dreidimensionalen Inseln in einem Stranski-Krastanov Wachstumsmodus (s.o.). Normalerweise geschieht die Keimbildung statistisch mit einer relativ breiten Größenverteilung der Inseln. Erstaunlicherweise haben einige Experimente eine relativ enge Größenverteilung der dreidimensionalen Inseln gezeigt (bei Halbleitern oft als „Quantenpunkte“ bezeichnet) [119]. Unter bestimmten Bedingungen besitzen diese Inseln zudem eine mehr oder weniger ausgeprägte periodische Ordnung auf dem Substrat. Unter Ausnutzung mehrerer heteroepitaktisch gewachsener Schichten („*buried heterolayers*“) lässt sich eine bessere Kontrolle der Größenverteilung und eine außerordentlich regelmäßige Anordnung erhalten [120-123]. Bei dieser Vorgehensweise werden beispielsweise verspannte InAs-Inseln auf einem GaAs-Substrat mit einer weiteren Schicht GaAs bedeckt. Es konnte gezeigt werden, dass mit Wiederholung dieser Schichtfolge die Verteilung und Größe der Inseln außerordentlich an Gleichmäßigkeit zunimmt [122].

Wie für das System Cu/Ru(0001) theoretisch und experimentell gezeigt wurde, kann der Spannungsabbau unter Bildung von Fehlanpassungs-Versetzungen („*misfit dislocations*“) schichtdickenabhängig zu pseudomorphen Wachstum (1. ML Cu), über selbstorganisierte Linienmuster (2. ML Cu), über trigonale Strukturen (3. ML Cu) zu einem vollständig relaxierten Cu Moiré-Muster (>3 ML) führen (s. Abb. 2.4.6b) [124,125]. Eine außerordentlich enge Größenverteilung von nanostrukturierten Inseln mit einem hohen Grad an periodischer, langreichweitiger Ordnung lässt sich auf vorstrukturierten Substraten erhalten (z.B. durch einen verspannten, benetzenden Film oder ein rekonstruiertes Substrat). Ein zweidimensionales Muster von Ni-Inseln wurde in den „Ellbogen“ der Fischgrätenrekonstruktion von Au(111) erhalten [128]. Zwei Monolagen Ag bilden auf Pt(111) ein regelmäßiges Versetzungsnetzwerk, auf dem sich sehr einheitliche, periodisch angeordnete Ag-Inseln abscheiden lassen (s. Abb. 2.4.6c) [126]. In diesem Zusammenhang sei auch auf ultradünne FeO(111)-Filme verwiesen, die ebenfalls schichtdickenabhängige Moiré-Vorstrukturierungen bilden und daher potentiell zu Nanostrukturen führen können [129,130].

Nutzt man die Vorstrukturierung von vicinalen (also gestuften) Substraten [131] oder Grabenstrukturen wie Cu(110) [132,133] oder W(110) [134] aus, so lassen sich auch periodisch angeordnete eindimensionale Ketten durch Selbstorganisation erhalten. Ein Beispiel hierfür ist in Abb. 2.4.6d gezeigt. Die dort gezeigten atomar breiten Co-Ketten an den Stufenkanten eines Pt(9 9 7)-Substrates zeigen zudem eine bei eindimensionalen Ketten nicht erwartete kurzreichweitige ferromagnetische Ordung [127].

Die genannten Beispiele zur Selbstorganisation von metallischen Nanostrukturen oder Halbleiter-Quantenpunkten beruhen also entweder auf der *Ausnutzung von Verspannungen* bei

thermodynamisch kontrolliertem Wachstum (Stranski-Krastanov Inseln, Facettierungen), oder auf unterschiedlichen Keimbildungsraten und Diffusionsbarrieren bei *vorstrukturierten, anisotropen Substraten* (gestuft, rekonstruiert oder mit einem verspannten Fehlstellen-Versetzungsnetzwerk vorbedeckt). Im ersten Fall sind hauptsächlich langreichweitige elastische Wechselwirkungen die Ursache der periodischen Ordnung [135]. Wenn man selbstorganisiertes Wachstum von Oxiden durch den Wachstumsmodus kontrollieren will, so müssen wie in Abschnitt 2.4.2 ausgeführt zusätzliche Faktoren beachtet werden, insbesondere die Elektrostatik, Madelungenergie und potentielle Phasenumwandlungen des wachsenden Films. Es konnte hergeleitet werden, dass elektrostatische Wechselwirkungen aufgrund von Unterschieden in der Austrittsarbeit zweier Materialien zu einer spontanen, periodischen Domänenanordnung führen kann, die die Gesamtenergie des Systems reduziert [136]. Ein derartiger Mechanismus wird für die Bildung von periodischen Domänen aus Cu(110)-(1x1) und Cu(110)-(2x1)O auf mit Submonolagen Sauerstoff bedecktem Cu(110) diskutiert [136,132]. Die Theorie der spontanen Selbstorganisation von Nanostrukturen auf Kristalloberflächen ist in [135] zusammenfassend dargestellt.

2.5 Physikalische Prinzipien von Oxidoberflächen: Autokompensation, Relaxationen und Rekonstruktionen

Wenn man bei Metallen die durchschnittliche Elektronendichte auf kugelförmige Metallatome verteilt, und dann eine Oberfläche schafft, indem der Festkörper in zwei Teile geschnitten wird, so wird zwischen den Oberflächenatomen Ladungsdichte fehlen und über Oberflächenatomen zusätzliche Ladung vorhanden sein. Diese Ladungsdichte verteilt sich gleichmäßig über die Oberfläche, und dies führt zu einer reduzierten Ladungsdichte an Oberflächenatomen, und Relaxationen sind die Folge (insbesondere eine Kontraktion des ersten Ladungsabstandes). Durch eine zusätzliche Umstrukturierung der Oberfläche (Rekonstruktion) versuchen manche Metalle zusätzlich Ladungsdichte auf die Metallatome zurückzuverteilen, um den Oberflächenatomen einen Festkörper-ähnlicheren Zustand zu geben.

Bei mehr kovalenten Materialien existieren durch die reduzierte Koordination von Atomen an einer Oberfläche freie Valenzen, die aus der Oberfläche herausreichen („*dangling bond*s“). Durch Wechselwirkung und Überlappung derartiger freier Valenzen kann sich die geometrische Struktur einer Oberfläche verändern, die Oberfläche rekonstruiert. Besonders die Rekonstruktionen von Halbleitern wurden untersucht, zum Beispiel die Dimerisierung von Si-Atomen auf der Si(100)-Oberfläche zu einer (2x1)-Überstruktur. Bei Verbindungen mit relativ hohen ionischen

Bindungsanteilen wir Oxiden treten noch weitere Schwierigkeiten hinzu [12], die mit der Elektrostatik verknüpft sind und im folgenden erläutert werden.

Die Atome in einem Oxid besitzen aufgrund der hohen Elektronegativität (χ) des Sauerstoffs hohe Partialladungen. Eine Bindung zeigt einen stärker ionischen Bindungsanteil, je größer die Elektronegativitätsdifferenz der beteiligten Atome ist. Auf der Pauling-Skala besitzt Sauerstoff einen Wert von 3.5, zweiwertiges Eisen 1.8 und dreiwertiges 1.9 [137,138]. Pauling hat einen Bindungskovalenz-Parameter definiert, der den kovalenten Charakter einer chemischen Bindung quantifizieren soll.

$$g = \exp\left[-\Delta\chi^2/4\right] \tag{9}$$

Der ionische Charakter wird dann durch

$$i = 1 - g \tag{10}$$

bzw. in einem Festkörper durch

$$i' = 1 - x/Z\, g \tag{11}$$

gegeben (x: Wertigkeit, Z: beteiligte Bindungen). Der ionische Anteil in den Bindungen von FeO und α-Fe_2O_3 kann mit dieser Methode zu 84% bzw. 74% abgeschätzt werden.

Der ionische Anteil der Bindungen und die Polarität der Oberfläche hat einen entscheidenden Einfluss auf die Stabilität eines Kristalls. Ausgehend von klassischen elektrostatischen Kriterien hängt die Stabilität einer Verbindungsoberfläche von der Ladungsverteilung in Struktureinheiten ab, die sich senkrecht zur Oberfläche wiederholen. Tasker hat ein System zur Klassifizierung ionischer Oberflächen angegeben, das auf einer elektrostatischen Betrachtung der Dipolmomente senkrecht zur Oberfläche beruht [139,140]. Die Schichten senkrecht zur Oberfläche werden zu gleichartigen Wiederholungseinheiten zusammen gefasst. Es lassen sich drei Klassen unterscheiden (Abb. 2.5.1): Typ 1 oder Typ 2 Oberflächen besitzen beide kein Dipolmoment in deren Wiederholungseinheit, unterscheiden sich jedoch durch die Ladung, die die einzelnen Schichten innerhalb der Wiederholungseinheit tragen. Ein Beispiel für eine Typ 1 Oberfläche, bei der jede Schicht elektrisch neutral ist, ist die (100)-Fläche von Natriumchlorid-Strukturen wie z.B. FeO(100). Zur zweiten Klasse gehören Oberflächen, bei denen zwischen zwei Netzebenen zwar ein Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche besteht, dieses aber innerhalb der zusammengesetzten Wiederholungseinheit elektrisch neutral ist. Hierzu gehört die eisenterminierte α-Fe_2O_3(0001)-Oberfläche.

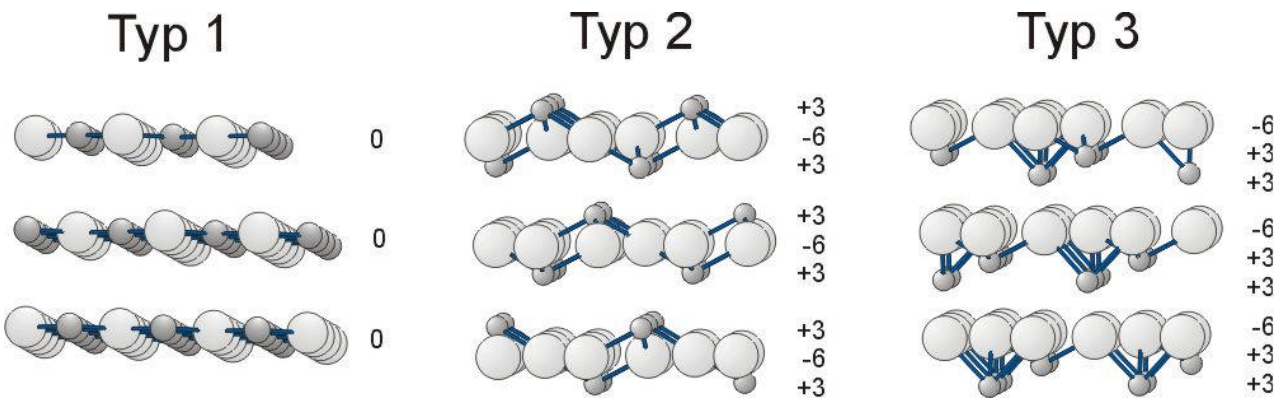


Abb. 2.5.1: *Klassifizierung von ionischen Oberflächen nach Tasker [139] am Beispiel von FeO(100) (Typ 1), einer eisen- (Typ 2) und einer sauerstoffterminierten (Typ 3)* a-*Fe_2O_3(0001)-Oberfläche. Die Bindungen zwischen den zusammengesetzten Wiederholungseinheiten sind weggelassen, um die Wiederholungseinheiten hervor zu heben. (Kleine, dunkelgraue Atome: Fe; große, hellgraue Atome: O).*

Im Gegensatz zu Typ 1 und Typ 2 Oberflächen besitzen Typ 3 Oberflächen ein Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche, welches sich in der Kristallwiederholungseinheit nicht aufhebt, so dass ein Gesamt-Diplomoment ungleich Null resultiert. Solche Oberflächen werden polar genannt und sollten nicht stabil sein. Beispiele sind die (111)-Oberfläche von Fe_3O_4 und die sauerstoffterminierte α-Fe_2O_3(0001)-Oberfläche.

In polaren Oberflächen folgen alternierend Atomlagen mit Flächenladungsdichten $+\sigma$ und $-\sigma$ mit dem Abstand R. Dies ist in Abbildung 2.5.2 am Beispiel eines sauerstoffterminierten α-Fe_2O_3(0001)-Kristalls gezeigt. Aus Doppellagen mit zwei entgegengesetzt geladenen Schichten lässt sich ein elektrisch neutraler Hämatit-Kristall vom Typ 3 aufbauen (Abb. 2.3.2a). Die geladenen Doppellagen produzieren ein konstantes eletrostatisches Feld $E=\sigma/\varepsilon_0$ innerhalb der Schichten, während zwischen aufeinanderfolgenden Doppellagen E=0 ist. Mit zunehmender Zahl von Doppellagen steigt dieses elektrostatische Potential linear an und divergiert für $N\rightarrow\infty$, daher rührt die Instabilität derartiger Oberflächen.

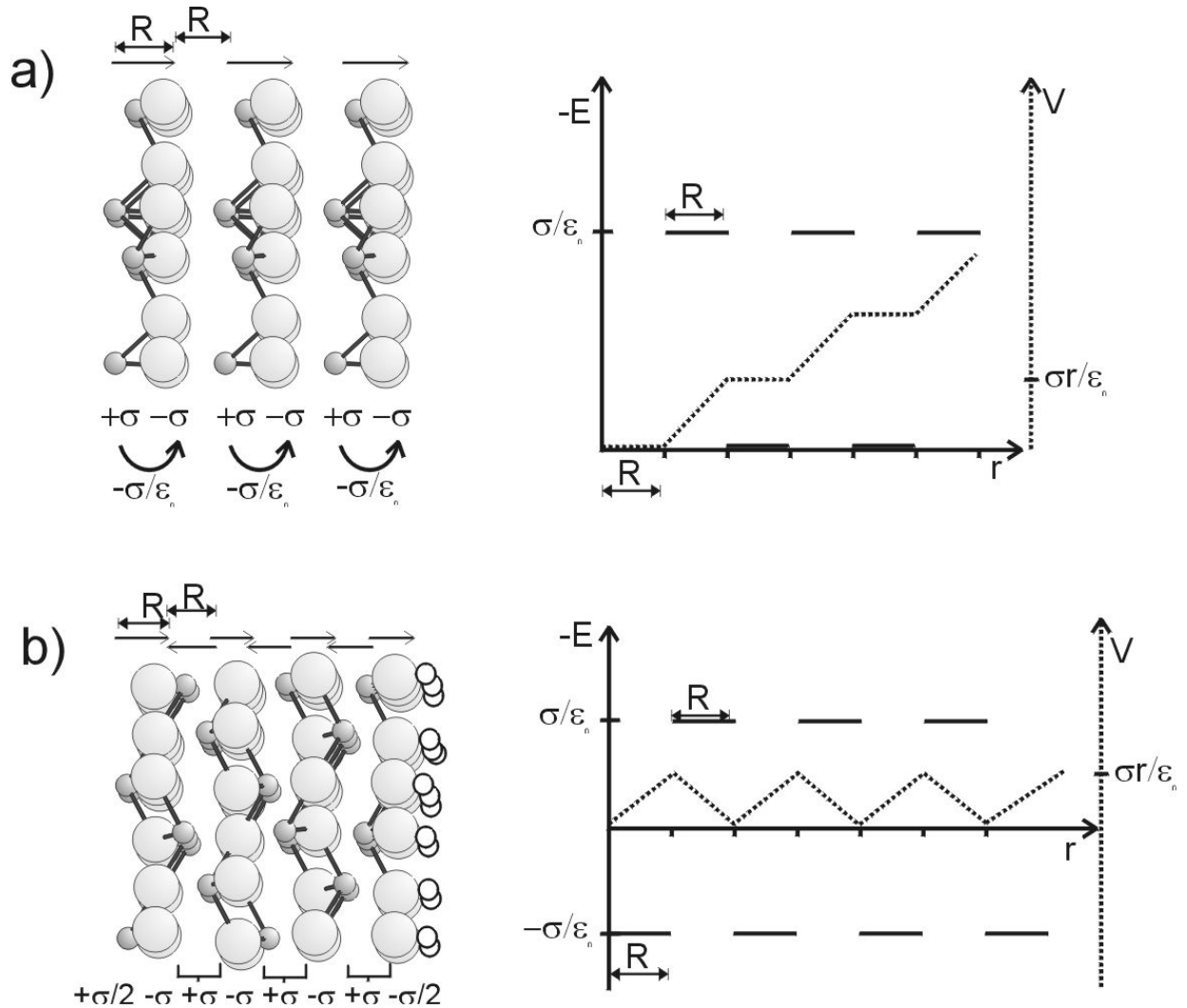


Abbildung 2.5.2: *Instabilität* **(a)** *und Möglichkeit der Stabilisierung von polaren Oberflächen* **(b)** *am Beispiel einer OH-terminierten* a-Fe_2O_3*(0001)-Oberfläche. (Kleine, dunkelgraue Atome:* Fe^{3+}*; große, hellgraue Atome:* O^{2-}*; weisse, kleine Atome:* H^{+}*).*

Derartige Oberflächen lassen sich nur dann stabilisieren, wenn die Ladungsdichte in der Oberflächenregion verändert wird. Dies lässt sich entweder durch eine Veränderung der elektronischen Oberflächenstruktur [140] (Ladungsdichteumverteilung als Antwort auf das polare elektrostatische Feld; ganz oder teilweise besetzte Oberflächenzustände; Oberflächenmetallisierung o.ä.) oder durch starke Veränderungen der Oberflächenstöchiometrie (Oberflächendefekte, Rekonstruktionen, Facettierung, Adsorption von geladenen Fremdatomen/-ionen usw.) erreichen. Dies ist für sauerstoffterminiertes α-Fe_2O_3(0001) in Abbildung 2.5.2b gezeigt. Wenn die Oberflächenschicht aufgrund von Sauerstoff-Fehlstellen nur die Hälfte der Ladung trägt oder durch H-Atome eine Hälfte der Ladung ausgeglichen wird, so lässt sich eine ungeladene Wiederholungseinheit formulieren, die einer Oberfläche vom Typ 2 entspricht. Das Potential bleibt endlich und wechselt mit zunehmender Schichtdicke zwischen 0 und $\sigma R/2\varepsilon_0$.

Rekonstruktionen sättigen entweder freie Koordinationsstellen („*dangling bonds*“) durch Rehybridisierung, oder sie überführen sie in nicht-bindende, elektronische Zustände [141]. Eine oktopolare Rekonstruktion wurde für NiO(111) vorgeschlagen [142]. Entfernung von Ionen aus der obersten Schicht oder Adsorption von geladenen Teilchen bewirken ebenfalls eine Verringerung der Ladungsdichte in der obersten Schicht [138,142,143]. Die lange nicht verstandene Stabilität der polaren, unrekonstruierten ZnO(0001)- bzw. ZnO($000\bar{1}$)-Oberfläche konnte kürzlich durch einen elektronischen Ladungstransfer von 0.17 Elektronen zwischen der auf beiden Seiten zwingend vorliegenden Zn- und O-Terminierung erklärt werden [143].

Claudine Noguera hat kürzlich darauf hingewiesen, dass die elektrostatische Stabilität von polaren Filmen aufgrund der zweiten Grenzfläche zum Substrat von der Betrachtung halb-unendlicher Kristalle abweichen kann [140]. Dies ist in Abb. 2.5.3 schematisch für α-Fe_2O_3(0001) gezeigt. Wenn ein α-Fe_2O_3(0001)-Film mit einer Eisenschicht an ein Substrat gebunden ist, lassen sich ausgehend vom Substrat Wiederholungseinheiten vom Typ 2 formulieren. Es kann jede Terminierung stabilisiert werden, da kein makroskopisches Dipolmoment mehr vorliegt, und eine Sauerstoffterminierung besitzt lediglich ein Oberflächendipolmoment durch die oberste Lage, das sich leicht (z.B. durch Relaxationen) ausgleichen lässt (Abb. 2.5.3a). Eine eisenterminierte Oberfläche ist mit keinem Dipolmoment verbunden (Abb.2.5.3b). Im Fall einer Sauerstoffterminierung an der Grenzfläche sollte ausschließlich eine eisentermineirte Oberfläche stabil sein, die mit einem geringen Grenzflächendipolmoment verknüpft ist (Abb. 2.5.3c). Eine andere Situation ergibt sich, wenn ein polares Oxid auf einem strukturell ähnlichen Oxidsubstrat gewachsen wird, kann sich der Film wieder wie ein halbunendlicher Kristall verhalten, wenn der Einfluss der unterschiedlichen Kationen in Film und Substrat gering ist, wie z.B. beim Wachstum von α-Fe_2O_3(0001) auf α-Al_2O_3(0001). Wenn man Strukturuntersuchungen vergleicht, muss man unbedingt berücksichtigen, ob die Untersuchungen an halbunendlichen Kristallen oder an epitaktischen Filmen auf einem Metall- oder einem Oxidsubstrat erhalten wurden, da die resultierenden Relaxationen sich deutlich unterscheiden können.

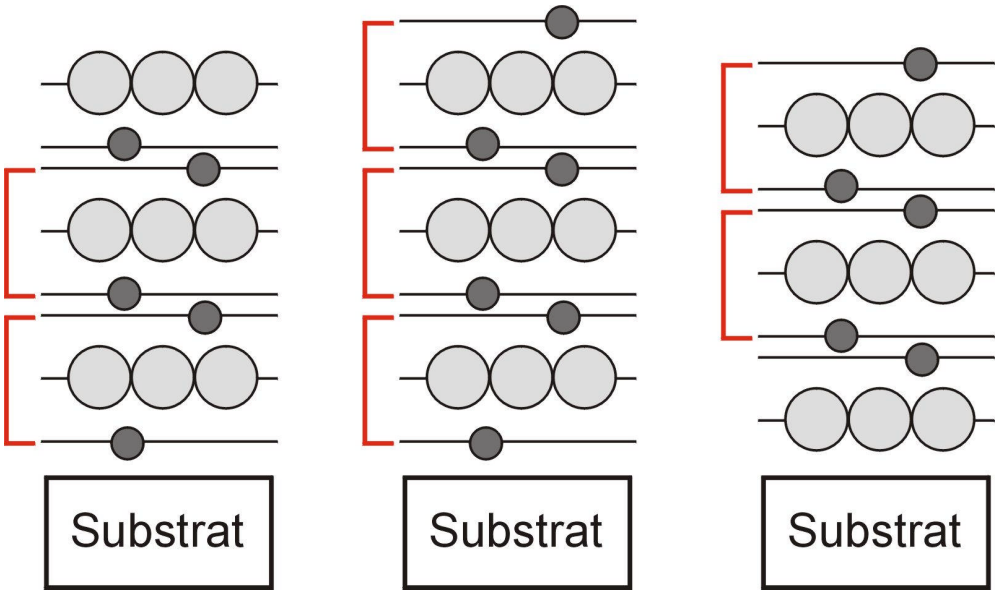


Abb. 2.5.3: *Schematische Seitenansicht von* a-*Fe_2O_3(0001)-Filmen auf einem Substrat mit verschiedenen Schichtenanordnungen. Die Klammern geben ladungsneutrale Wiederholungseinheiten an. In diesen Konfigurationen existiert kein makroskopisches Dipolmoment. (Kleine, dunkelgraue Atome: Fe^{3+}; große, hellgraue Atome: O^{2-}; Abbildung verändert nach [140]).*

Die hier vorgestellten Überlegungen sind nur für vollständig ionische Kristalle gültig. Die Metall-Sauerstoff-Bindungen in Oxiden enthalten sowohl kovalente als auch ionische Beiträge. Die elektronische Struktur und die Ionizität von Oxidoberflächen kann darüber hinaus aufgrund der reduzierten Bindungsumgebung erheblich davon abweichen. *Ab-initio* DFT-Rechnungen der V_2O_5(010)-Oberfläche zeigen in einer Mulliken-Populationsanalyse, daß die Atomladungen der Atome im Vergleich zu den formalen Valenzladungen erheblich reduziert sind [145]: Auch für die Aluminium- und Sauerstoffatome im α-Al_2O_3(0001) wurden reduzierte Mulliken-Ladungen berechnet [146]. Dies verdeutlicht, dass Oxide und deren Oberflächen einen erheblichen kovalenten Bindungsanteil und somit eine reduzierte Ladungsdichte aufweisen. Eine Kontraktion der obersten Atomschicht ermöglicht eine bessere Überlappung der Atomorbitale und erhöht den kovalenten Bindungsanteil der Bindungen in der Oberflächenregion. Dies wirkt also stabilisierend auf polare Oberflächen indem die Oberflächenenergie erniedrigt bzw. das Dipolmoment reduziert wird, allerdings sind Relaxationen alleine niemals in der Lage, ein bestehendes Dipolmoment auszugleichen [140]. Dies kann nur durch Veränderungen der Oberflächen-Stöchiometrie oder durch eine vollständige oder teilweise Besetzung von Oberflächenzuständen im Leitungsband oder durch die Bildung von unbesetzten Oberflächenzustände im Valenzband geschehen.

2.6 Magnetismus und Struktur der Eisenoxide

Ungepaarte Elektronen besitzen einen „Spin“, d.h. als ein Teilchen aufgefasst, führen sie eine Rotationsbewegung um die eigene Achse aus. Da mit dem Spin ein magnetisches Moment verbunden ist, verhalten sich die Elektronen wie kleine Stabmagneten und beeinflussen sich gegenseitig. Nach der Hundschen Regel sind ungepaarte Elektronen in verschiedenen Orbitalen parallel ausgerichtet und besitzen die gleiche Magnet-Quantenzahl (und unterschieden sich in einer anderen Quantenzahl). In einem Festkörper kommt es aufgrund der Ligandenfeldaufspaltung je nach Stärke des Ligandenfeldes zu einer *low-spin* oder *high-spin* Konfiguration mit mehreren ungepaarten Elektronen. Eine Substanz mit mehreren ungepaarten Elektronen nennt man *paramagnetisch*. Richten sich die magnetischen Momente von benachbarten paramagnetischen Atomen oder Ionen in einem Festkörper über größere Bereiche parallel zueinander aus, so ist der Festkörper *ferromagnetisch*. Sind gleich viele magnetischen Momente antiparallel ausgerichtet, so ist die Substanz *antiferromagnetisch*. In Abhängigkeit von der Temperatur findet man hier ein Maximum der Suszeptibilität (Maß der Magnetisierung in einem Magnetfeld) bei der Néel-Temperatur, da die thermische Bewegung die antiparallele Ausrichtung aller Teilchen mit zunehmender Temperatur zunächst verhindert, bevor eine statistische Gleichverteilung der Spinorientierungen angenommen wird. Bei einer *ferrimagnetischen* Substanz sind ebenfalls die magnetischen Momente antiparallel ausgerichtet, allerdings besitzen Teilchen mit entgegengesetzten magnetischen Momenten eine unterschiedliche Häufigkeit bzw. verschieden große magnetische Momente. Hierzu zählen die Spinell-Ferrite γ-Fe_2O_3 und Fe_3O_4.

Das Zustandekommen des Magnetismus anhand der Kristallstruktur von Fe_3O_4 ist schematisch in Abb. 2.6.1 gezeigt. Die beiden unterschiedlich koordinierten Kationenplätze (tetraedrische Fe^{3+} und oktaedrische Fe^{3+} bzw. Fe^{2+}) bilden die Grundlage zweier sich durchdringender magnetischer Untergitter. Die Spins der tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Kationen sind unterhalb der Curie-Temperatur antiparallel ausgerichtet und verschieden groß, d.h. sie gleichen sich nicht aus. Die Kopplung geschieht über verbrückende Sauerstoffatome (Superaustausch). Die bevorzugte Magnetisierungsrichtung ist entlang der kubischen [111]-Raumdiagonalen. Allerdings sind Teilchen kleiner als 6 nm bei Raumtemperatur paramagnetisch [6]. Die Toleranz der Spinellstruktur gegen Substitution der Metalle und deren Besetzung (inverser oder normaler Spinell) sowie die Existenz zweier magnetisch antiparallel ausgerichteter Untergitter ermöglichen eine Anpassung der magnetischen Eigenschaften von Spinellen an gegebene Anforderungen (z.B. verschieden leichte Ummagnetisierbarkeit).

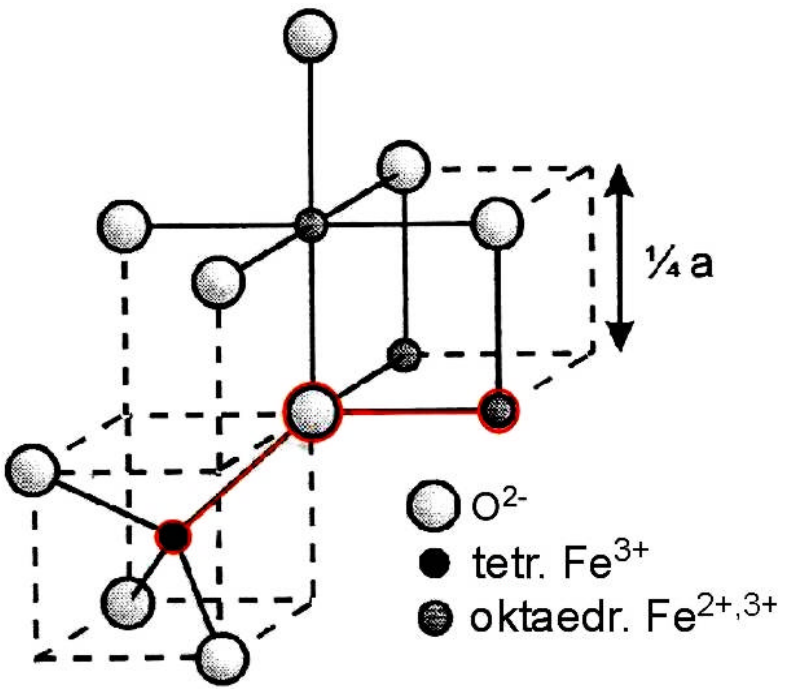


Abb. 2.6.1: *Schematische Darstellung der wichtigsten magnetischen Wechselwirkung im ferrimagnetischen Spinell Fe_3O_4 über einen Superaustausch zwischen tetraedrischen und oktaedrischen Eisenkationen (Fe-O-Fe Winkel 127°) (aus: [147]).*

Die magnetischen Eigenschaften der beiden anderen Eisenoxide sind für Anwendungen weniger interessant: Hämatit ist oberhalb von 956 K paramagnetisch, darunter schwach ferromagnetisch bis etwa 260 K. Unterhalb von 260 K gibt es einen Phasenübergang zu einem antiferromagnetischen Zustand [6]. Wüstit ist paramagnetisch bei Raumtemperatur und wird antiferromagnetisch unterhalb von 203-211 K (je nach Defektanzahl) mit Spins parallel und antiparallel zur [111]-Richtung [6].
In magnetischen Speichermedien wird eine Information in kleinen magnetischen Domänen oder Partikeln gespeichert. Heutzutage sind die Abmessungen derartiger Partikel im Bereich von 100 nm mit einer Informationsdichte von 500 Mbits/in^2. Für eine Erhöhung der Speicherkapazität müssen die magnetischen Bereiche weiter miniaturisiert werden, dies ist durch die herkömmliche Mikrostrukturierung nicht mehr möglich, aber möglicherweise durch Selbstorganisationsprozesse zugänglich. Mit der zunehmenden Miniaturisierung von magnetischen Strukturen verändern sich die magnetischen Eigenschaften. Für Partikelgrößen unterhalb der Größe einer einzelnen magnetischen Domäne sollten stabile, einfache Magneten entstehen. Da die starken Wechselwirkungen zwischen benachbarten magnetischen Domänen wegfallen, würde bei einer Verwendung in Speichermedien das Rauschen beträchtlich vermindert. Zudem ließe sich jedes magnetische Partikel als ein einzelnes Bit nutzen. Bei einer weiteren Verkleinerung der magnetischen Strukturen erreicht man die superparamagnetische Grenze. *Superparamagnetismus* ist ein Ergebnis einer magnetischen Anisotropie, d.h. die Spins sind bevorzugt entlang bestimmter

kristallografischer Richtungen ausgerichtet (z.B. [111] bei Fe_3O_4). Wenn die Temperatur ausreicht, um die Energiebarriere für eine Spinumkehr zu überwinden, so kommt es zur *superparamagnetischen Relaxation* (spontane Fluktuationen der Spinumkehr), und das beobachtete magnetische Feld ist reduziert oder abwesend. Superparamagnetismus taucht für Eisenoxide bei Raumtemperatur für Partikelgrößen kleiner ~10 nm auf. Kleinere Strukturen sind für eine magnetische Anwendung nur dann interessant, wenn sie eine hohe *blocking*-Temperatur besitzen, unterhalb derer die thermische Energie nicht für eine Spinumkehr ausreicht. Da der Magnetismus ein koorperatives Phänomen ist, d.h. das Verhalten vieler Teilchen in einem Festkörper ist gekoppelt, ist zu erwarten, dass der Magnetismus unterhalb einer gewissen Teilchengröße verschwindet.

Je kleiner die magnetischen Partikel werden (genauso bei dünnen Filmen), umso mehr hat das hohe Oberfläche/Volumen-Verhältnis einen entscheidenden Einfluss auf den Magnetismus. Bei ultradünnen Filmen (20-30 Atomlagen) wird generell aufgrund der magnetostatischen Energie erwartet, dass die bevorzugte Magnetisierungsrichtung parallel zur Oberfläche liegt, da es so am wenigsten freie magnetische Pole gibt (Form-Anisotropie) [148]. Die bereits angesprochene magnetokristallografische Anisotropie (z.B. die bevorzugte Spinausrichtung in [111]-Richtung bei Fe_3O_4) und auch die Größe des magnetischen Moments ist wegen der fehlenden Nachbarn an einer Oberfläche um 1-2 Größenordnungen größer als im Festkörperinneren (Oberflächen-Anisotropie) [148]. Bei dünnen Filmen oder Kleinststrukturen konkurrieren beide Effekte, so dass in Abhängigkeit der Schichtdicke und der Temperatur ein neues magnetisches Phänomen bei Variation dieser Parameter auftreten kann, die Spin-Reorientierung (SRT), die eine 90°-Drehung der Magnetisierungsrichtung von parallel in die Oberflächen-Ebene oder umgekehrt hervorruft. Bei verspannten Filmen mit einer Gitterfehlanpassung kommt zusätzlich noch eine Verspannungs-induzierte magnetische Anisotropie hinzu (*Magnetostriction*).

Interessant ist auch die Frage, ob eindimensionale, monoatomare Ketten noch kollektive Eigenschaften zeigen können. Nach dem Ising-Modell sollten unendlich lange, eindimensionale Ketten spontan in kleine Segmente mit unterschiedlicher Magnetisierungsrichtung zerfallen, die eine langreichweitige ferromagnetische Ordnung bei endlichen Temperaturen verbietet [149,150]. Kürzlich konnten aber monoatomare Co-Ketten auf einem gestuften Pt-Einkristall hergestellt werden, die aus einzelnen thermisch fluktuierenden, ferromagnetisch gekoppelten Atomen bestehen, die unterhalb von 263 K in einen langreichweitig geordneten ferromagnetischen Zustand übergehen [127].

Eine Reihe von ungewöhnlichen Effekten bei magnetischen Kleinststrukturen versprechen ein hohes Anwendungspotential, z.B. der Riesenmagneto-Widerstands- (GMR) Effekt [151,152]. Für

derartige Anwendungen wird eine Quelle von spin-polarisierten Elektronen benötigt: Wenn die Elektronen mit einer Spinorientierung leitend sind, und die der entgegengesetzten Spinorientierung nicht-leitend, so wird das Material „halb-metallisch“ genannt, und der Anteil spin-polarisierter Elektronen beträgt 100%. Spin-aufgelöste DFT-Rechnungen haben gezeigt, dass die Elektronen in Fe_3O_4 am Fermi-Niveau 100% spin-polarisiert sind, daher sind dünne Fe_3O_4-Filme vielversprechende Kandidaten für Anwendungen in *spin valves* oder magnetischen Tunnel-Verbindungen [153]. Magnetische Nanostrukturen sind auch von Interesse für potentielle Entwicklungen in der *Spintronic* (magnetoelektronische Bauteile) [148].

In der Gruppe von Roland Wiesendanger werden die magnetischen Eigenschaften von Kleinststrukturen mit einem spin-polarisierten Rastertunnelmikroskop (vgl. Kapitel 2.4) untersucht. Mit dieser Technik wurde u.a. die (001)-Fläche von Fe_3O_4 untersucht, die sowohl Sauerstoffanionen als auch oktaedrisch koordinierte Eisenkationen enthält. Bei diesen Experimenten konnte die unterschiedliche Größe des Magnetisierungsvektors von Fe^{2+} und Fe^{3+} und eine entsprechend vergrößerte Einheitszelle mit atomarer Auflösung gemessen werden [154]. Dies wurde damit gedeutet, dass der Verwey-Übergang an der Oberfläche aufgrund der reduzierten Koordination der Fe-Kationen erst oberhalb Raumtemperatur stattfindet und daher der schnelle Ladungsübertrag zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} eingefroren ist.

Diese Beispiele zeigen, dass die Herstellung und Untersuchung von magnetischen Nanostrukturen von hohem Interesse für ein grundlegendes Verständnis des Magnetismus ist. Die magnetischen Eigenschaften von Kleinststrukturen sind in einem Übersichtsartikel von Himpsel et al. ausführlich diskutiert [78].

3. Methoden und Experimentelles

3.1 Beugung niederenergetischer Elektronen

3.1.1 Kristallografie in zwei Dimensionen

Die Ewaldsche Konstruktion ist ein Hilfsmittel, um die Streubedingungen zu veranschaulichen (Abb. 3.1.1). Dazu zeichnet man den Vektor $\vec{k}_0$ von einem beliebig gewählten, reziproken Gitterpunkt als Ursprung ausgehend in das reziproke Gitter ein. Der Streuvektor sei $\vec{K} = \vec{k}_1 - \vec{k}_0$ und bei elastischer Streuung ist $|\vec{k}_1| = |\vec{k}_0| = 2\pi/\lambda$ (mit λ Wellenlänge der Strahlung). Alle Punkte auf der Kugel um das „Fußende" von $\vec{k}_0$ mit dem Radius $r = |\vec{k}_0| = |\vec{k}_1|$ beschreiben die Endpunkte des Vektors $\vec{K} = \vec{k}_1 - \vec{k}_0$. Wenn der Kreis durch Punkte des reziproken Gitters geht, ist die Streubedingung $\vec{G} = \vec{K}$ erfüllt und es entsteht ein Beugungsreflex.

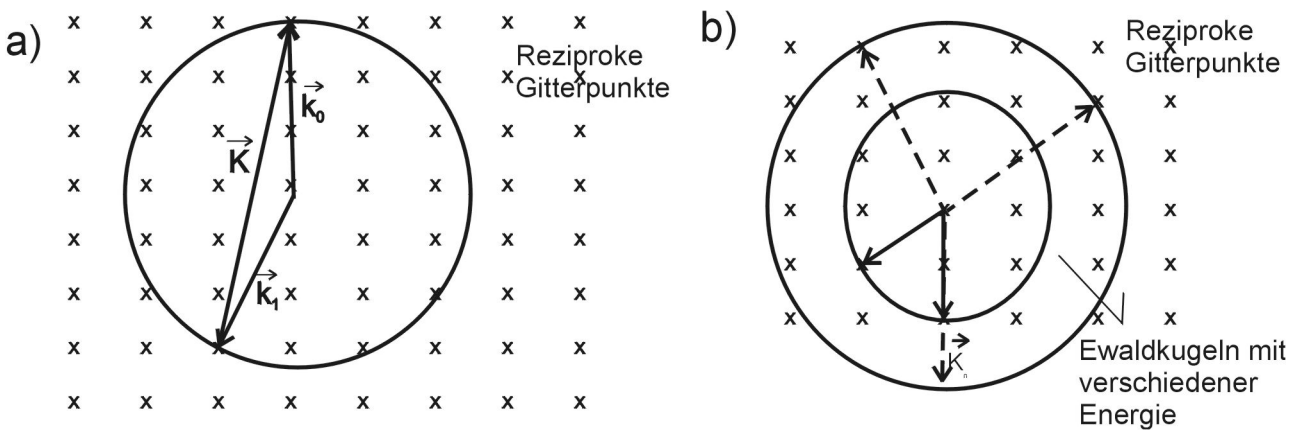


Abb. 3.1.1: (a) *Die Streubedingung in der Ewaldschen Konstruktion.* $\vec{K}$ *ist der Streuvektor* $\vec{K} = \vec{k}_1 - \vec{k}_0$. **(b)** *Ewaldkugeln mit verschiedener Energie: Der Radius der Ewaldkugel ist proportional zu* $1/\lambda$ *und damit zu* $\sqrt{E}$.

Für die Oberflächenstrukturanalyse sind im wesentlichen drei wichtige Beugungsmethoden zu nennen, die in Abbildung 3.1.2 gezeigt sind: Röntgenbeugung (a), Heliumatom-Streuung (b) und die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED, c). Röntgenstrahlen wechselwirken nur sehr schwach mit Materie, die Streuung erfolgt in allen drei Dimensionen und kann durch Einfachstreuprozesse beschrieben werden. Die dreidimensionale Periodizität eines Einkristalls erzeugt Beugung entsprechend den drei Laue-Bedingungen und macht sich in der Ewald-Konstruktion durch das Erscheinen wohldefinierter reziproker Beugungspunkte bemerkbar (Abb. 3.1.2a). Auch Röntgenstrahlen lassen sich aber für oberflächenempfindliche Messungen ausnutzen, indem man die Oberfläche unter streifendem Einfall bestrahlt (engl. *grazing incidence X-ray*

diffraction (GIXD) oder *surface X-ray diffraction* (SXRD)). Die endliche Eindringtiefe von Röntgenstrahlen unter streifendem Einfall führt dazu, dass eine halbunendliche Periodizität senkrecht zur Oberfläche besteht, die eine Berücksichtigung aller drei Laue-Bedingung notwendig macht. Daraus folgt, dass die reziproken Gitterpunkte senkrecht zur Oberfläche etwas „verschmiert“ sind (Abb. 3.1.2a). Aus diesen sogenannten *Crystal Truncation Rods* (CTR) lässt sich ebenfalls eine Oberflächenstrukturanalyse durchführen. SXRD ist in der Regel experimentell anspruchsvoller als LEED, die Auswertung ist aber wegen des geringeren Einflusses von Mehrfachstreuung einfacher und auch auf größere Überstrukturzellen anwendbar.

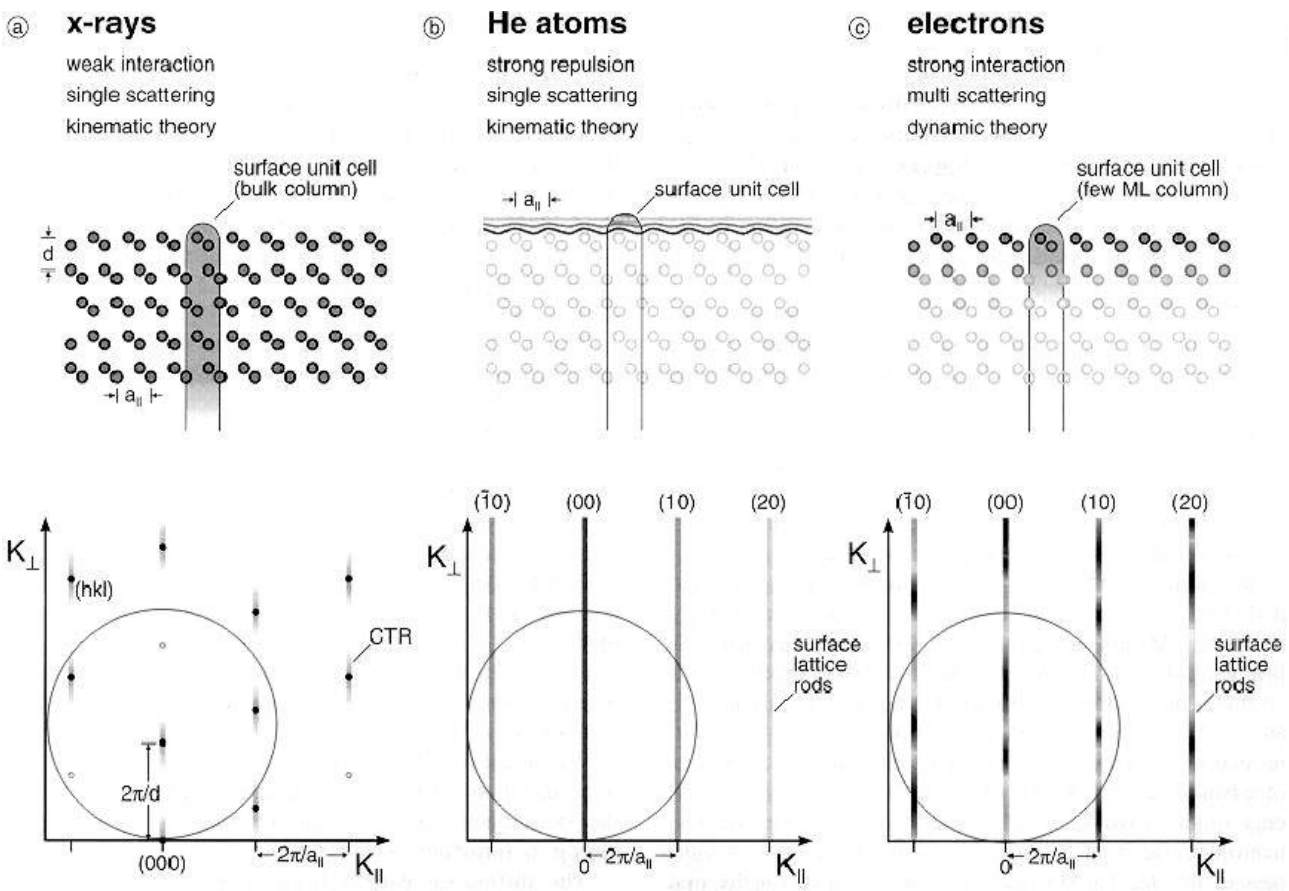


Abb. 3.1.2: *Beugung an Oberflächen mit* **(a)** *Röntgenstrahlen unter streifendem Einfall,* **(b)** *Heliumatomen und* **(c)** *niederenergetischen Elektronen (aus [155]).*

Die starke Wechselwirkung von neutralen Heliumatomen mit Materie führt zu einer starken Abstoßung der Heliumatome an der ersten Oberflächenschicht und ist daher äußerst oberflächenempfindlich (Abb. 3.1.2b). Da eine der drei Laue-Bedingungen in zwei Dimensionen wegfällt, erhält man anders als bei der Beugung an einer dreidimensionalen Struktur unabhängig von der Wellenlänge bzw. Energie der eingestrahlten Wellen immer eine Intensität des gebeugten Reflexes. In der dreidimensionalen Ewaldkonstruktion lässt sich dies durch Stangen senkrecht zu

den Gitterpunkten der Oberfläche veranschaulichen, die für jeden Radius (d.h. für jede hinreichend große Energie) von der Kugel geschnitten werden und Beugungsreflexe liefern (Abb. 3.1.2b).
Daneben gibt es noch Methoden zur Strukturaufklärung von lokalen Strukturen (z.B. die lokale Geometrie um ein Atom oder ein Adsorbat). Hier sind vor allem Photoelektronenbeugung (PhD), und die Röntgenadsorptions-Feinstruktur-Spektroskopie (EXAFS) zu nennen (ein Vergleich der verschiedenen Methoden zur Strukturbestimmung kann in [156] gefunden werden).
Die bei der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) verwendeten Elektronen haben eine Energie von 30 bis 400 eV und besitzen nach de Broglie ($l = \frac{\hbar}{\sqrt{2mE}}$) eine Wellenlänge von 0.6 bis 2.2 Å und liegen damit in der Größenordnung atomarer Abstände. Die mittlere Eindringtiefe solcher niederenergetischer Elektronen ist in der Größenordnung von 10 Å [157], dies bedingt die Oberflächenempfindlichkeit dieser Methode. Durch die endliche Eindringtiefe erhält man in der Ewald-Konstruktion eine Modulation der Intensität entlang der reziproken Oberflächengitter-Stangen mit einer erhöhten Intensität nicht nur an den Stellen, an denen bei der Beugung in drei Dimensionen Beugungsreflexe auftauchen (Abb. 3.1.2c), sondern wegen der Mehrfachstreuung auch anderswo. Dies bedeutet, dass die Intensität der Reflexe sich mit Veränderung der Energie verändert, da der Radius der Ewaldkugel proportional zu $1/\lambda$ und damit $\sqrt{E}$ ist. Gleichzeitig wandern die Beugungsreflexe mit steigender Energie (also größerem Radius der Ewaldkugel) auf den (00)-Reflex zu.
Wird ein Einkristall mit einem kleinen Winkel gegenüber einer niedrig indizierten Kristallfläche geschnitten, so erhält man eine gestufte Oberfläche (eine sogenannte Vicinalfläche) mit einer definierten Terrassenbreite, die durch die makroskopische Orientierung bezüglich dieses Winkels vorgegeben wird. Eine solche gestufte Oberfläche lässt sich als eine periodische Überstruktur der niedrig indizierten Terrassenflächen mit einer Orientierung senkrecht zu der vicinalen Oberfläche beschreiben, das heißt gewinkelt in bezug auf die niedrig indizierten Terrassenflächen. Alle Reflexe spalten nun bei bestimmten Wellenlängen in zwei Reflexe auf, deren Abstand der reziproken Terrassenbreite entspricht (Abb. 3.1.3).

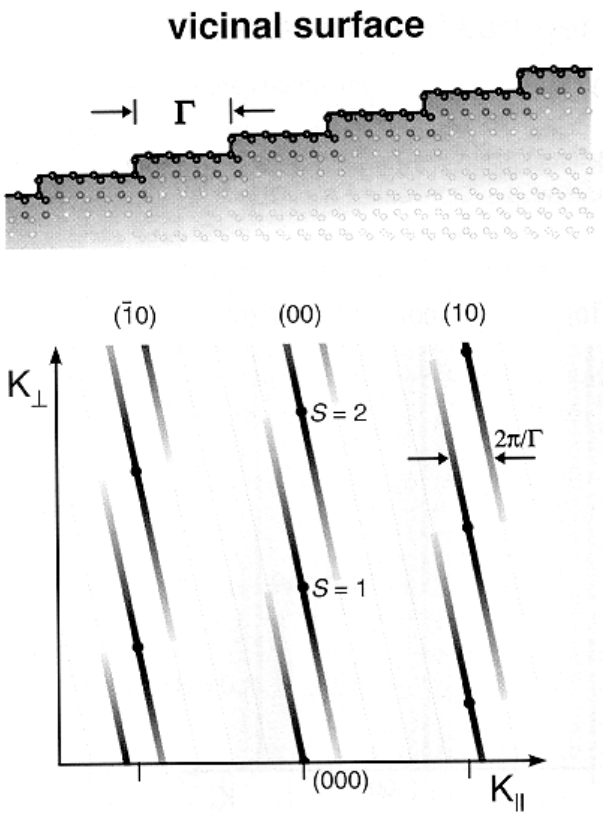


Abb. 3.1.3: *Beugungsmuster von einer vicinalen Oberfläche mit einer regelmäßigen Terrassenbreite. Alle LEED-Reflexe sind aufgespalten. Die Reflexe bewegen sich entsprechend dem Winkel der Spaltflächen zur Flächennormalen der Terrassen (aus: [155]).*

3.1.2 Kinematische LEED-Theorie

Die Intensität eines LEED-Reflexes hängt von dem Absolutquadrat der Amplitude der gestreuten Welle $\varphi_{ij} = A_{ij} \exp(ikr)$ ab. Die Amplitude lässt sich in eine Strukturamplitude F und einen Gitterfaktor G zerlegen.

$$I_{ij} = |A_{ij}(k, E)|^2 = |F|^2 |G|^2 \tag{12}$$

Der Gitterfaktor $G = \sum_{m,n,p} \exp(i(\vec{k}_1 - \vec{k}_0)\vec{r}_{mnp}$ hat Maxima für $\vec{k}_1 - \vec{k}_0 = 2\pi$, wobei $\vec{r}_{mnp}$ den Ursprung der Zelle festlegt. Der Gitterfaktor bestimmt die Richtungen und die Form der Beugungsmaxima. Der Strukturfaktor bestimmt die Intensität der Reflexe und berücksichtigt die geometrische Anordnung der streuenden Atome in der Basis und lautet

$$F = \sum_i f_i \exp(-2pi(hu_i + kv_i + lw_i)) \tag{13}$$

mit f_i Streukraft der Atome, h, k, l Miller-Indizes, u_i, v_i, w_i Gittervektoren. Für die Beugung entlang der Flächennormalen in den Kristall gilt als Interferenzbedingung $z_i + z_i \cos\phi = n\lambda$ mit $z_i = lw_i$. Für die Phasendifferenz gilt $\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} z_i (1 + \cos\Theta_{hk})$. Damit folgt für den Strukturfaktor

$$F = \sum_i f_i \exp(-2\pi i(hu_i + kv_i + z_i\left(\frac{1+\cos\phi}{\lambda}\right)) \tag{14}$$

Wie man sieht, sollte die Intensität der Reflexe periodisch von der Wellenlänge, beziehungsweise über $\lambda = \sqrt{\frac{150.4}{E_p - V_i}}$ (in [Å] mit V_i = inneres Potential, s.u.) von der Energie abhängig sein. Aus der Abhängigkeit der Intensität der Beugungsreflexe von der Energie sollten sich also -ähnlich wie bei der Röntgenbeugung- Aussagen über die Atompositionen in der Oberflächenregion erhalten lassen. Thermische Gitterschwingungen werden durch einen Debye-Waller-Faktor exp(-2w) berücksichtigt. Die kinematische Theorie berücksichtigt nur Einfachstreuung und vernachlässigt Mehrfachstreuprozesse, die Energieabhängigkeit der atomaren Streufaktoren und inelastische Streuprozesse, z.B. Phononenanregungen. Mehrfachstreuungen können durch eine kinematische Beugungstheorie nicht mehr behandelt werden, spielen aber bei LEED wegen des hohen Wirkungsquerschnitts bei Elektron-Atom Stößen eine große Rolle, so dass eine vollständigere Beschreibung des Streuprozesses nur durch eine dynamische Beugungstheorie erfolgen kann.

3.1.3 Dynamische LEED-Theorie

Zur Beschreibung der Mehrfachstreuung betrachten wir im folgenden zunächst die Streuung an einem einzelnen Atom, dann berücksichtigen wir die Fortbewegung einer an diesem Atom gestreuten Welle zu einem anderen Atom, die Streuung an diesem zweiten Atom usw. Das elastische Streupotential der Atome in der Oberflächenregion lässt sich durch Lösung der Schrödingergleichung für die einzelnen Atome unter Annahme eines Muffin-Tin-Potentials und der Annahme eines konstanten Potentials zwischen den Atomen (der sogenannten „Muffin-Tin-Konstante“) bestimmen, eine derartige Oberfläche ist in Abb. 3.1.4 schematisch dargestellt.

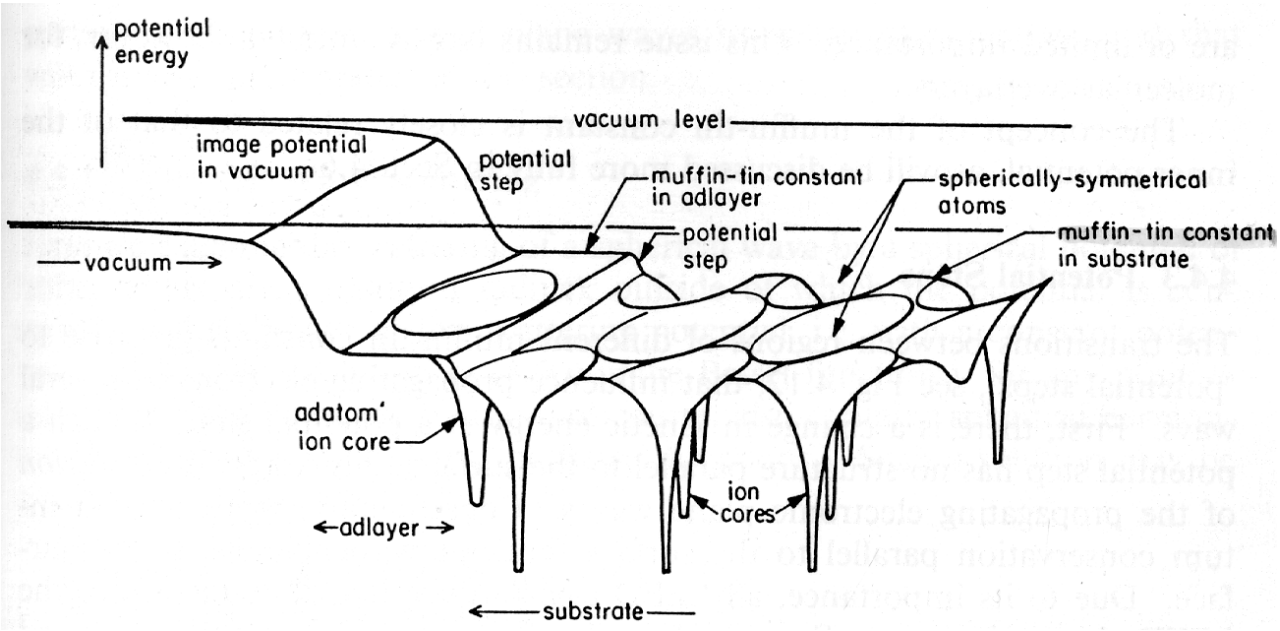


Abb. 3.1.4: *Schematische Darstellung einer Oberfläche als periodische Anordnung von Muffin-Tin Potentialen (aus: [158]).*

Als Lösung ergeben sich für eine Kugelwelle bei einer Aufspaltung der Wellenfunktion in einen Radial- und einen winkelabhängigen Teil $\psi_i = R_l(r)\ Y_{lm}(\Theta,\varphi)$ in Anwesenheit des Muffin-Tin Potentials eines streuenden Atoms die Besselfunktionen j_l (l: Drehimpulsquantenzahl) für den Radialteil $R_l(r)$:

$$j_l = \tfrac{1}{2}\left[\exp(i2\mathrm{d}_l)h_l^{(1)}(\vec{k}\vec{r}) + h_l^{(2)}(\vec{k}\vec{r})\right], \qquad (15)$$

mit δ_l Phasenverschiebung, $h_l^{(1)} + h_l^{(2)}$ Hankelfunktionen erster und zweiter Art. Für die ausgehende Welle besteht eine Phasenverschiebung δ_l in Bezug zur einfallenden Welle (Abb. 3.1.5).

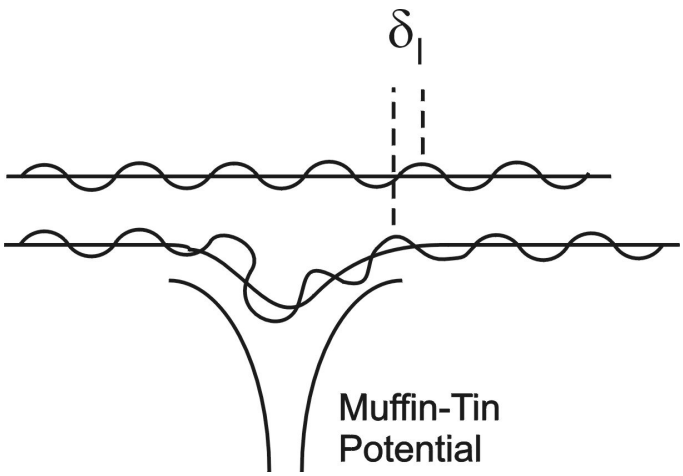


Abb. 3.1.5: *Phasenverschiebung einer an einem Muffin-Tin Potential gestreuten Welle im Vergleich zu einer ungestreuten Welle (veranschaulicht an einer sinusförmigen Welle statt einer Kugelwelle).*

Die Phasenverschiebungen δ_l geben also die Größe bzw. die Streukraft der einzelnen Atome an. Das Streupotential hat also eine gestreute Welle

$$j_l = \tfrac{1}{2}[\exp(i2\delta_l) - 1]h_l^{(1)}(k\vec{r}) \tag{16}$$

erzeugt, die der Differenz der beiden Lösungen für die Schrödingergleichung für eine Welle mit und ohne den Einfluss eines Muffin-Tin-Potentials entspricht. Der Vorfaktor vor $h_l^{(1)}$ entspricht der Amplitude der gestreuten Welle j_l. Die Stärke der Streuung kann auch in Form einer winkelabhängigen t-Matrix ausgedrückt werden:

$$t(\Theta) = \frac{2\pi\hbar^2}{k}\sum_l (2l+1)P_l(\cos\Theta)\sin\delta_l \exp\delta_l \tag{17}$$

mit $P_l(\cos\Theta) = \frac{4\pi}{2l+1}\sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}^*(\vec{k})Y_{lm}(\vec{r})$ (Legendre-Polynom). Für die Berücksichtigung thermischer Effekte müssen die Phasenverschiebungen zusätzlich als temperaturabhängig angenommen werden, eine Berücksichtigung von Temperatureffekten im Rahmen eines Debye-Waller-Faktors ist bei Mehrfachstreuung nicht mehr korrekt.

Um nun die Streuung einer bereits gestreuten Welle an einem zweiten Atom zu berücksichtigen, lässt sich die von Atom 1 auslaufende Welle nach zentriert am Atom 2 einlaufenden Wellen entwickeln. Die Fortbewegung einer Kugelwelle mit Drehimpuls L'=(l'm') von einem Atom an Position r_1 zu einem zweiten an r_2 wird durch die Greensche Funktion G^{12} gegeben. Damit lässt sich die Streuung einer von Atom 1 auslaufenden Welle (Streumatrix t_1) an dem kugelsymmetrischen Potential von Atom 2 als $t_1G^{12}t_2$ ausdrücken. Wandert diese Welle danach zurück zu Atom 1 und wird dort gestreut, so lautet die Streumatrix $t_1G^{12}t_2G^{21}t_1$ usw. Diese Streuanteile setzen sich zu der Gesamtstreuamplitude T_1 zusammen:

$$T_1 = t_1 + t_1G^{12}t_2 + t_1G^{12}t_2G^{21}t_1 + \ldots \tag{18}$$

Ausgehend von dem zweiten Atom lässt sich für eine zuerst hier einfallende Welle nach den beschriebenen Streuvorgängen analog eine Streuamplitude T_2 formulieren.

$$T_2 = t_2 + t_2G^{21}t_1 + t_2G^{21}t_1G^{12}t_2 + \ldots \tag{19}$$

Da die beiden Streupfade an unterschiedlichen Atomen beginnen, muss man im allgemeinen Fall eine Phasenverschiebung $\exp(ikr_{12})$ zwischen den beiden Wellen annehmen. Diese muss also in der Greenschen Funktion G^{21} noch zusätzlich berücksichtigt werden. Die Symmetrie dieser Gleichungen lässt sich ausnutzen [159], wie man aus folgender Umformung sehen kann:

$$T_1 = t_1 + t_1G^{12}[t_2 + t_2G^{21}t_1 + t_2G^{21}t_1G^{12}t_2 + \ldots] = t_1 + t_1G^{12}T_2 \tag{20}$$

$$T_2 = t_2 + t_2G^{21}[t_1 + t_1G^{12}t_2 + t_1G^{12}t_2G^{21}t_1 + \ldots] = t_2 + t_2G^{21}T_1 \tag{21}$$

Als Lösung dieses Gleichungssystems ergibt sich für N Atome die Matrizengleichung

$$\begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ \dots \\ T_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I & -t^1G^{12} & \dots & -t^1G^{1N} \\ -t^2G^{21} & I & \dots & -t^2G^{2N} \\ \dots & \dots & I & \dots \\ -t^NG^{N1} & -t^NG^{N2} & \dots & I \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} t^1 \\ t^2 \\ \dots \\ t^3 \end{pmatrix} \tag{22}$$

Wenn der Elektronenstreuprozess an einer Oberfläche durch diese Matrize angemessen beschrieben werden soll, so müssen sehr viele Atome (N≥100) berücksichtigt werden, die Inversion einer solchen Matrix erfordert einen erheblichen Rechenaufwand. Um diesen zu minimieren nutzt man die Periodizität der geordneten Oberfläche.

3.1.4 Die Tensor LEED Näherung und Modifikationen des SATLEED Programm Codes*

Die LEED-Rechnungen wurden an einem Ultra Sparc 2 Arbeitsplatz mit dem Barbieri/Van Hove Symmetrized Automated Tensor LEED (SATLEED) Programm-Paket, Version 2.4, durchgeführt [160], das die Tensor-LEED Methode benutzt. Die von Rous et al. entwickelte Tensor-LEED Methode nutzt aus, dass sich LEED-Spektren durch kleine Variationen der strukturellen Parameter nur geringfügig ändern [161-163]. Ausgehend von einer volldynamischen Berechnung einer „Referenzstruktur“ können dann durch eine Störungsrechnung erster Ordnung die Beugungsintensitäten für „Modellstrukturen“ mit kleinen Verschiebungen der Koordinaten der Referenzstruktur approximativ berechnet werden. Als Modellstrukturen werden im folgenden die durch das Programm getesteten Strukturen bezeichnet, die durch leichte Verschiebungen der Atomkoordinaten der Referenzstruktur entstehen. Die Tensoren werden nur für die Referenzstruktur berechnet, sie sind also für die Modellstrukturen nur in der Näherung sehr kleiner atomarer Verschiebungen gültig (üblicherweise kleiner als 0.1Å). Bei größeren Verschiebungen müssen die Tensoren für die Struktur (als neue Referenzstruktur) neu berechnet werden. Durch eine Folge von Referenz- und mehreren Modellstrukturen lässt sich so ein recht großer Parameterraum effizient abtasten.

Das SATLEED Programm-Paket besteht aus zwei Teilen: Im ersten Teil wird die volldynamische Rechnung für die gewählte Referenzstruktur durchgeführt. Im zweiten Teil erfolgt die Berechnung der Beugungsintensitäten durch Störungsrechnung erster Ordnung für Modellstrukturen mit kleinen Verschiebungen der Atomkoordinaten der Referenzstruktur.

---

* G. Ketteler, W. Weiss, R. Doell, A. Barbieri, M. A. Van Hove; *Multi-Termination Symmetrized Automated Tensor LEED program package;* erhältlich von M. A. Van Hove (vanhove@lbl.gov),

Zunächst wird dazu die atomare Streumatrix eines verschobenen Atoms mit Hilfe einer Renormalisierung ermittelt.

$$T_j'' = t_j + \delta t_j\,(\delta r_j) \tag{23}$$

δt_j gibt die Änderung der t-Matrix (vgl. oben) des j-ten Atoms an, die durch eine Verschiebung dieses Atoms um δr_j verursacht wird. Die Streuung durch dieses Atom wird nun dadurch beschrieben, dass das Atom durch die Greensche Funktion $G_{L,L'}(-\delta r_j)$ in die Referenzsposition transformiert wird, dort die Streuung t_j bewirkt und dann durch $G_{L,L'}(+\delta r_j)$ wieder zurück bewegt wird:

$$\delta t_{j,\,L,\,L'} = t_{j,l}\delta_{L,L'} + \sum G_{L,L''}(-\delta r_j)\; t_{j,l''}\; G_{L,L''}(+\delta r_j) \tag{24}$$

Für eine einfallende Elektronenwelle $|\Phi(k_{\|})>$ der ungestörten Referenzstruktur $\Re$ mit einem parallelen Wellenvektor $k_{\|}$ und der Energie E ergibt sich durch Störungsrechnung erster Ordnung für die Änderung der Streuamplitude in Drehimpulsdarstellung

$$\delta A_g = \sum <\Phi(k_{\|})|\; \delta t_j\; |\Phi(k_{\|})> \tag{25}$$

$$= 1/N_r \sum[\mathbf{F}_{j,L,L'}(\Re)\; \mathbf{S}_{j,L,L'}(\delta r_j) - \mathbf{F}_{j,00,00}(\Re)/4\pi]$$

mit N_r Atomen in der Einheitszelle. Die Tensoren F und S geben dem Verfahren seinen Namen. Der Tensor S verhält sich wie der Strukturfaktor in der Röntgenstrukturanalyse, und ist nur von der Verschiebung δr_j und der Energie E abhängig. Der Tensor F (entsprechend einem Formfaktor bei der Röntgenbeugung) hängt dagegen nur von der Referenzstruktur $\Re$ ab und ist unabhängig von der leicht veränderten Modellstruktur. Wenn der Tensor F also einmal berechnet wurde, können die IV-Spektren (Intensitäts-Spannungs-Spektren; diese zeigen die Veränderung der Intensität der Beugungsreflexe mit der Elektronenenergie der einfallenden Elektronen) von jeder Modellstruktur durch Berechnung von S bestimmt werden.

Durch Anwendung der Renormalized-Forward-Scattering(RFS)-Methode [158] ist die Wellenfunktion $\Phi(k_{\|})$ bestimmbar. Bei der RFS-Methode wird die Bevorzugung der Vorwärtsstreuung ausgenutzt und die Reflexion der Wellen an den Schichten als schwach angesehen. Durch Verwendung der RFS-Methode sind nur Schichtabstände oberhalb von 1.0 bis 1.2 Å zugelassen, für näher zusammen liegende Schichten gibt es Probleme mit der Konvergenz der Mehrfachstreuung innerhalb der Schichten. Sind die atomaren Schichten in der zu untersuchenden Struktur weniger als 1 Å voneinander entfernt wie bei $Fe_3O_4(111)$ und α-$Fe_2O_3(0001)$, so müssen mehrere atomare Schichten zu zusammengesetzten Schichten zusammengefasst werden.

Wie eingangs erwähnt ist die Tensor-LEED Näherung nur für kleine Verschiebungen der Atomkoordinaten gültig (kleiner 0.1Å). Da polare Oxidoberflächen häufig stark relaxieren oder rekonstruieren (vgl. Kapitel 2.5) [138,142,143], müssen viele verschiedene Referenzstrukturen als

Ausgangspunkt berücksichtigt werden. Die Berechnung komplexer Strukturen erfordert einen erheblichen Rechenaufwand. Die Rechenzeit hängt in erster Linie von der Berechnung der Streuung an den Atomen in einer Schicht und damit von der Größe der zweidimensionalen Einheitszelle ab. Auch die Anzahl der berücksichtigten Phasenverschiebungen geht mit der sechsten Potenz in die Rechenzeit ein [158].

Für die Überprüfung der Übereinstimmung der IV-Spektren der Referenzstruktur mit den experimentellen IV-Spektren wurde der sogenannte *Reliability*-Faktor (R-Faktor) eingeführt. Verschiedene Definitionen wurden für den R-Faktor vorgeschlagen [158,164]. Das SATLEED-Packet ermöglicht die Verwendung von verschiedenen R-Faktoren und Kombinationen davon. Die Positionen der Maxima in den IV-Spektren werden durch die Streuphasen und damit direkt durch die Geometrie der Oberfläche bestimmt. Der Absolutwert der Intensität wird demgegenüber durch eine Reihe Effekte beeinflusst, die noch nicht vollständig verstanden und teilweise schwer zu kontrollieren sind, z.B. thermische Schwingungen, inelastische Verluste und auch durch die spezifische Datenaufnahme. Daher ist es zweckmäßig, einen R-Faktor zu verwenden, der sensibel auf die Positionen der Intensitätsmaxima und -minima (d.h. auf die erste und zweite Ableitung der Intensität nach der Energie) reagiert. Ein solcher R-Faktor ist der Pendry-R-Faktor [158,164], der folgendermaßen definiert ist:

$$R_P = \frac{\int (Y_{g,th} - Y_{g,\exp})^2 dE}{\int (Y_{g,th}^2 - Y_{g,\exp}^2) dE} \tag{26}$$

mit $Y_g = \frac{L}{1 + V_{0i}^2 L^2}$ und L(E) = I'/I mit I = Intensität und V_{0i} = inneres Potential. Ein Konfidenzintervall für diesen R-Faktor ist durch

$$\Delta R \cong \sqrt{\frac{8V_{0i}}{\Delta E_{tot}}} R_P \tag{27}$$

gegeben [164]. Eine Struktur, deren R-Faktor um mehr als diesen Wert von dem kleinsten R-Faktor abweicht, kann mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Es gibt leider keinen absoluten Wert, der die Zuverlässigkeit einer Struktur angibt, so dass man nie sicher sein kann, ob man wirklich das globale und kein lokales Minimum gefunden hat. Eine visuelle Übereinstimmung der IV-Spektren ist oft der beste Indikator für die Zuverlässigkeit einer Struktur.

Im SATLEED Programm wird der R-Faktor in einem automatisierten Suchalgorithmus minimiert (Abb. 3.1.6). Um das Mischen mehrerer unterschiedlicher Terminierungen zu ermöglichen, wurde der Programmcode modifiziert. Die entsprechenden Veränderungen sind in dem Flussdiagramm in Abb. 3.1.6 hervorgehoben. Es ist möglich, beliebig viele Strukturen zu mischen, allerdings erhöht sich der Rechenaufwand drastisch. Darüber hinaus ist es auch möglich, Datensätze zu mischen, die

unter verschiedenen Einfallswinkeln der Elektronen aufgenommen wurden. Die Änderungen des Programmcodes wurden nur im zweiten Teil des Programms vorgenommen. Der erste Teil läuft unverändert und muss separat für die zu mischenden Strukturen durchgeführt werden, d. h. die Tensoren für die Referenzstruktur werden wie gehabt berechnet und gespeichert.

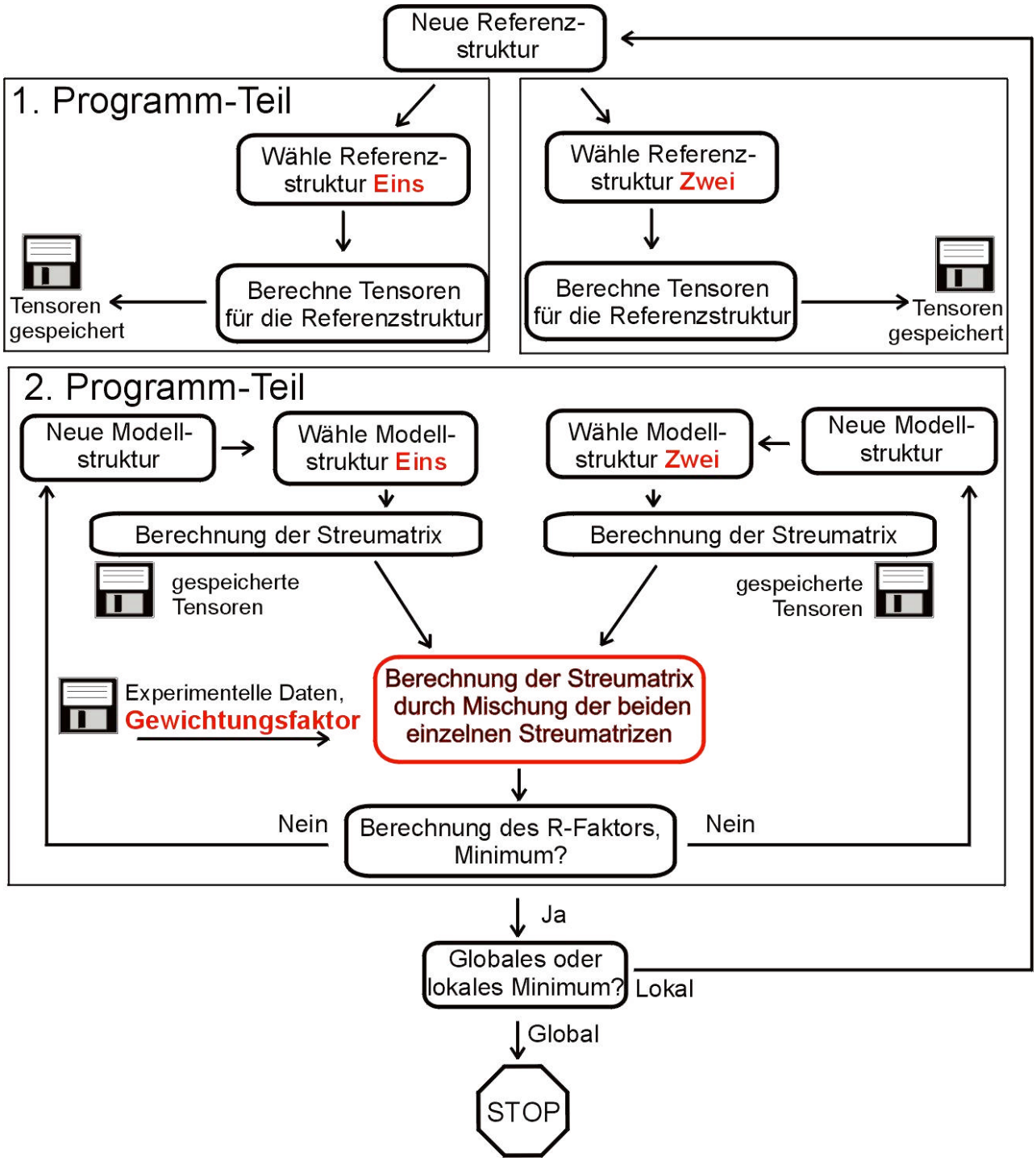


Abb. 3.1.6: *Flussdiagramm für die R-Faktor Minimierung durch das modifizierte Tensor LEED Programm (Abb. modifiziert nach Rous et al. [165]).*

Für die zu mischenden Strukturen müssen also separate Eingabedateien für den zweiten Programmteil bereitgestellt werden. Die Daten werden für alle Terminierungen nacheinander eingelesen. Im Optimierungsteil werden nun alle freigegebenen, strukturellen Parameter aus allen Datensätzen variiert, die Streumatrizen werden für alle Datensätze einzeln berechnet und zuletzt mit dem Gewichtungsfaktor multipliziert. Für die so verschobenen Atome wird dann der R-Faktor berechnet. Dann werden wieder die Parameter variiert, die Streumatrizen berechnet, und dies wiederholt sich so lange, bis der R-Faktor ein Minimum erreicht.

Die vorliegende Version benutzt bei der Optimierung die Symmetrie der Oberfläche (im Gegensatz zu früheren Versionen, die bereits ein Mischen verschiedener Datensätze ermöglichten (z.B. Version 2.3 des SATLEED Programmpackets). Dies verringert die Rechenzeit erheblich. Die größere Anzahl zu optimierender Parameter kann in Optimierungszyklen zu Verbesserungen führen, die nicht auf strukturellen Verbesserungen beruhen. Um dies zu überprüfen kann man das Hamilton-Test-Verhältnis anwenden [166,167]. Dieses ist definiert durch

$$H = \frac{R_c^2 - R_u^2}{R_u^2} \frac{(n-p)}{(p-q)}$$

wobei R_c = R-Faktor mit weniger freien Parametern q, R_u = R-Faktor mit mehr freien Parametern p, n = Anzahl der experimentellen Daten. Wenn H größer oder gleich 3, so kann man von einer signifikanten Verbesserung ausgehen [168]. Eine Schwierigkeit besteht in der Bestimmung von n, der Anzahl der experimentellen Datenpunkte. Hierfür kann man im Falle von LEED die Anzahl der Peaks annehmen, die in dem Energiebereich gefittet werden. Wenn man eine Breite der Intensitätsmaxima von 20 eV annimmt, so erhält man damit bei einem Datensatz mit 1000 eV einen Wert von n=50.

3.2 Rastertunnelmikroskopie (STM)

3.2.1 Einleitung

In der Nacht des 16. März 1981 haben Binnig und Mitarbeiter die erste exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms I_t mit dem Tunnelabstand mit ihrem neu entwickelten Rastertunnelmikroskop gemessen [169]. Der Durchbruch für diese Methode kam, als die ersten atomar aufgelösten Bilder der Si(111)-(7x7) Oberfläche im Herbst 1982 gemessen werden konnten [170].

Bis heute hat sich das Rastertunnelmikroskop und davon abgeleitete Rastersondentechniken zu einem der wichtigsten Hilfsmittel zur Charakterisierung von Materialien auf der Nano- bis Mikrometerskala entwickelt. Die besondere Stärke der Methode liegt darin, lokale Informationen über die elektronische und geometrische Struktur einer Oberfläche im atomaren Maßstab zu liefern.

Heutzutage werden Rastersondentechniken in vielen Bereichen der Oberflächenphysik, Materialwissenschaften, Metrologie oder Biologie verwendet. Ein großer Vorteil der Rastersondentechniken besteht darin, dass sie in fast jeder chemischen Umgebung angewendet werden können, von tiefen Temperaturen (bis 4K) [171,172] bis zu 1500 K [173], bei hohen Drücken [174] und in wässriger Lösung [175,176].

Bei der Rastertunnelmikroskopie wird eine Tunnelspannung zwischen einer scharfen Metallspitze und einer leitenden Oberfläche angelegt. Die Metallspitze wird dann im Abstand von wenigen Angström mit Hilfe von Piezoröhrchen über die Oberfläche gerastert (Abb. 3.2.1). Dabei fließt aufgrund des quantenmechanischen Tunneleffekts ein Strom von wenigen Nanoampere, sobald die Spitze einen Abstand von wenigen Angström zur Oberfläche besitzt. Da die Wellenfunktionen der Festkörperelektronen vor der Oberfläche exponentiell abklingen, hängt auch der Tunnelstrom exponentiell und damit extrem empfindlich vom Abstand zwischen der Spitze und der Probe ab.

Rastertunnelmikroskopie kann in verschiedenen Modi betrieben werden. Im konstanten Strom-Modus wird während des Rasterns der Tunnelstrom über einen Rückkopplungskreislauf mit einem voreingestellten Wert verglichen und der Abstand entsprechend eingestellt. Es kann auch bei konstanter Höhe gerastert und direkt der gemessene Tunnelstrom gemessen werden. Der Vorteil dieses Modus besteht in der Möglichkeit schneller zu rastern, allerdings darf die Probe nicht allzu rauh sein, da es sonst zu einem Zusammenstoß der Spitze mit der Probe kommen kann.

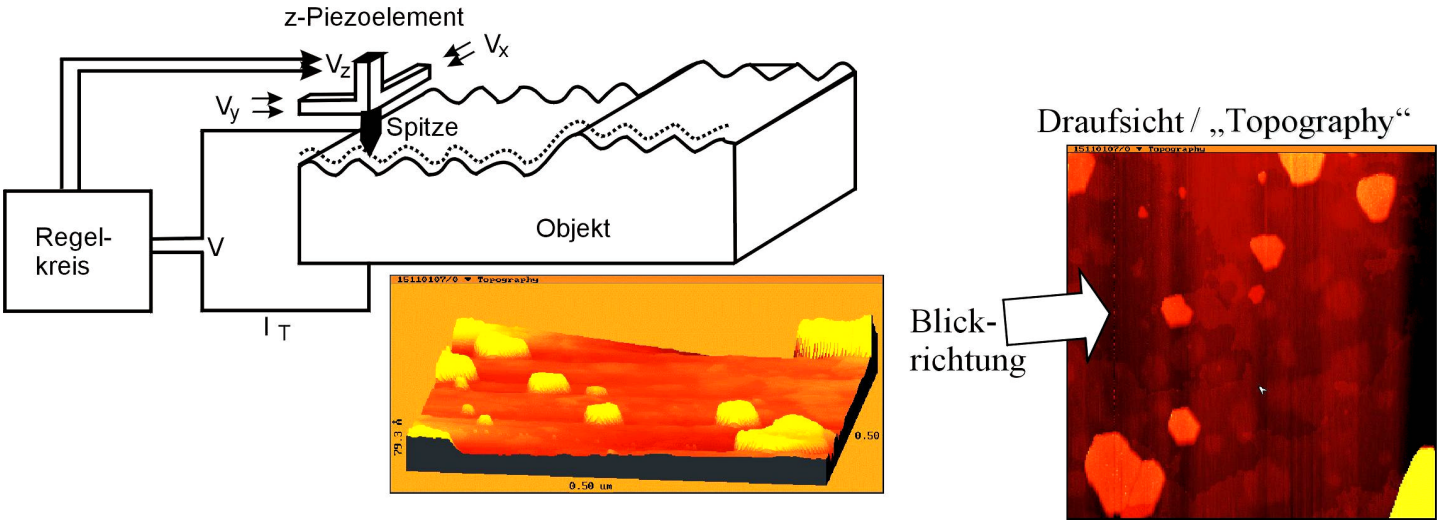


Abb. 3.2.1: *Prinzip des Rastertunnelmikroskops: Eine Metallspitze wird mit Hilfe von Piezokeramiken rasterförmig über ein Objekt bewegt. Aus der Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Ort auf dem Objekt lassen sich topografische Bilder erhalten, denen die Elektronendichte am Ferminiveau überlagert ist.*

3.2.2 Theorie und Interpretation von STM-Bildern

Nach der klassischen Mechanik wird ein Elektron in einem eindimensionalen Potential U(z) beschrieben durch

$$\frac{p_z^2}{2m} + U(z) = E \tag{28}$$

Wenn die Energie E größer ist als das Potential U(z), so bewegt es sich mit dem Impuls p_z. Wenn die Potentialbarriere U(z) > E ist, so kann das Elektron nicht in diesen Bereich eindringen. Nach der Quantenmechanik wird der Zustand des gleichen Elektrons durch eine Wellenfunktion beschrieben, die der Schrödingergleichung gehorcht,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial z^2}\Psi(z) + U(z)\Psi(z) = E\Psi(z) \tag{29}$$

Die Lösung der Schrödingergleichung für ein kastenförmiges Potential liefert

$$\Psi(z) = \Psi(0)e^{\pm ikz} \text{ mit } k = -\frac{\sqrt{2m(E-U)}}{\hbar} \tag{30}$$

in der klassisch erlaubten Region (k: Wellenvektor) und mit

$$\Psi(z) = \Psi(0)e^{-\kappa z} \text{ mit } \kappa = \frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar} \tag{31}$$

einen endlichen Zustand in der (klassisch verbotenen) Potentialregion, der in +z Richtung exponentiell abklingt (κ ist die Zerfallskonstante). Bei einem kleinen Teilchen und einer kleinen Potentialbarriere kann ein Elektron mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit die Potentialbarriere überwinden. Dieser „Tunneleffekt“ wird beim Rastertunnelmikroskop ausgenutzt.

Das grundlegende Prinzip der Rastertunnelmikroskopie ist in Abb. 3.2.2 anhand eines Energiediagramms gezeigt. Der Tunnelprozess ist ein Ladungstransfer-Prozess (c*harge transfer process*) zwischen elektronischen Zuständen der Probe und der Tunnelspitze. Der Tunnelstrom hängt von der Überlappung der lokalen Zustandsdichten der Probe und der Tunnelspitze in der Nähe des Ferminiveaus ab. Das Fermi-Niveau E_F der Zustandsdichte der Tunnelspitze verschiebt sich durch die angelegte Tunnelspannung um $\Delta E = eV_B$ in Bezug auf das Fermi-Niveau der Probe. Zustände innerhalb des Energiefensters ΔE tragen bei T = 0 K zum Tunnelstrom bei. Bei negativer Tunnelspannung tunneln Elektronen von besetzten Zuständen der Probe in unbesetzte Zustände der Tunnelspitze (wie in Abb. 3.2.2 gezeigt). Bei positiver Tunnelspannung tunneln Elektronen aus besetzten Zuständen der Spitze in unbesetzte der Probe, so dass bei positiver Tunnelspannung unbesetzte Zustände und bei negativer Tunnelspannung besetzte Zustände der Probe abgebildet werden. Mehrere Orbitale tragen zum Tunnelstrom bei, dabei kommt der größte Beitrag vom höchsten Energieniveau innerhalb ΔE. Die Überlappung der Zustandsdichten von der Probe und der

Tunnelspitze ist am größten für eine kleine Höhe und Breite der Potentialbarriere. Die Breite dieser Barriere wird durch den Abstand der Spitze von der Probe bestimmt. Die durchschnittliche Höhe der Barriere hängt von den lokalen Austrittsarbeiten der Probe Φ_O und Spitze Φ_S und der angelegten Tunnelspannung V_B ab. Da der Tunnelstrom also mit der Zustandsdichte am Ferminiveau korreliert ist, lässt sich durch kontinuierliche Variation der Tunnelspannung in einem Energieintervall um das Ferminiveau der Tunnelstrom messen und damit Informationen über die räumlich aufgelöste elektronische Zustandsdichte der Probe erhalten (s*canning tunneling spectroscopy*, STS) [177].

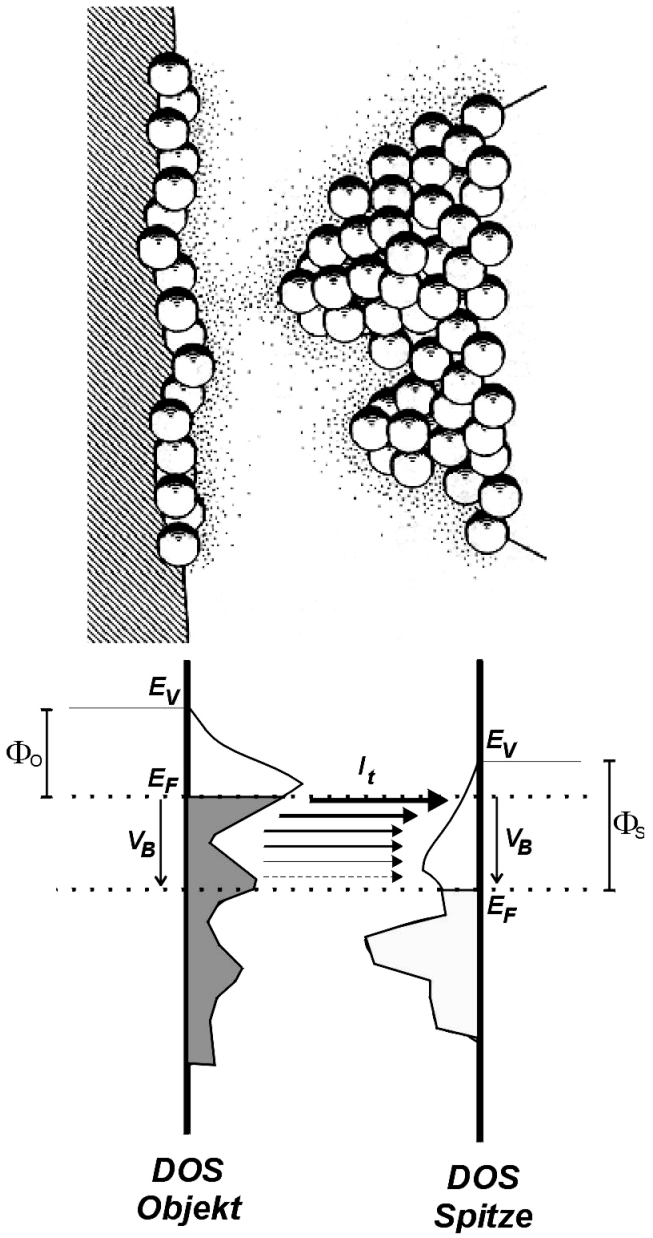


Abb. 3.2.2: *Grundlegendes Prinizip des Rastertunnelmikroskops: Wird eine atomar feine Metallspitze an ein leitendes Objekt bis auf wenige Zehntel Nanometer angenähert und eine Tunnelspannung V_B angelegt, so fließt ein Tunnelstrom I_t aus besetzten Zuständen der Zustandsdichte (DOS) des Objekts in unbesetzte Zustände der Spitze (V_B <0) oder umgekehrt (V_B >0). Die Stärke der Pfeile symbolisiert den spezifischen Beitrag zum Tunnelstrom.*

Wie aus diesen Betrachtungen deutlich wird, besteht zwischen dem Tunnelstrom und der lokalen Zustandsdichte keine einfache Beziehung. Tersoff und Hamann haben für kleine Tunnelspannungen

($eV_B \ll \Phi$) und unter Annahme einer kugelförmigen s-Wellenfunktion für die Tunnelspitze die folgende Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Tunnelspannung V_B, der Austrittsarbeit Φ und dem Abstand d näherungsweise abgeleitet [178,179]:

$$I_t \propto V_B \exp(-1.025\sqrt{\Phi}d) \tag{32}$$

Allerdings ist die Beschreibung der Tunnelspitze durch eine s-Wellenfunktion generell nicht angemessen wie Onishi und Tsukada anhand von Clusterrechnungen an W_4- und W_5-Clustern zeigen konnten [180]. Bei derartigen Clustern dominiert am Spitzenatom ein d_z^2-artiger Zustand den Tunnelstrom nahe E_F. Eine exakte, theoretische Behandlung des dreidimensionalen Tunnelprozesses erfordert eine genaue Beschreibung des Eletronenpotentials in der Vakuumregion zwischen Spitze und Probe, die exakten elektronischen Zustände der Probe und der Spitze, sowie eine Bestimmung der Wellenfunktionen der Tunnelelektronen in der Tunnelregion. Wegen der geringen Symmetrie und relativ undefinierten Geometrie der Tunnelspitze ist eine Bestimmung der elektronischen Zustände der Spitze extrem schwierig. Die meist starke Kopplung der Spitze mit der Probe erfordert es zudem, dass Tunnelspitze, Tunnelregion und Probe nicht mehr als schwach wechselwirkende Einzelsysteme behandelt werden können. Die Spitze-Probe Wechselwirkung wurde von Doyen et al. und Sautet et al. in Elekronenstreu-Quantenrechnungen berücksichtigt [181-184], wodurch halb-quantitative Aussagen über den Kontrast inklusive möglicher Kontrastinversionen (d.h. topografisch höher liegende Regionen erscheinen tiefer und umgekehrt) möglich wurden. Diese Rechnungen sind jedoch sehr zeitaufwendig und daher sind noch relativ wenig STM-Bilder simuliert worden. Ein Überblick über den Fortschritt in der theoretischen Beschreibung der Rastertunnelmikroskopie kann in einigen Übersichtsartikeln gefunden werden [184-186].

Die Interpretation von STM-Bildern ist, wie aus dem vorigen Abschnitt hervorgeht, nicht einfach. Die Morphologie einer Oberfläche ist immer gefaltet mit der elektronischen und geometrischen Struktur der Spitze. Wenn die Tunnelspitze nicht von einem einzelnen Atom terminiert wird (Mehrfachspitzen-Effekte), können z.B. Stufen oder Inseln abgebildet werden, die gar nicht vorhanden sind. Aufgrund von Unterschieden in der Austrittsarbeit von Adsorbaten, Kontaminationen und der Oberfläche können höherliegende Regionen als Vertiefungen abgebildet werden (oder umgekehrt). Auch bei atomar aufgelösten Bildern können interstitielle Regionen zwischen Atomen als Maxima abgebildet werden, wie Doyen et al. für starke Spitze-Probe Wechselwirkungen zeigen konnten (Bildinversion) [182].

3.2.3 STM an Oxidoberflächen

Eine lokale Methode wie STM ist besonders geeignet, um den Einfluss nicht-periodischer Strukturen wie Defekten als potentiell aktive Zentren in chemischen Reaktionen auf Oberflächen zu bestimmen. Die Anwendung der Rastertunnelmikroskopie auf Oxide erfordert als Grundvoraussetzung eine ausreichende Leitfähigkeit der zu untersuchenden Probe. Die entsprechende Leitfähigkeit ist vorhanden bei halbleitenden Oxiden, dünnen Filmen auf leitenden Substraten oder in reduzierten (defektreichen) Oxid-Einkristallen. Bei Materialien geringer Leitfähigkeit baut sich eine Raumladungszone unter der Tunnelspitze auf. Die minimal erforderliche Leitfähigkeit einer Probe lässt sich definieren als die größtmögliche Raumladungszone, durch die Elektronen noch tunneln können.

Der gemischt ionische und kovalente Anteil an der Bindung in Oxiden impliziert zum einen, dass stark unterschiedliche Orbitale am Fermi-Niveau koexistieren können, die aber auch zu gemischten Orbitalen hybridisiert sein können. Die einfache Betrachtung, dass die Valenzbandzustände auf gefüllte O2p-Zustände zurückzuführen sind, während das Leitungsband leere metallische Zustände zeigt, und somit Sauerstoffatome bei negativen Tunnelspannungen und Metallatome bei positiven Tunnelspannungen abgebildet werden, trifft nicht zu [187]. Aus diesem Grund besteht eine der besonderen Schwierigkeiten bei der Interpretation atomar aufgelöster STM Bilder von Oxidoberflächen darin, die abgebildete LDOS auf einen Anionen- und Kationenbeitrag und die geometrische Anordnung der unterschiedlichen Atome zurück zu führen. Im Fall eines Isolatorfilms mit einer Bandlücke von einigen eV wird das Tunnelbild nur bei großen Tunnelspannungen von der Oberfläche des Filmes bestimmt. So ließ sich zeigen, dass oberhalb von etwa 4 V die Elementarzelle des Al_2O_3-Filmes auf NiAl(110) klar sichtbar wird [188]. Bei kleineren Tunnelspannungen dominiert bei dünnen Filmen die Grenzfläche zwischen Metall und Isolator den Tunnelstrom und man erhält ein durch die nun dreidimensional strukturierte Tunnelbarriere moduliertes Tunnelbild.

Als ein anschauliches Beispiel für die Interpretation von STM-Bildern von Oxiden sei hier im folgenden kurz der Bildkontrast von epitaktischen FeO(111)- und α-Fe_2O_3(0001)-Filmen auf Pt(111) diskutiert. Elektronenstreu-Quantentheorie-Berechnungen des STM-Bildkontrastes von einer Monolage FeO(111) auf Pt(111) zeigen, dass der Bildkontrast für Pt-Spitzen nicht mit der Topographie des FeO(111)-Filmes übereinstimmt [187]. Vielmehr erscheinen die „*on-top*“ Positionen tieferliegend als Brücken- oder Muldenplätze, der elektronische Beitrag zum Tunnelbild dominiert demnach über den geometrischen Beitrag. Die Beiträge der unterschiedlichen elektronischen Zustände führen aufgrund der speziellen geometrischen Anordnung von Fe- und O-Orbitalen zu einer destruktiven Interferenz beider Beiträge. Die Korrugation kommt daher fasst

ausschließlich durch O-Zustände zustande. Der Zustand, der am meisten zum Tunnelbild beiträgt, ist nicht direkt am Fermi-Niveau, sondern 0.1 eV darunter. O-terminierte Tunnelspitzen verschieben die Maxima des Bildkontrastes von O- auf Fe-Positionen.

Der Bildkontrast von α-Fe_2O_3(0001) ist ebenfalls nicht identisch mit der Oberflächentopografie: *Ab initio* DFT-Rechnungen zeigen eine hohe Fe3d-Zustandsdichte an den Positionen der Eisenkationen [189]. Für eine sauerstoffterminierte Oberfläche durchdringt diese Zustandsdichte die darüber liegende Sauerstoffschicht und erzeugt die mit STM beobachtete hexagonale 5x5 Å Einheitszelle [190]. Ausführliche STM-Untersuchungen an α-Fe_2O_3(0001)-Einkristallen in Verbindung mit Berechnungen des STM-Bildkontrastes kommen ebenfalls zu dem Ergebnis, dass unabhängig von den Tunnelbedingungen ausschließlich Eisenatome zum Tunnelstrom beitragen [191].

Diese Beispiele zeigen, dass eine Interpretation von STM-Bildern von Oxidoberflächen sich als äusserst schwierig erweisen kann und ohne zusätzliche strukturelle Informationen oder theoretische Rechnungen nicht ohne weiteres möglich ist. Nichtsdestotrotz konnten eine Reihe grundlegend neuer Phänomene durch das Rastertunnelmikroskop entdeckt werden, so die Identifikation lokaler magnetischer Dipole in Fe_3O_4(001) [154] oder die durch den Gasphasendruck bedingte unterschiedliche Terminierung von α-Fe_2O_3(0001) [189,190]. Viele STM-Studien an Oxiden waren Grundlage zum Studium chemischer Wechselwirkungen mit Oxidoberflächen (z.B. als Modellkatalysatoren) [192,193].

3.2.4 Ausblick: Potential von Rastersondentechniken

Neben dem Rastertunnelmikroskop sind eine Reihe weiterer Rastersondentechniken entwickelt worden, die verschiedene Spitze-Probe-Wechselwirkungen ausnutzen wie interatomare Wechselwirkungen, Reibungs-, Adhesions-, magnetische und elektrostatische Kräfte, allen voran das Rasterkraftmikroskop (*atomic force microscopy*, AFM) [194]. Hierbei wird nicht das Tunneln von Elektronen, sondern anziehende und abstoßende Kräfte zwischen Spitze und Oberfläche als bildgebende Größe benutzt. Dadurch ist diese Methode vielseitiger anwendbar, da sie auch auf nicht-leitende Systeme wie Oxide oder biologische Systeme angewendet werden kann. Mittlerweile wird auch mit Rasterkraftmikroskopen atomare oder sogar subatomare [195] Auflösung erreicht. Mit dem Magnetkraftmikroskop (*magnetic force micrsocopy*, MFM) [196] lässt sich die magnetostatische Wechselwirkung einer ferromagnetischen AFM-Spitze mit der Probe untersuchen. Die laterale Auflösung liegt üblicherweise im Bereich von 50 nm. Wesentlich besser ist die Auflösung magnetischer Nanostrukturen mit dem Spin-polarisierten STM (*spin-polarized* STM, SP-STM) [197-199]. Im Prinzip wird die Tunnelspitze eines konventionellen STMs mit einem

magnetischen Material beschichtet. Der magnetische Kontrast beruht hier auf der Abhängigkeit des spin-polarisierten Anteils der Tunnelelektronen von der relativen Orientierung der Magnetisierungsvektoren zwischen einer mit einem magnetischen Material (Fe, Cr, Gd) beschichteten Tunnelspitze und der Probe.

Neben der Abbildung von Oberflächen oder Adsorbaten zur Strukturaufklärung eignen sich die Rastersondentechniken auch zur Auslösung von lokal begrenzten, chemischen Reaktionen wie z.B. die Induktion von Molekülrotationen [200], die Dissoziation von Molekülen [201,202] oder die Schwingungsanregung von Adsorbaten [203-205]. Es konnte sogar eine lokale Oberflächenreaktion durch eine Tunnelspitze katalysiert werden [206].

Rastersondentechniken haben sich auch zu einem Hilfsmittel zur Manipulation und Herstellung von Nanostrukturen entwickelt. Potentielle Anwendungen bestehen in der Nanolithographie [207,208], Metallabscheidung [209] oder im „*Micromachining*“ [210]. So lassen sich einzelne Atome oder Moleküle aufgrund von attraktiven Wechselwirkungen an der Tunnelspitze physisorbieren und auf der Oberfläche zu beliebigen Strukturen (z.B. dem „Kanji“-Symbol, vgl. Abb. 2.4.6a) zusammen setzen [211,212]. Mit dieser Technik konnte kürzlich eine vollständige chemische Reaktion inklusive aller Teilschritte mit einer Tunnelspitze ausgeführt werden: Die Ullmann-Reaktion von zwei Iodbenzol-Molekülen zu einem Biphenyl-Molekül [213]. Auch regelmäßig angeordnete Muster von Nanostrukturen im Submikrometerbereich sind durch Varianten der Nanolithographie zugänglich [214,215]. Unter Ausnutzung des Wasser-Meniskus an einer mit verschiedenen organischen S-Verbindungen (entsprechend „verschiedenfarbiger Tinte“) vorbedeckten AFM-Spitze konnte ein sogenannter „Nanodrucker“ auf Au-Oberflächen verwirklicht werden [216,217]. In einer modifizierten Form konnten magnetische Fe_3O_4-Nanopartikel abgeschieden werden [218].

Eine Reihe von Übersichtsartikeln fassen den Fortschritt der Rastertunnelmikroskopie an Metallen [219] und Halbleitern [220] zusammen (siehe auch Chem. Rev. **97** (1997) Ausgabe Nr. 4). Eine Übersicht über die Anwendung der Rastertunnelmikroskopie auf Oxidoberflächen und Oxidkatalysatoren kann in den Literaturstellen [192,193,221] gefunden werden. Die Manipulation mit dem STM wird in [222,223] diskutiert.

3.3 Experimenteller Aufbau

3.3.1 Das UHV-System

Die Messungen wurden in einer Kammer eines UHV-Systems durchgeführt, das für die Präparation und Charakterisierung von Modellkatalysatoren entwickelt wurde. Einzelheiten werden in [224] beschrieben. Die Kammer, an der die hier beschriebenen Experimente durchgeführt wurden, ist mit

einem kommerziell erhältlichen STM-Kopf (Burleigh Instruments), einer 4-Gitter LEED-Optik mit einem integriertem Retarding-Field-Analyser(RFA)-Auger-Spektrometer (Omicron), einer Ar^+-Sputterkanone und Gasdosierventilen für verschiedene Gase ausgerüstet.

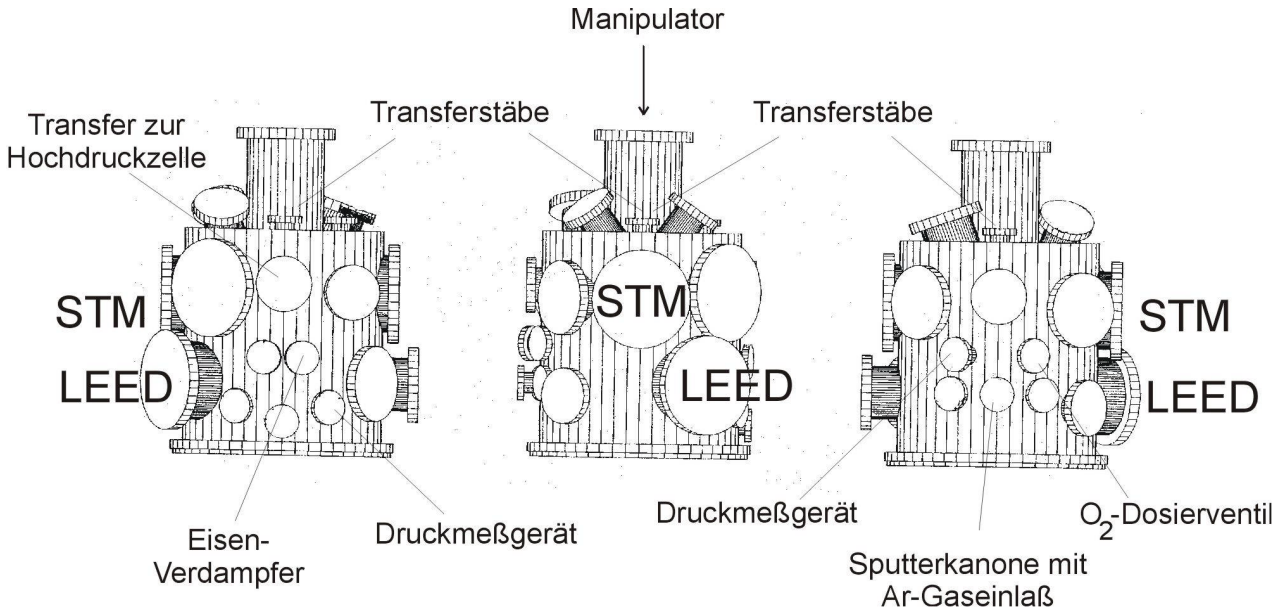


Abb. 3.3.1: *Drei Seitenansichten der Ultra-Hochvakuum Apparatur, in der die experimentellen Messungen durchgeführt wurden.*

Der Basisdruck in der Kammer beträgt $5x10^{-11}$ mbar. An der Kammer ist eine Hochdruckzelle angebracht, die Präparationen bei Drücken bis zu 1 bar erlaubt. Heizen der Probe erfolgt über eine Strahlungsheizung. Temperaturen bis zu 1100 K können bei Drücken größer als 10^{-3} mbar erreicht werden, bei niedrigeren Drücken kann auch höher geheizt werden. Die Hochdruckzelle ist über ein 64mm Doppelkreuz mit der Hauptkammer verbunden und lässt sich durch ein 64mm Ventil komplett trennen. Sie wird über eine Nebenverbindung zur Turbomolekularpumpe gepumpt. Der Transfer in die Hochdruckzelle erfolgt über Transferstäbe („*Wobble-Sticks*“) und einen Magnetschieber. Dazu wird der Probenträger vor das Ventil zu der Hochdruckzelle positioniert. Das Ventil wird geöffnet und der Magnetschieber vor den Einkristall geschoben, bis er in zwei Löcher einrastet (vgl. Abb. 3.3.2). Mit einem Transferstab wird der Probenträger in den Magnetschieber geschoben, wo er durch einen Magneten festgehalten wird. Den Magnetschieber zieht man in die Hochdruckzelle, und mit einem Transferstab schiebt man den Probenträger in den Probenhalter.

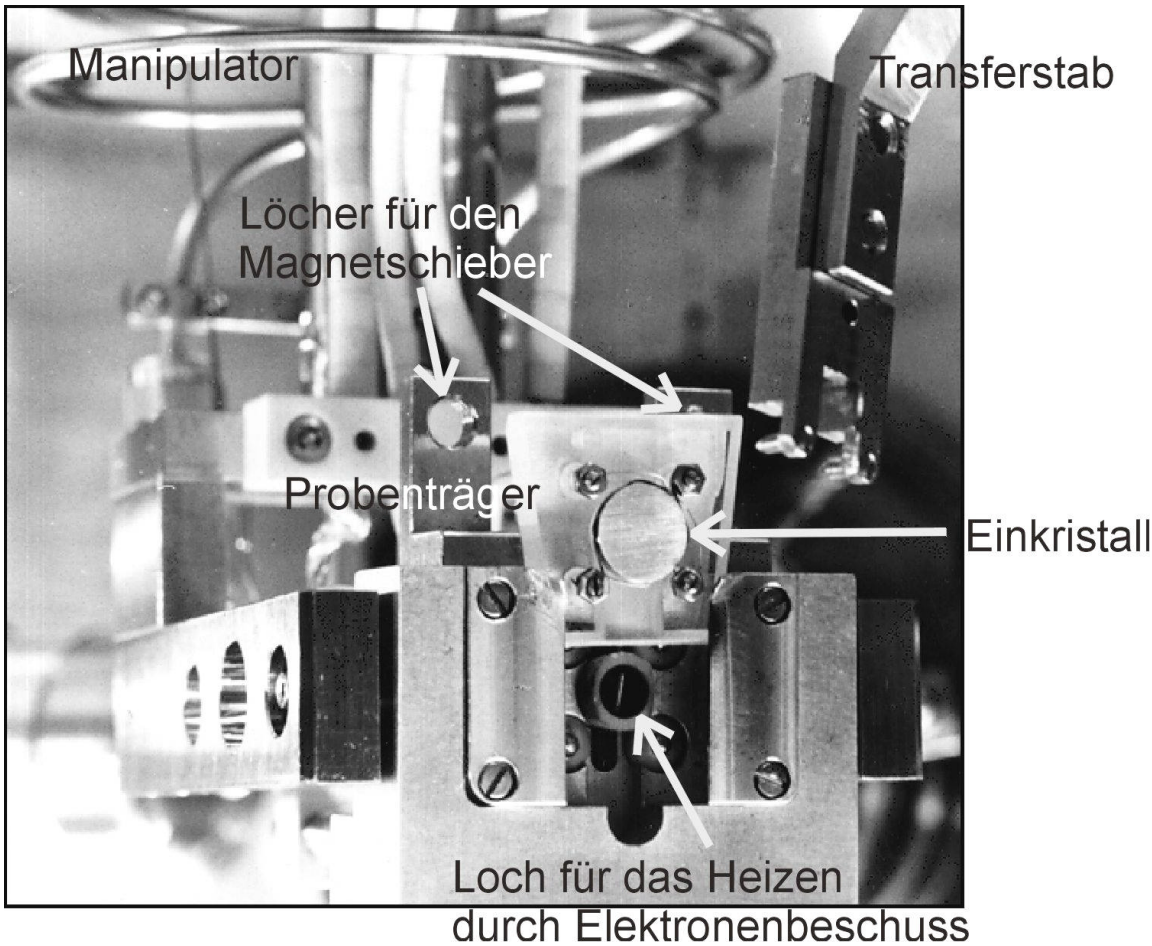


Abb. 3.3.2: *Unteres Ende des Manipulators mit Probenträger aus einkristallinem Saphir und darauf befestigtem Platineinkristall.*

Der Einkristall wird auf einem Probenträger aus einkristallinem Saphir (α-Al_2O_3) befestigt. α-Al_2O_3 ist elektrisch isolierend und wird durch Hochdruckoxidationen nicht angegriffen. Die hohe thermische Stabilität und niedrige thermische Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen ermöglichen ein Heizen der Probe ohne dass die Umgebung sich stark aufheizt, und die hohe thermische Leitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen erlaubt schnelles Kühlen der Probe mit flüssigem Stickstoff. Die Probentemperatur wird über ein Chromel-Alumel Thermoelement gemessen, das durch Punktschweißen an der Probe befestigt wird. Über zwei Kontakte kann die Probe geheizt oder auf ein bestimmtes Potential gebracht (z. B. geerdet) werden. Heizen der Probe erfolgt durch Elektronenbeschuss von hinten durch ein Loch im Zentrum des Saphir-Kristalls. Der Probenträger ist am Ende eines Manipulators befestigt. Dieser ermöglicht Bewegungen des Kristalls in x,y und z-Richtung, Drehungen von 360° um die Manipulatorachse, sowie ein Kippen der Probe senkrecht zur Pobennormalen.

3.3.2 Das LEED System

In einem LEED-Experiment wird ein Elektronenstrahl durch eine Elektronenkanone erzeugt und auf die zu untersuchende Probe gerichtet. Dort wird der Strahl in verschiedene Richtungen gestreut, und es entsteht das Beugungsbild der Oberfläche.

Ein Standard LEED-System (Abb. 3.3.3) besteht aus einem halbkugelförmigen Fluoreszenzschirm mit einer fest installierten Elektronenkanone entlang der zentralen Achse des Schirms. Aus einem erhitzten Wolfram- oder LaB_6-Filament werden Elektronen emittiert und durch Linsen und einen Wehnelt-Zylinder auf die Probe fokussiert. Im Mittelpunkt des Radius des halbkugelförmigen Schirms befindet sich die zu untersuchende Probe.

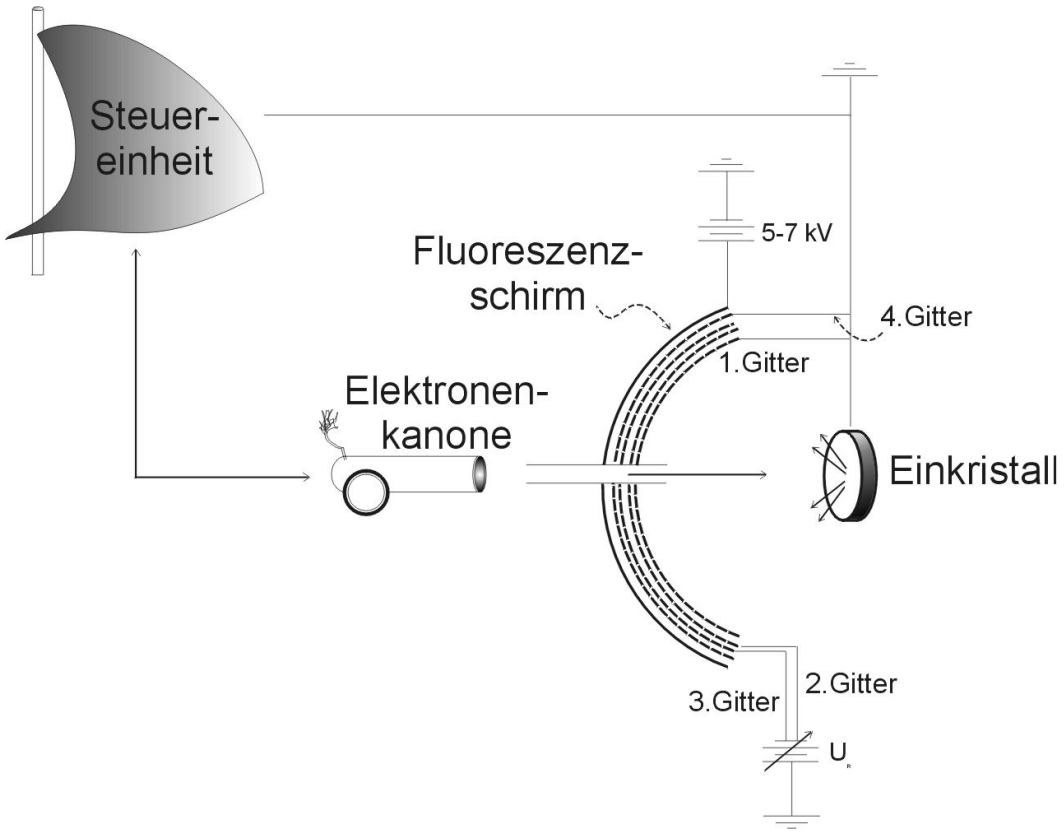


Abb. 3.3.3: *Schematischer Aufbau eines typischen LEED-Systems.*

Vor dem Fluoreszenzschirm sind vier Gitter angebracht. Das Gitter, das sich am nächsten zu der Probe befindet, besitzt keine Potentialdifferenz zu der Probe, d.h. es ist normalerweise geerdet, so dass von der Oberfläche zurück gestreute Elektronen sich im feldfreien Raum bewegen und nicht elektrostatisch abgelenkt werden. Am zweiten Gitter liegt eine negative Bremsspannung U_R an, die etwas kleiner als die Energie des Primärstrahls ist. Dadurch können Elektronen den Fluoreszenzschirm nicht erreichen, wenn diese beim Streuprozess mehr Energie verloren haben, als dieser Spannung U_R entspricht („inelastische Streuung“). Das dritte Gitter besitzt das gleiche Potential wie das zweite und dient dazu, Feld-Inhomogenitäten des zweiten Gitters auszugleichen

und somit die Energie-Selektivität für elastisch gestreute Elektronen zu verbessern. Dieses fehlt bei einem Drei-Gitter-LEED-System. Das vierte Gitter ist wieder geerdet, um das Potential des Fluoreszenzschirms von dem Potential des zweiten und dritten Gitters abzuschirmen. Am Fluoreszenzschirm liegt ein Potential von +5-7 kV an. Die Elektronen werden dadurch auf den Schirm beschleunigt und lösen auf dem Schirm Elektronenübergänge aus, die in Form von Fluoreszenz sichtbar werden. Ein Vier-Gitter LEED-System besitzt eine deutlich bessere Energieauflösung als ein Drei-Gitter-System. Dies ist vor allem dann von Vorteil, wenn das Gerät auch zur Messung von Auger-Spektren verwendet wird. Über eine Steuereinheit lässt sich die Energie der Elektronen, die Stromstärke des Filaments und des Wehnelt-Zylinders und die Spannung der Gitter variieren.

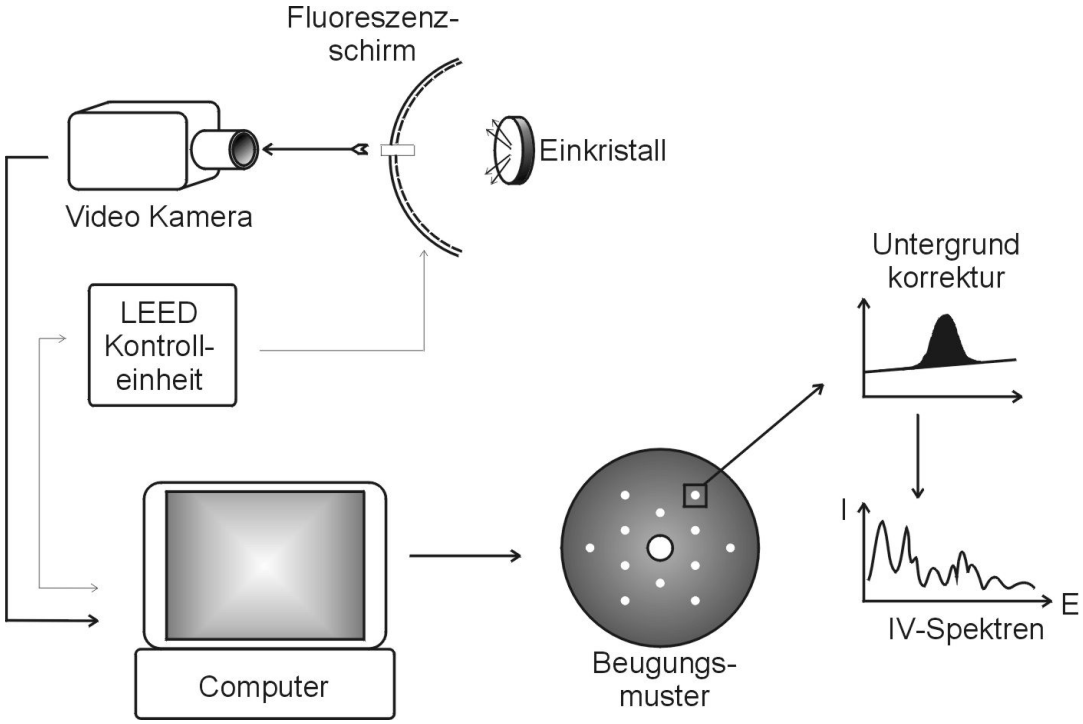


Abb. 3.3.4: *Experimenteller Aufbau für die Aufnahme der IV-Spektren. Die zurückgestreuten Elektronen werden über eine Videokamera mit Hilfe eines Echtzeitcomputers auf einem Computer gespeichert.*

Die Intensität der gestreuten Strahlen kann entweder direkt (z. B. mit Hilfe eines Faradaybechers) gemessen werden, oder sie wird indirekt durch Abbildung des Beugungsbildes auf einen Fluoreszenzschirm und Messen der Helligkeit der einzelnen Lichtpunkte bestimmt. Das Beugungsbild kann so unmittelbar mit dem Auge beobachtet und mit Hilfe einer Foto- oder Videokamera, die mit einem Computer verknüpft ist, gespeichert werden (vgl. Abb. 3.3.4). Der Computer ist mit der LEED-Kontrolleinheit verknüpft, um die Elektronenenergie zu variieren und um die Intensität des einfallenden Elektronenstrahls zu messen. Die einzelnen LEED-Bilder können dann später in Abhängigkeit von der Elektronenenergie analysiert werden (IV-Spektren).

3.3.3 Präparation von epitaktischen Eisenoxidfilmen

Die verschiedenen Eisenoxide lassen sich selektiv im Ultrahochvakuum auf verschiedenen Metallsubstraten wie Pt(111), Pt(100), einem vicinalen Pt(9 11 11) oder Ru(0001) durch Variation von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck entsprechend der thermodynamisch zu erwartenden Phasen herstellen [55] (s. Kap. 2.2). Dazu wird das Metallsubstrat zunächst durch wiederholte Zyklen von Argonionenbeschuss und Tempern bei 1300 K mit und ohne Sauerstoff gereinigt bis sich ein scharfes (1x1) LEED-Muster zeigt und keine Verunreinigungen im Augerelektronenspektrum zu sehen sind. Ein Ru(0001)-Einkristall muss bei etwas höheren Temperaturen getempert werden (1450 K).

Eisen wird bei Raumtemperatur durch thermisches Erhitzen aus einem Eisendraht verdampft, der um ein Wolframfilament gewickelt wurde. Das abgeschiedene Eisen wird dann in 10^{-6} mbar Sauerstoff bei Temperaturen zwischen 870 und 1000 K oxidiert. Nach dem Abkühlen unter 600 K wird der Sauerstoff abgepumpt. Diese Zyklen aus Eisenabscheidung und Oxidation in 10^{-6} mbar Sauerstoff werden wiederholt, um die Dicke des Eisenoxidfilms zu erhöhen (Abb. 3.3.5).

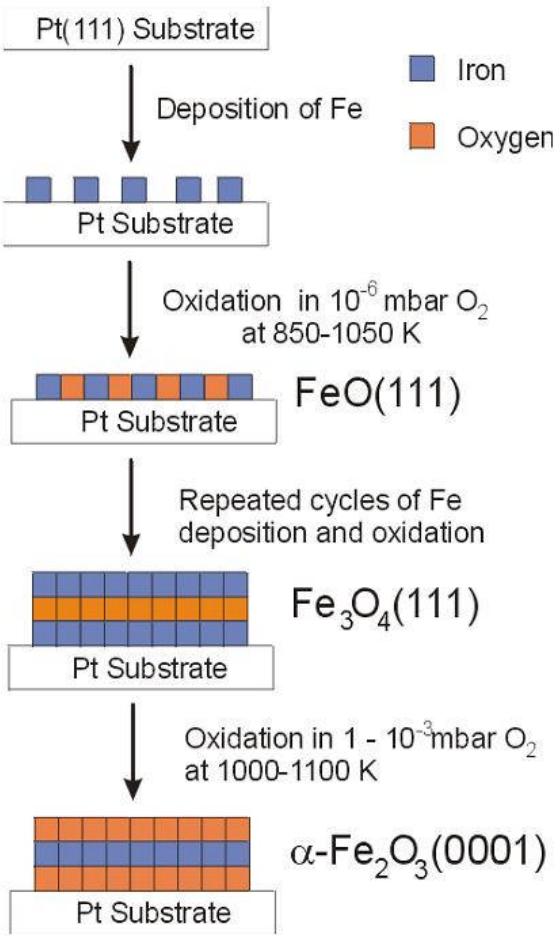


Abb. 3.3.5: *Schematische Darstellung der Präparation von Eisenoxidfilmen auf einem Pt(111)-Substrat.*

Auf allen in dieser Arbeit untersuchten Substraten (Pt(111), Pt(9 11 11), Ru(0001)) wächst zunächst ein dünner FeO(111)-Film. Bei dickeren Filmen werden – je nach Temperatur und Sauerstoffpartialdruck - die entsprechend der Thermodynamik zu erwartenden Phasen Fe_3O_4 oder α-Fe_2O_3 gebildet (vgl. Kapitel 2.3). Die Präparation von α-Fe_2O_3 erfordert höhere Sauerstoffpartialdrücke, die in der Hochdruckzelle realisiert werden können. Dazu wird ein Fe_3O_4-Film in die Hochdruckzelle transferiert und dort für 5 Minuten bei 850°C bei Sauerstoffdrücken größer als 10^{-3} mbar oxidiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Sauerstoff abgepumpt, um die hergestellte Struktur einzufrieren. Erst dann erfolgt der Rücktransfer in die Hauptkammer.

Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, hängt die Phase, Qualität und Terminierung der gebildeten Eisenoxid-Filme entscheidend von dem gewählten Substrat, der Temperatur und dem angebotenen Sauerstoffpartialdruck ab. Die Bildung und Struktur der verschiedenen Eisenoxidphasen in Abhängigkeit dieser Variablen wird in den folgenden Kapiteln ausführlich diskutiert.

Kaliumpromotierte Eisenoxidfilme werden durch Bedampfen von Fe_3O_4(111)-Filmen mit Kalium (SAES-Kaliumgetter) und anschließender Oxidation bei Temperaturen zwischen 600 und 970 K erhalten. Die Präparation und Phasenzusammensetzung dieser Filme wird in Kapitel 4.3 detailliert diskutiert. Einzelheiten zur Präparation von epitaktischen Zirkoniumoxidfilmen werden in Kapitel 5 dargestellt.

4. Experimentelle Ergebnisse

4.1 Heteroepitaktische Eisenoxidfilme auf Ru(0001): Wachstum und Selbstorganisation*

4.1.1 Wechselwirkung von Sauerstoff mit Ru(0001)

Die hohe Affinität von Ruthenium zu Sauerstoff macht es notwendig, potentielle Ruthenium-Sauerstoff-Verbindungen zu identifizieren, die während der Oxidation des Eisens gebildet werden können. Daher haben wir einen sauberen, unbedeckten Ru(0001)-Einkristall den Oxidationsbedingungen ausgesetzt, wie wir sie beim Wachstum der Eisenoxide verwendet haben (10^{-6} mbar O_2 für 5 min.). Ein LEED- und STM-Bild von FeO-unbedeckten Ru(0001)-Terrassen ist in Abb. 4.1.1 gezeigt.

Die hellen Intensitätsmaxima im STM-Bild entsprechen dissoziierten, einzelnen Sauerstoffatomen wie sie bei Sauerstoffbedeckungen kleiner 0.25 ML beobachtet werden [225]. An einigen Stellen haben sich diese zu Ketten oder kleinen Inseln mit einer (2x2)-Gitterkonstante in Bezug auf Ru(0001) zusammengelagert. Schwache (2x2)-Überstrukturreflexe sind im LEED-Beugungsbild zu sehen. STM und LEED bestätigen also die Bildung der wohlbekannten O/Ru(0001)-(2x2)-Phase von chemisorbiertem Sauerstoff [225-227]. Selbst nach längerem Heizen bei diesem Sauerstoffdruck findet sich kein Hinweis auf die Bildung von Rutheniumoxid. Epitaktisches RuO_2(110) kann durch Oxidation von Ru(0001) erhalten werden, dafür sind allerdings hohe Sauerstoffdrücke notwendig (~10^{-2} mbar) [23,228,229]. Typischerweise wurde der Ru(0001)-Kristall in solchen Experimenten $6x10^6$ Langmuir Sauerstoff ausgesetzt. Thermodynamische Rechnungen wie in Kapitel 3 beschrieben, zeigen die Stabilitätsbereiche von Ru und RuO_2 als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks und der Temperatur (Abb. 4.1.1c). Die Oxidationsbedingungen in unseren Experimenten (870 K/ 10^{-6} mbar O_2, dann kurz auf 1000 K) sind dicht an der Phasengrenzlinie zwischen beiden Phasen. Möglicherweise reicht das chemische Potential von 10^{-6} mbar Sauerstoff also für diesen Phasenübergang aus. Das kurze Erhitzen auf 1000 K bringt das System wieder zurück in einem Phasenbereich, in dem das Rutheniumoxid instabil ist und sich zersetzen sollte. Um $6x10^6$ Langmuir bei 10^{-6} mbar Sauerstoff zu dosieren ist es erforderlich für mehr als 1200 Stunden zu oxidieren. Aus diesen Gründen können wir die Bildung von Rutheniumoxiden ausschließen, und in der Tat haben wir in unseren Experimenten stets nur chemisorbierte Sauerstoffphasen auf unbedeckten Ru-Flächen gefunden.

---

* G. Ketteler, W. Ranke, Phys. Rev. **B66** (2002), 033405.

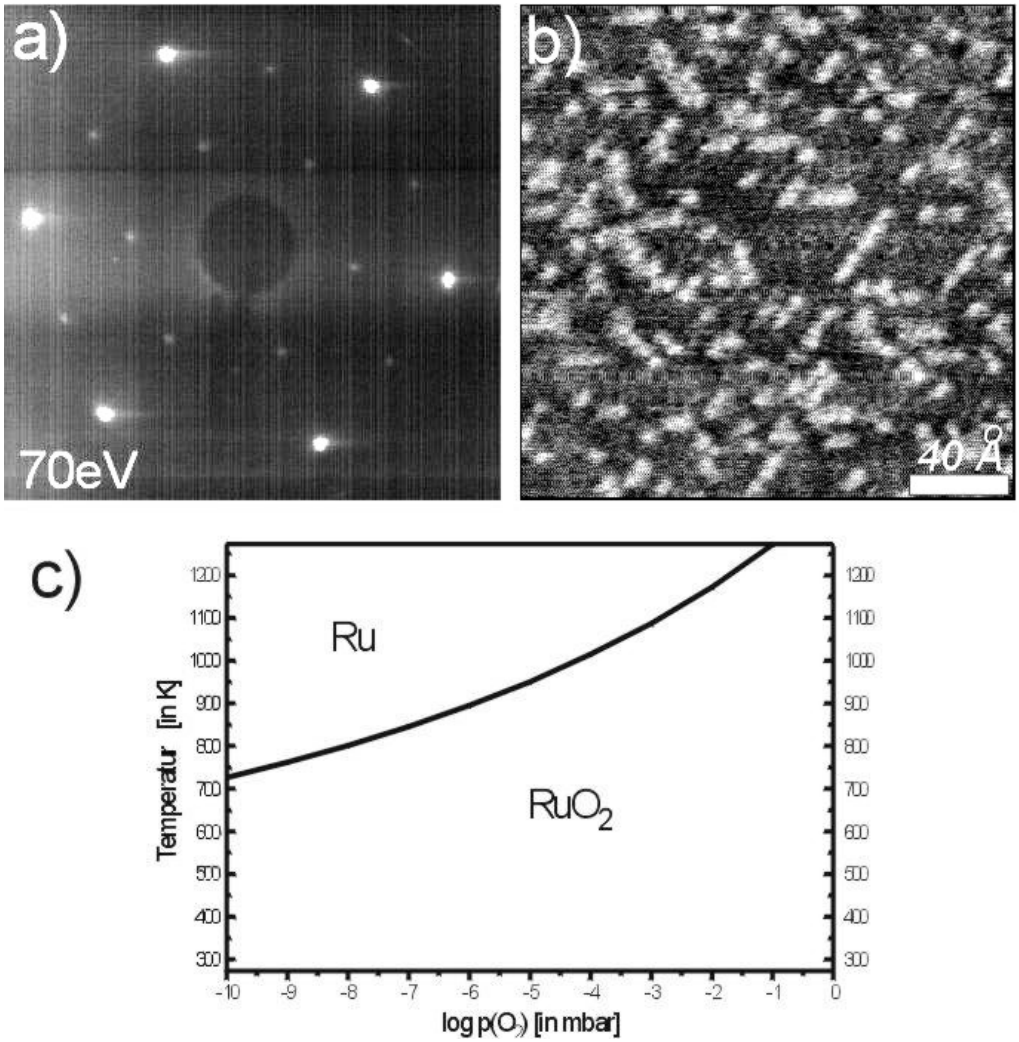


Abb. 4.1.1: (a) *LEED-Beugungsbild (70eV) und* **(b)** *200x200 Å^2 STM-Bild (I_t = 0.7nA, U_B = +1.0V) von einer FeO-unbedeckten Ru(0001)-Terrasse nach einem typischen Oxidationsprozess (10^{-6} mbar O_2 / 870K / 5min).* **(c)** *Phasendiagramm der Stabilitätsbereiche von Ru und RuO_2 in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks und der Temperatur.*

4.1.2 Wechselwirkung von Eisen mit Ru(0001)

Eine Reihe von Autoren hat die Wechselwirkung von Fe mit Ru(0001) untersucht [230-234]. Dabei wurden von Egawa et al. zwei LEED-Beugungsbilder gemessen, die für die Interpretation der vorliegenden Ergebnisse von Bedeutung sind und die in Abb. 4.1.2 gezeigt sind. Sie erhalten das in Abb. 4.1.2a gezeigte Satellitenmuster einer ($6\sqrt{3}$ x $6\sqrt{3}$) R30°-Struktur für saubere Fe-Bedeckungen größer als eine Fe-Monolage [231]. Eine c(4x2)-Struktur wie in Abb. 4.1.2b erhalten sie, wenn ein Fe-vorbedeckter Ru(0001)-Kristall (Fe-Bedeckung größer 0.5) auf über 1030 K getempert wird und anschließend mit geringen Mengen Sauerstoff auf 420 K geheizt wird [230].

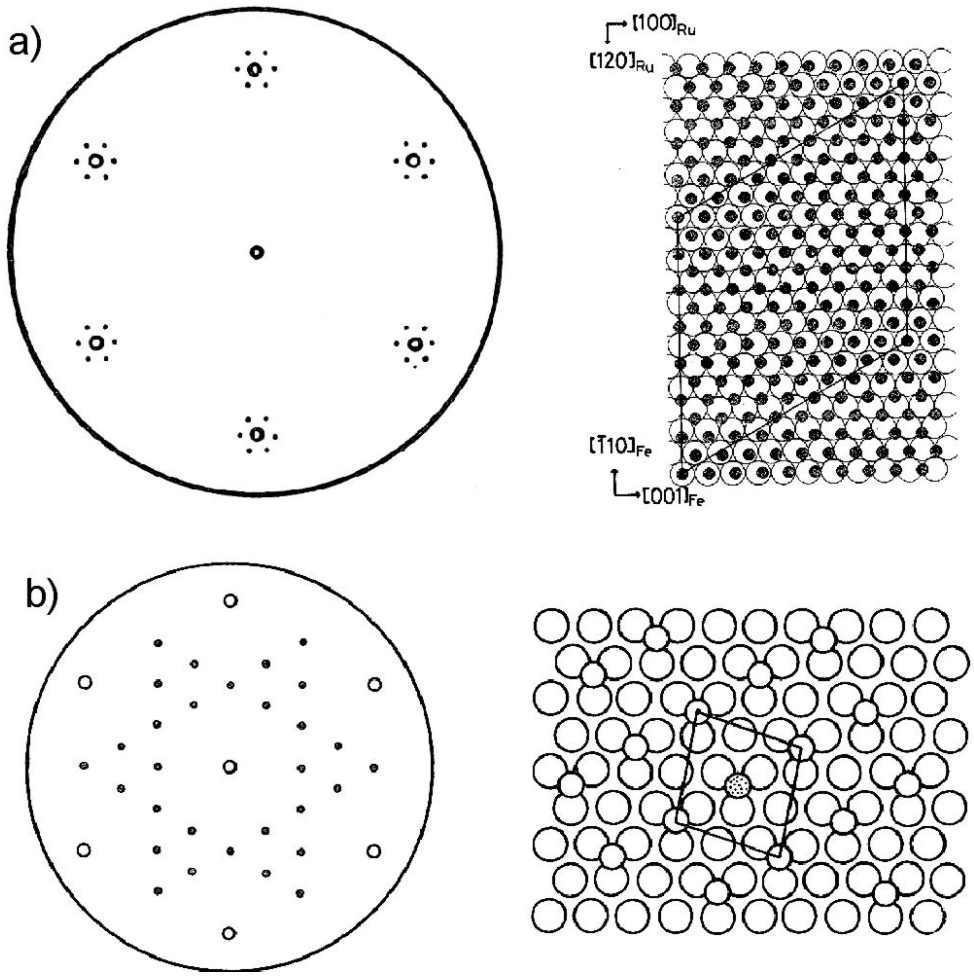


Abb. 4.1.2: (a) *Schematisches LEED-Beugungsbild und Strukturmodell von Egawa et al. für >1 ML Fe auf Ru(0001). Dunkle Kreise: Fe, helle Kreise: Ru. (aus: [231]).* **(b)** *Schematisches LEED-Beugungsbild und Strukturmodell von Egawa et al. nach O_2-Adsorption auf eine auf 1030 K vorerhitzten Fe/Ru(0001)-Oberfläche. Die Einheitszelle zeigt Sauerstoffatome auf einer dichtgepackten Fe-Schicht. (aus: [230]).*

Der Wachstumsmodus von Fe auf Ru(0001) ist nicht eindeutig geklärt. Einige Autoren berichten von lagenweisem Wachstum (Frank-Van der Merwe) [231] während andere ein Stranski-Krastanov Wachstum vorschlagen [232]. Kolaczkiewicz und Bauer haben bei Raumtemperatur ein lagenweises Wachstum beobachtet, während bei Temperaturen zwischen 300 und 800 K eine Agglomeration stattfindet [233]. Oberhalb 800 K legt sich das Eisen aufgrund von einer Grenzflächen-Legierungs-Bildung wieder als flacher Film auf das Substrat. Egeberg et al. haben diese Widersprüche durch kombinierte Ionenstreu-Spektroskopie- (ISS) und XPS-Experimente aufheben können [234]. Sie fanden heraus, dass Fe lagenweise wächst, ohne jedoch vollständig das Substrat zu benetzen. Auch die kleinere Oberflächenenergie von Fe (2.15 J/m^2 [235]) im Vergleich zu Ru (2.93 J/m^2 [236]) unterstützt ein lagenweises Wachstum wie in Abschnitt 2.4 erläutert wurde. Abbildung 4.1.3a zeigt ein 1500x1500Å^2 STM-Bild, nachdem ungefähr 2 Monolagen Eisen auf einem sauberen Ru(0001)-Kristall bei Raumtemperatur abgeschieden wurden. Drei Ru(0001)-

Terrassen sind unterscheidbar, auf denen statistisch verteilt Eisenpartikel liegen. Es sind keine flachen Eisenterrassen sichtbar. Die Ruthenium-Stufenstruktur ist unverändert gegenüber einer unbedeckten Oberfläche, und die Stufen besitzen eine relativ abgerundete Verlaufsform. Die Hintergrundintensität des LEED-Beugungsbildes ist leicht erhöht, aber es sind keine zusätzlichen Reflexe zu sehen, was zeigt, dass die kristalline Ordnung der Eisenpartikel nicht gut ist.

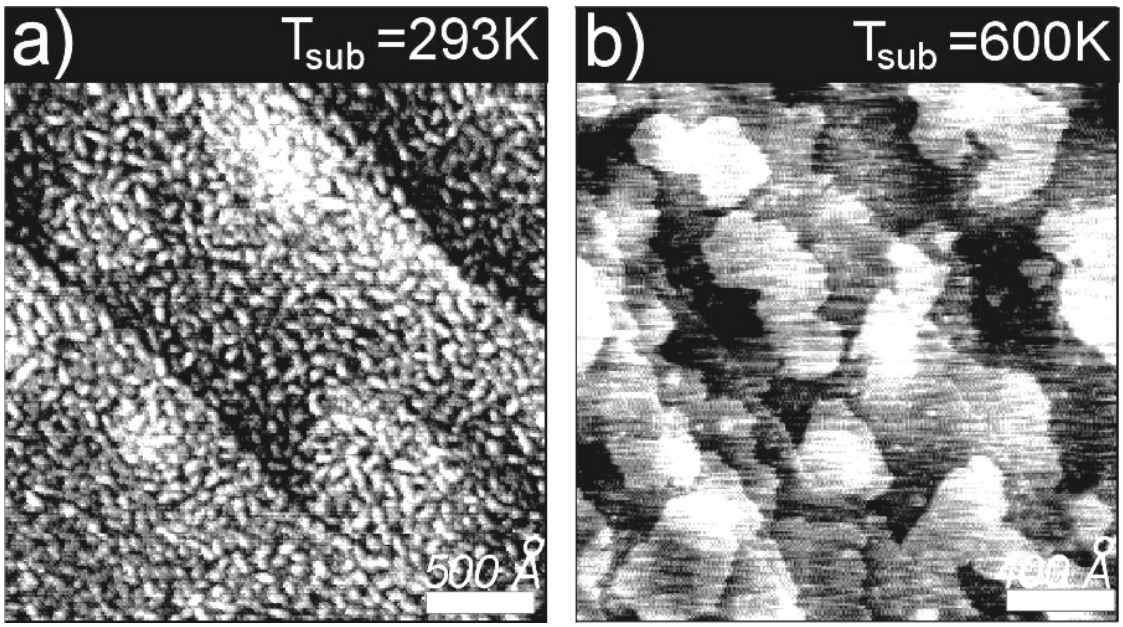


Abb. 4.1.3: (a) *1500x1500 Å^2 STM-Bild (I_t = 0.3nA, U_B = +0.3V) von ~2 ML Fe auf Ru(0001), abgeschieden bei Raumtemperatur. Fe bildet statistisch verteilte Inseln mit geringer kristalliner Ordnung. Zwei Stufen des Ru(0001)-Substrats sind sichtbar.* **(b)** *2000x2000 Å^2 STM-Bild (I_t = 0.5nA, U_B = +0.3V) von ~0.5 ML Fe auf Ru(0001), abgeschieden bei 600 K. Fe wächst bei dieser Temperatur in kristallinen Schichten.*

Nach Abscheidung von etwa 0.5 ML Eisen bei einer erhöhten Substrattemperatur von 600 K erscheinen mehrere flache Eisenterassen (Abb. 4.1.3b). An einigen Stellen hat sich eine zweite Monolage Eisen gebildet, bevor die erste geschlossen ist. Unsere STM-Experimente zeigen ebenfalls, dass eine zweite Monolage Fe wächst, bevor die erste geschlossen ist und bestätigen daher den Wachstumsmodus von Egeberg et al. [234]. Stufenhöhen betragen ~2 Å und die Terrassen sind 200-500 Å breit. Die gemessene Stufenhöhe passt zu dem Abstand von einander folgenden (111)- bzw. (110)-Schichten in γ-Fe oderr α-Fe. Im Gegensatz zu der Abscheidung bei Raumtemperatur hat sich die Substratmorphologie deutlich verändert, und es existieren keine geraden Stufenkanten mehr. Die kristalline Ordnung der Eisenterassen wird auch durch schwache zusätzliche Reflexe im LEED-Beugungsbild deutlich. Dieses LEED-Beugungsbild entspricht der c(4x2)-Sauerstoffphase auf Fe/Ru(0001) von Egawa et al. (Abb. 4.1.2b) [230]. Das gleiche LEED-Beugungsmuster erhalten wir nach dem Abkühlen eines auf 1450 K erhitzten Ru(0001)-Einkristalls

während Sputter-Heizzyklen. Das Auftreten dieses Beugungsbildes ist stets von geringen Fe- und sehr geringen O-Auger-Signalintensitäten begleitet. Für die Bildung dieser Phase sind also zwei Bedingungen notwendig: Ein Erhitzen bei hohen Temperaturen, das Fe-Verunreinigungen an die Oberfläche bringt oder eine RuFe-(Grenzflächen-)Legierung bildet und eine Adsorption oder Oxidation durch Sauerstoff, der im Restgas oder ebenfalls im Ru-Substrat gelöst vorhanden ist.
Auf Ru(0001) stimmt die abgeschiedene Menge Fe relativ gut mit der Fe-Bedeckung überein, die aus STM-Bildern abgeschätzt werden kann. Daher können wir annehmen, dass eine relativ geringe Tendenz zur Legierungsbildung bei 600 K auftritt. Wir beobachten kein LEED-Beugungsbild von einer RuFe-Festkörperlegierung [233]. Allerdings zeigen die STM-Bilder, dass die Substrat-Morphologie des Rutheniums sich deutlich verändert hat, nachdem Eisen bei 600 K aufgedampft wurde (Abb. 4.1.2b), daher ist es sehr wahrscheinlich, dass Ru-Atome durch Eisenatome ausgetauscht wurden. Vorherige Experimente im System Fe/Ru(0001) haben gezeigt, dass Legierungsbildung oberhalb von 800 K auftritt [233]. Diese Autoren haben vermutet, dass weniger gefüllte 3d-Schalen eine stärkere Tendenz zur Legierungsbildung aufweisen. Da die Oxidationen in unseren Experimenten bei 870 K durchgeführt wurden, ist daher nicht auszuschließen, dass Eisen mit dem Ru(0001)-Substrat Legierungen bildet. Allerdings ist es wahrscheinlich, dass bei Oxidation derartiger RuFe-Legierungen eine Entmischung in eine Eisenoxidphase und in metallisches Ruthenium eintritt wie in Abschnitt 4.1.4 diskutiert wird.

4.1.3 Identifikation der Eisenoxidphasen auf Ru(0001) mittels LEED

Dicke Eisenoxidfilme bilden auf Ru(0001) sehr ähnliche Filmstrukturen wie sie in früheren Arbeiten bereits auf Pt(111) gefunden wurden. Bei dünnen Filmen spielt die veränderte epitaktische Beziehung an der Grenzfläche eine Rolle und daher sind die Beugungsbilder von FeO(111)-Filmen etwas anders. Die verschiedenen Phasen, die sich während des Wachstums von Eisenoxiden auf Ru(0001) bilden, sind in Abb. 4.1.4 zugeordnet. Die O/Ru(0001)-(2x2)-Phase entsteht, wenn unbedeckte Teile des Ru(0001)-Kristalls Sauerstoff ausgesetzt werden (vgl. nächster Abschnitt). FeO(111)-Filme auf Ru(0001) bilden eine (8x8)-Koinzidenzstruktur mit einer Einheitszelle von 21.6 Å, die von einer Koinzidenz von 7 oder 6 FeO-Einheiten auf 8 Ru-Atomen herrührt („7 auf 8“- bzw. „6 auf 8“-Struktur, vgl. Kapitel 4.1.9). Die FeO(111)-Beugungsreflexe sind stets sehr scharf und am Ru-Substrat ausgerichtet, oft mit höheren Mehrfachstreu-Beugungsordnungen. Die Reflexe sind nicht verbreitert oder rotiert wie für FeO(111) auf Pt(111) [129,130]. FeO(111)-Filme sind also außerordentlich gut geordnet und streng am Ru(0001)-Substrat ausgerichtet.

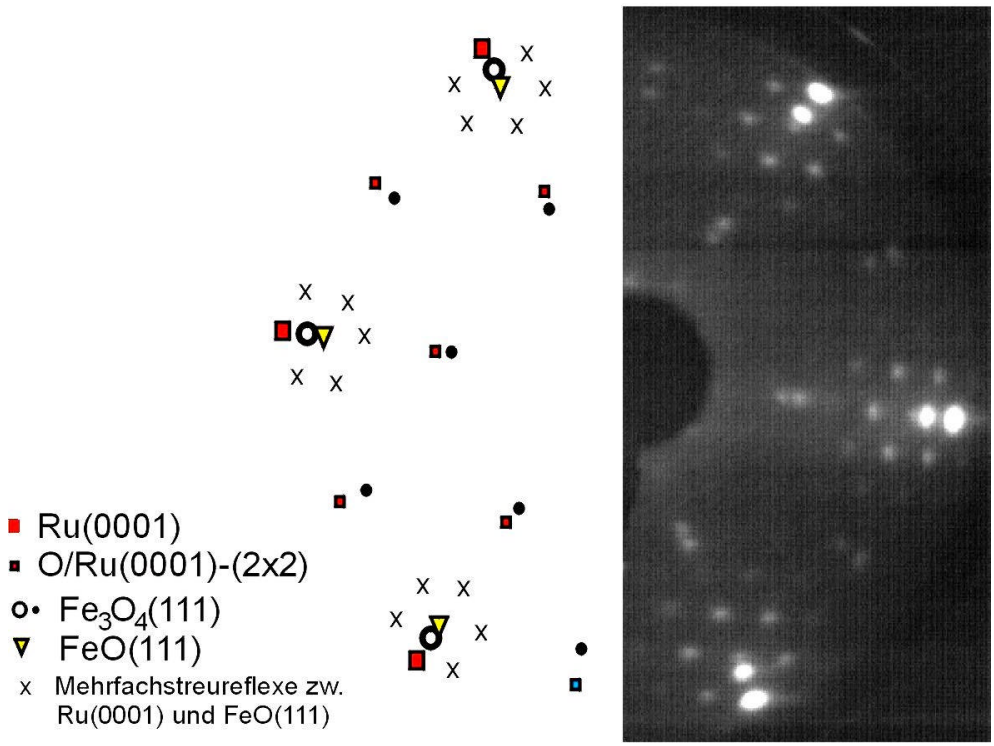


Abb. 4.1.4: *LEED-Beugungsbild (60eV) von Eisenoxiden auf einem Ru(0001)-Substrat. Gezeigt ist eine Überlagerung der Beugungsreflexe einer Mischung aus Fe_3O_4(111), FeO(111) und O/Ru(0001)-(2x2) und die Zuordnung der einzelnen Phasen.*

Das charakteristische Satellitenmuster von FeO(111)-Filmen auf Ru(0001) ähnelt dem LEED-Beugungsmuster, das von Egawa et al. für geordnete, saubere Fe-Filme mit einer Bedeckung größer als eine Monolage auf Ru(0001) erhalten wurde [231]. Das dort berichtete ($6\sqrt{3}$ x $6\sqrt{3}$) R30°-Beugungsbild (vgl. Abb. 4.1.2a) entspräche nach einer Drehung um 30° einer unrotierten „6 auf 9"-Koinzidenzstruktur. Der Unterschied der Gitterkonstanten (4.05 Å) zu einer „7 auf 8"- oder „6 auf 8"-Koinzidenzstruktur wie wir sie für unsere FeO(111)-Filme beobachten (3.08 bzw. 3.58 Å), beruht vermutlich auf den veränderten epitaktischen Bindungsverhältnissen des oxidierten Films gegenüber einer metallischen Fe-Schicht (Gitterkonstante von FeO(111): 3.04 Å; Gitterkonstanten von bcc Fe(110): 4.05 x 2.87 Å). Diese hohe strukturelle Ähnlichkeit impliziert aber eine ähnliche Grenzflächenstruktur, bei der eine Fe-Koinzidenzschicht an der Grenzfläche zum Ru(0001) gebildet wird, die je nach Oxidationszustand und Schichtdicke an unterschiedlichen Positionen des Ru-Gitters „einrastet".

4.1.4 Die Grenzflächenterminierung von Ru(0001) vs. Pt(111)

Eisen und Sauerstoff besitzen beide eine höhere Affinität zu Ru als zu Pt. Das Phasendiagramm für das binäre System Fe-Pt zeigt eine Reihe von Legierungen [237,238]. Derartige Daten liegen für das System Fe-Ru nur vereinzelt vor und machen einen Vergleich der Wechselwirkung von Fe mit den beiden Metallen schwierig. Eine vergleichende Mössbauerstudie von auf Kohlenstoff geträgerten bimetallischen Fe-Pt- und Fe-Ru-Katalysatoren zeigte, dass ein reduzierter Fe-Pt/C-Katalysator an Luft mehr Oxid bildet und eine geringere Tendenz zur Legierungsbildung zeigt als der Fe-Ru/C-Katalysator [239]. Dies legt nahe, dass die Wechselwirkung von Fe mit Ru stärker ist als die mit Pt. Aus diesem Grund sollten Fe-Filme auf Ru(0001) höher dispergiert vorliegen als auf Pt(111), was durch einen Vergleich der STM-Bilder mit Fe/Pt(111) bestätigt wird [240].

Die Wechselwirkung von Festkörpermaterialien kann aus der Freien Energie bestimmt werden. Die Freie Bildungsenergie bei 1000 K von RuO_2, PtO_2 und FeO sind –245.7 kJ/mol [229,241], -160.4 kJ/mol [241] bzw. –197.2 kJ/mol [55]. Diese Daten legen nahe, dass sich FeO/Pt bilden sollte, wenn Fe/Pt oxidiert wird und RuO_2/Fe aus Ru/Fe unter oxidativen Bedingungen gebildet werden sollte. Allerdings ist FeO nicht die thermodynamisch stabilste Verbindung bei 1000 K, was in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks entweder Fe_3O_4 (-264.0 kJ/mol) oder α-Fe_2O_3 (-280.4 kJ/mol) ist (vgl. Kapitel 3) [55]. Die Oxidation von Eisen sollte also auch auf Ru gegenüber der Bildung von RuO_2 bevorzugt stattfinden. Wie bereits in Kapitel 4.1.2 diskutiert, haben wir nie die Bildung von RuO_2 in unseren Experimenten beobachtet.Für die Voraussage von grenz- und oberflächenstabilisierten Phasen ist die Stabilität von Volumenphasen nur von begrenztem Wert.

Die Wechselwirkung von Sauerstoff mit den spezifischen Oberflächenorientierungen von Pt und Ru lässt sich aus thermischen Desorptionsexperimenten (TDS) abschätzen. Die Aktivierungsenergie der Desorption von Sauerstoff von Pt(111) beträgt 125-230 kJ/mol [242-244]. Sauerstoffdesorption von Ru(0001) benötigt eine höhere Aktivierungsenergie von 335-375 kJ/mol [226]. Leider sind keine Daten zur Desorption von Fe von beiden Substraten verfügbar, so dass ein direkter Vergleich nicht möglich ist.

Beim Wachstum von Aluminiumoxiden auf Ru(0001) hat sich herausgestellt, dass Heizen bei hohen Temperaturen (~1000 K) eine AlRu-Grenzflächenlegierung gebildet werden kann, während bei niedrigeren Temperaturen in Sauerstoff Ru-Atome in der Grenzflächenregion teilweise oxidiert werden [245], allerdings wurden in diesen Experimenten deutlich höhere Sauerstoffpartialdrücke verwendet (bis $2x10^5$ L). Das Wachstum von Cu-Filmen auf einem mit Sauerstoff vorbedeckten Ru(0001)-Substrat hat gezeigt, dass preadsorbierter Sauerstoff wie ein *surfactant* wirkt, und unter Bildung einer Cu-Ru-Grenzfläche von der Ru-Oberfläche an die Oberfläche des wachsenden Kupferoxidfilmes transportiert wird, wie durch eine Tensor LEED-Analyse bestätigt wurde

[246,247,248]. Wenn man berücksichtigt, dass Fe deutlich reaktiver ist gegenüber Sauerstoff als Cu, so sollte die gleiche Stapelfolge für FeO(111)-Filme auf Ru(0001) auftreten. Für eine Fe-Grenzflächenterminierung spricht auch die große Ähnlichkeit mit dem Fe/Ru(0001)-LEED-Beugungsbild von Egawa et al. [231] wie im vorhergehenden Abschnitt diskutiert. Eine Pt-Fe-O-Schichtenfolge wurde für FeO(111) auf Pt(111) und Pt(100) nachgewiesen [187,249,250]. Auch die grundsätzlich ähnlichen STM-Bilder von FeO(111)-Filmen auf Pt- und Ru-Substraten unterstützen die Annahme der gleichen Stapelfolge auf beiden Substraten.

Zusammenfassend können wir festhalten, dass die Reaktivität von Ru gegenüber Fe und O deutlich größer ist als die von Pt. Vieles spricht für eine Fe-Grenzflächenterminierung auf dem Ru-Substrat, aber eine eindeutige Bestimmung ist ohne strukturelle Charakterisierung nicht möglich. Möglicherweise lassen sich auch beide Grenzflächenterminierungen präparieren: Ru zeigt eine zunehmende Affinität zu Sauerstoff mit abnehmender Temperatur (vgl. das Phasendiagramm in Abb. 4.1.1c), während oberhalb von ~800 K eine zunehmende Tendenz zur RuFe-Legierungsbildung beobachtet wurde [233]. Denkbar wäre also ein Phasenübergang bei etwa 800 K, bei der die Grenzflächenterminierung von einer O-Schicht zu einer Fe-Schicht wechselt. Auch wenn die Grenzflächenterminierung nicht eindeutig bestimmbar ist, so besteht die Oberflächenterminierung aufgrund der hohen Ähnlichkeiten der STM- und LEED-Bilder und der gleichen Reaktivität gegenüber Restgasadsorption (s.u.) mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit aus einer Sauerstoffschicht.

4.1.5 Wachstum von Eisenoxiden auf Ru(0001) durch kumulative Abscheidungs- und Oxidationszyklen

Abbildung 4.1.5 zeigt STM- und LEED-Bilder des kumulativen Wachstums von Eisenoxiden bis zu einer Bedeckung von 1 ML. Zur Zuordnung der Beugungsreflexe sei auf Kapitel 4.1.3 verwiesen. Es wurden Zyklen aus Aufdampfen von 0.3 ML Eisen und anschließender Oxidation in 10^{-6} mbar O_2 bei 870 K mit einem kurzen Heizen auf 1000 K mehrfach wiederholt. Nach Abscheidung von 0.3 ML Fe bilden sich hexagonale Inseln mit einer Höhe von einer Fe-O-Doppellage (Abb 4.1.5a). Mit zunehmender Bedeckung wachsen die Inseln, bis sie teilweise miteinander verschmelzen (Abb. 4.1.5c). Es bildet sich keine zweite FeO-Schicht, bevor die erste geschlossen wird. Schließlich bedeckt eine volle FeO(111)-Monolage das Ru-Substrat. Die hellen Flecken auf den Terrassen in Abb. 4.1.5e stammen von Ar-Blasen im Ru-Substrat, die bis 1300K stabil sind, und stets nach dem Reinigen auf sauberen und mit 1-2ML FeO(111) bedeckten Ru-Substraten zu sehen sind [251].

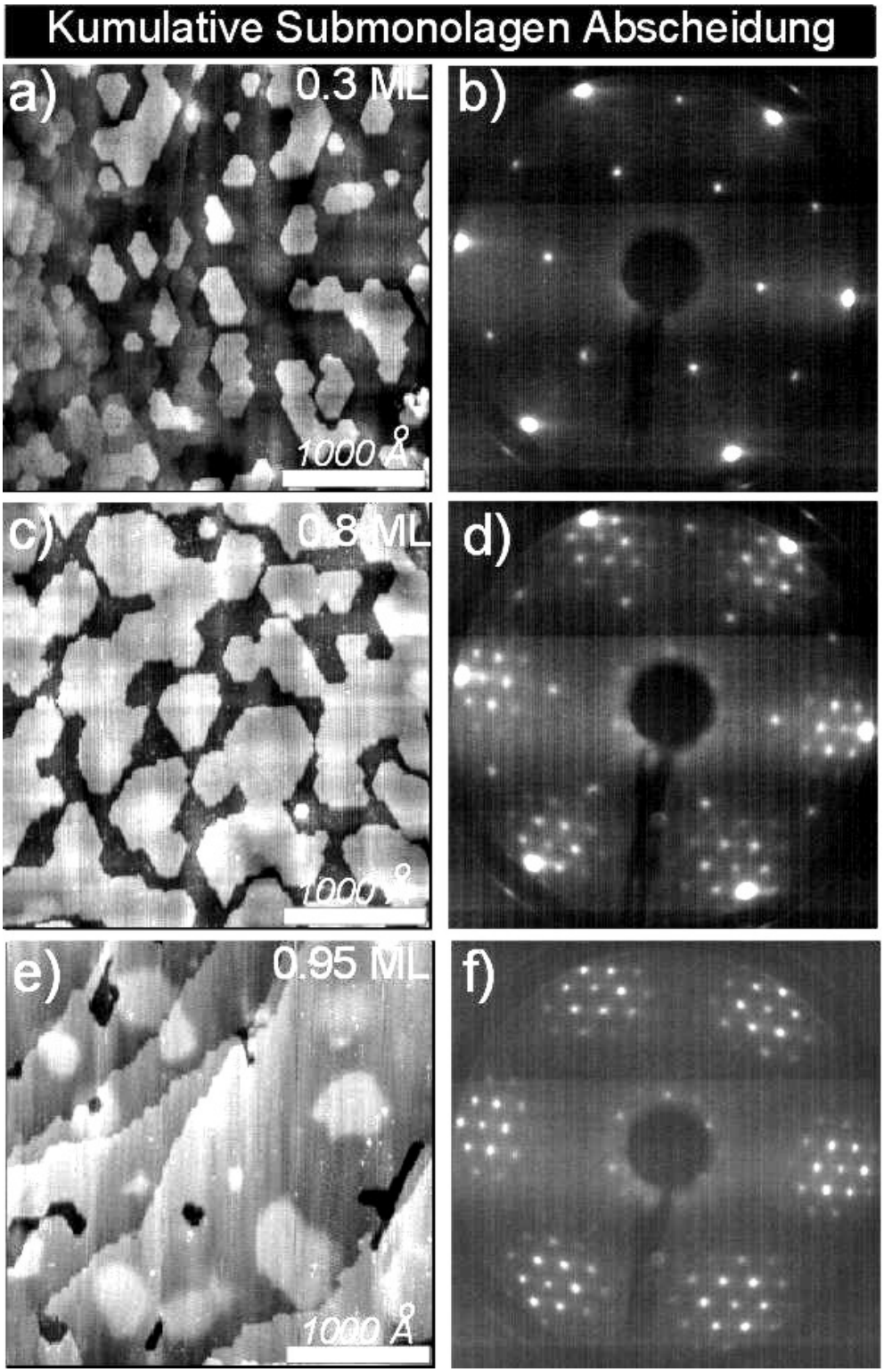


Abb. 4.1.5: *Eisenoxid-Wachstum durch wiederholte (kumulative) Submonolagen-Abscheidung von Eisen und anschließender Oxidation.* **(a)** *3000x3000 Å^2 STM-Bild (I_t = 0.3nA, U_B = +0.5V) und* **(b)** *LEED-Beugungsbild (60eV) von 0.3 ML FeO(111).* **(c)** *3000x3000 Å^2 STM-Bild (I_t = 0.5nA, U_B = +0.5V) und* **(d)** *LEED-Beugungsbild (60eV) von 0.8 ML FeO(111).* **(e)** *3000x3000 Å^2 STM-Bild (I_t = 0.5nA, U_B = +0.8V) und* **(f)** *LEED-Beugungsbild (60eV) von 0.95 ML FeO(111).*

Das LEED-Beugungsbild verändert sich ebenfalls in einer charakteristischen Weise. Zunächst dominiert das O/Ru(0001)-(2x2)-Beugungsbild, obwohl bereits 30% der Oberfläche mit einem Oxidfilm bedeckt ist (Abb. 4.1.5b). Intensive FeO(111)-Beugungsreflexe entwickeln sich erst bei einer Bedeckung >0.5ML (Abb. 4.1.5d). Je dichter man sich der vollen FeO(111)-Monolagenbedeckung nähert, umso schwächer werden die O/Ru(0001)-(2x2)-Reflexe und das FeO(111)-Satellitenmuster mit einer leicht expandierten Gitterkonstante von 3.08 Å dominiert ("7 auf 8" Struktur, vgl. Kap. 4.1.9). Wenn die erste Monolage geschlossen wird, verschwindet das O/Ru(0001)-(2x2)-Beugungsmuster vollständig (Abb. 4.1.5f).

Abbildung 4.1.6 zeigt die kumulativen Wachstumsstadien für Bedeckungen größer als 1 ML. Sobald die erste FeO(111)-Monolage geschlossen wurde, wächst eine zweite Monolage FeO(111) (Abb. 4.1.6a,b). Ab einer Bedeckung von etwa 1.5 ML FeO(111) bilden sich hexagonale Inseln mit einer Höhe von ~20 Å (Abb. 4.1.6c). Das LEED-Beugungsbild zeigt nun zusätzliche Reflexe von Fe_3O_4(111) (Abb. 4.1.6d). Bei weiterer Eisenabscheidung und Oxidation bilden sich neue Inseln und die vorhandenen wachsen an Größe (Abb. 4.1.6e). Während des Wachstums der Inseln zeigt das LEED-Beugungsbild Reflexe von Fe_3O_4(111) zunehmender Intensität, zusätzlich taucht aber auch wieder ein schwaches Beugungsbild der O/Ru(0001)-(2x2)-Phase auf (Abb. 4.1.6f). Dies zeigt, dass während des weiteren Wachstums der Fe_3O_4(111)-Inseln der umgebende FeO(111) Film ausdünnt. Dieses Verhalten wird in den Abschnitten 4.1.7 und 4.1.12 ausführlich diskutiert.

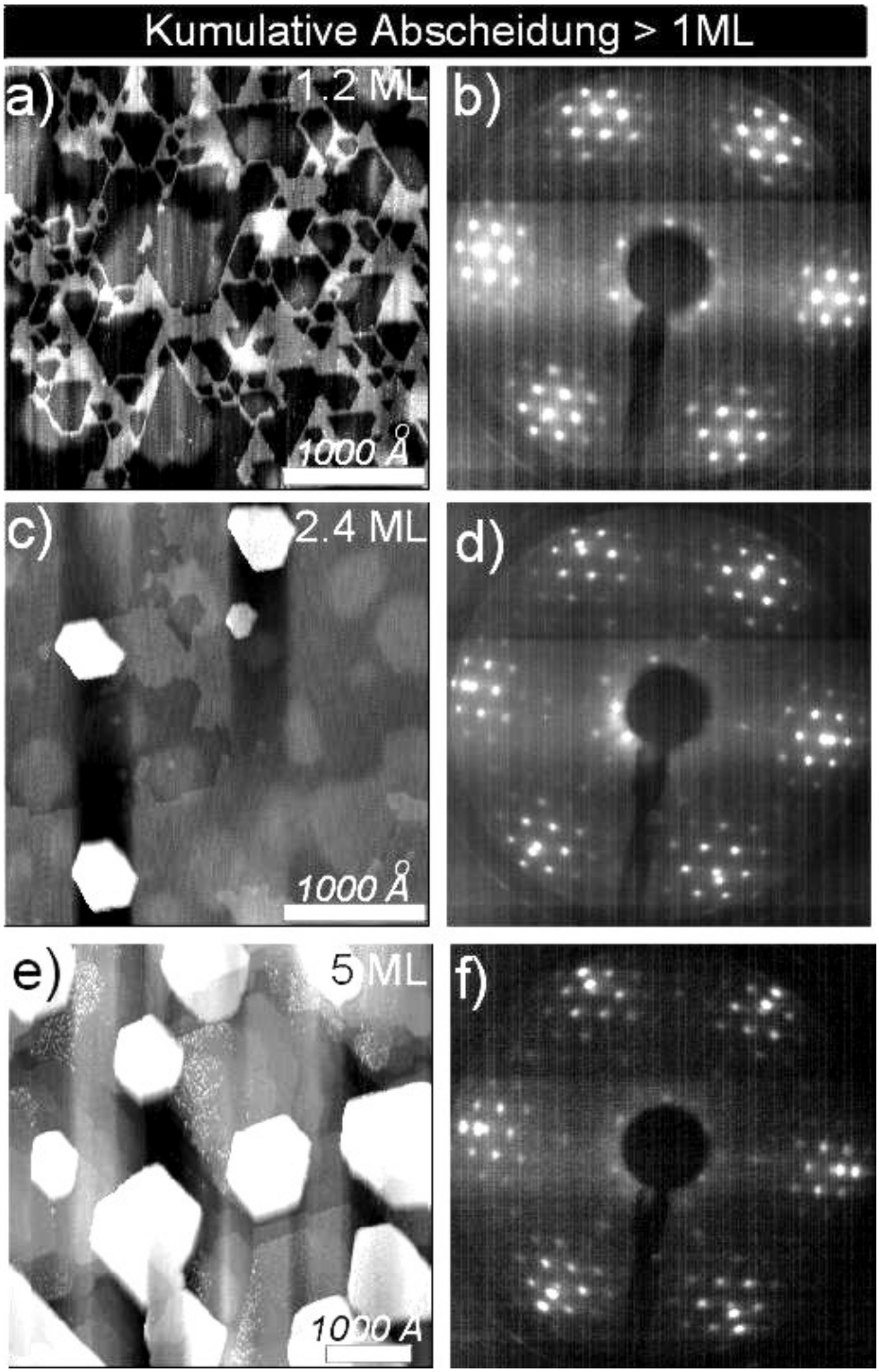


Abb. 4.1.6: *Eisenoxid-Wachstum durch wiederholte (kumulative) Submonolagen-Abscheidung von Eisen und anschließender Oxidation für Bedeckungen über 1 Monolage.* **(a)** *3000x3000 Å^2 STM-Bild (I_t = 0.5nA, U_B = +0.9V) und* **(b)** *LEED-Beugungsbild (60eV) von 1.2 ML FeO(111).* **(c)** *3000x3000 Å^2 STM-Bild (I_t = 1.0nA, U_B = +0.75V) und* **(d)** *LEED-Beugungsbild (60eV)).* **(e)** *5000x5000 Å^2 STM-Bild (I_t = 0.5nA, U_B = +0.8V) und* **(f)** *LEED-Beugungsbild (60eV).*

4.1.6 Wachstum von Eisenoxiden auf Ru(0001) durch einmalige Abscheidung und Oxidation

Um auf die im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Weise einen geschlossenen Fe_3O_4(111) Film herzustellen, müssen zahlreiche Zyklen aus Eisenabscheidung und Oxidation wiederholt werden. Abbildung 4.1.7 zeigt LEED-Beugungsbilder und Augerspektren für FeO(111)-Filme, die durch Aufdampfen von 1-3 ML Fe auf einen Schlag und Oxidation erhalten wurden. Es zeigt sich, dass auf diese Weise dickere FeO(111)-Filme mit einer Dicke bis zu 4 ML erhalten werden können, wie die charakteristischen LEED-Beugungsbilder zeigen. Verglichen mit einem 1 ML dicken Film werden die Satellitenreflexe mit zunehmender Bedeckung schwächer, während die FeO(10)-Hauptbeugungsreflexe an Intensität zunehmen. Im STM sind flache Terrassen mit einem langreichweitigen Moiré-Muster zu sehen (vgl. Abb. 4.1.11), daher stammen die LEED-Satellitenreflexe vermutlich eher von Mehrfachstreuung an der Ru/FeO-Grenzfläche. Da keine O/Ru(0001)-(2x2)-LEED-Reflexe zu sehen sind, sind die Filme geschlossen. Für alle Bedeckungen ist das LEED-Beugungsbild recht scharf mit niedrigem Untergrund.

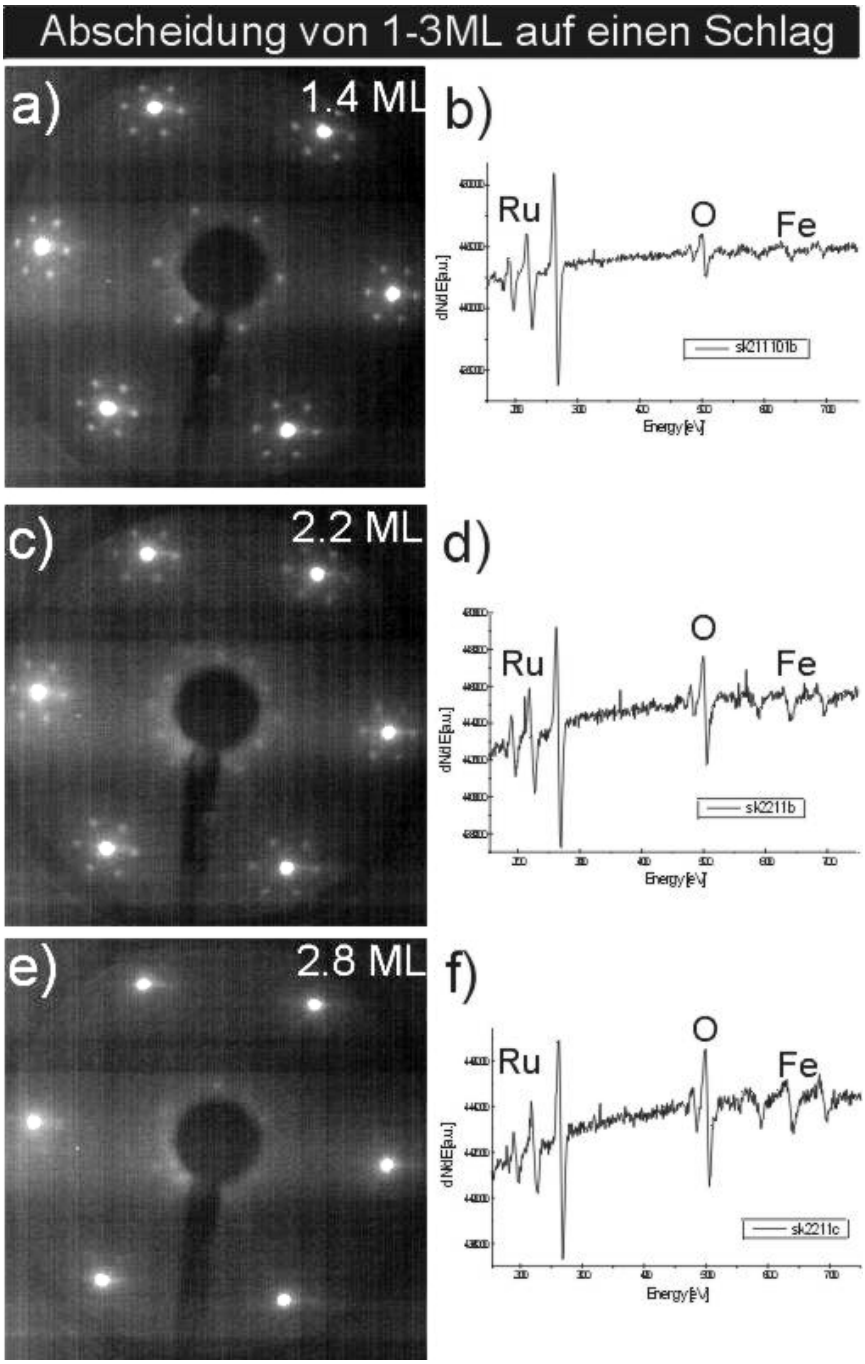


Abb. 4.1.7: *LEED-Beugungsbilder (60eV) und Augerspektren von FeO(111)-Filmen, die durch einmalige Eisenabscheidung und Oxidation der entsprechenden Menge Fe erhalten wurden.*

FeO(111)-Filme mit einer Dicke von ~1 ML sind sehr flach und geschlossen in dem mit STM zugänglichen Bereich (d.h. über etliche µm). Für dickere FeO(111)-Filme zeigen sich an manchen Stellen Stufen mit einer Höhe, die ganzzahligen Mehrfachen von 2.5 Å entsprechen. Es mag daher angemessener sein, diese Filme als sehr ausgedehnte, flache Kristallite mit einem Durchmesser von mehreren 1000 Å (vgl. Abb. 4.1.8) mit lokalen Höhendifferenzen zu beschreiben. Manchmal koexistieren ausgedehnte FeO(111)-Terrassen mit ersten Fe_3O_4(111)-Keimen (durch die Pfeile in Abb. 4.1.8b markiert).

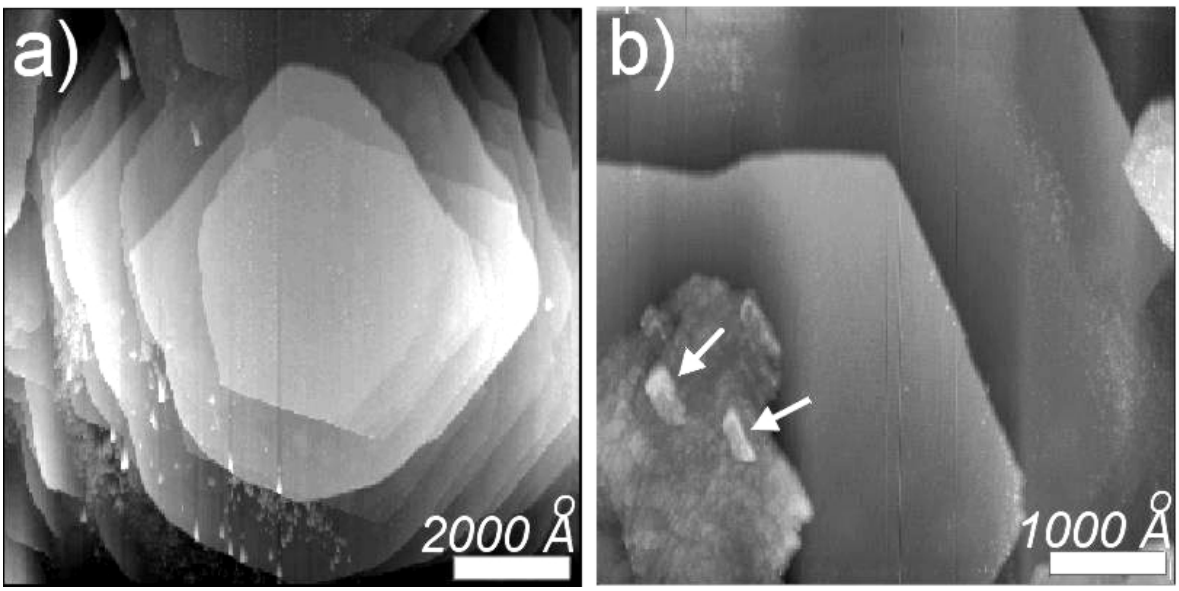


Abb. 4.1.8: (a) *1x1 µm² STM-Bild (I_t = 1.0nA, U_B = +0.15V) von ~4 ML FeO(111) nach längerem Heizen bei 1000 K in 10^{-6} mbar O_2 und kurz auf 1170 K.* **(b)** *5000x5000 Å² STM-Bild (I_t = 0.3nA, U_B = +1.0V) von ~4 ML FeO(111)/Ru(0001). Die Pfeile zeigen erste Fe_3O_4(111)-Keime.*

4.1.7 Tempern von 2-4 ML dicken FeO(111) Filmen

Wenn FeO(111)-Filme mit einer Bedeckung > 1 ML für längere Zeit oxidiert werden, so beginnen Fe_3O_4(111)-Inseln zu wachsen (Abb. 4.1.9a). Zunächst findet diese Keimbildung an Stufen statt. Mit zunehmender Oxidationszeit wachsen die Inseln an Anzahl und Größe (Abb. 4.1.9c,e). Gleichzeitig verändert sich das LEED-Beugungsbild auf charakteristische Weise: Mit zunehmender Oxidationszeit werden die FeO-Satellitenreflexe stärker. Gleichzeitig tauchen schwache Fe_3O_4(111)-Reflexe auf. Schließlich erscheint zusätzlich das O/Ru(0001)-(2x2)-Beugungsbild, während das FeO(111)-Beugungsmuster zunehmend schwächer wird. Da während dieser Oxidation kein neues Eisen aufgedampft wurde, kann das Wachstum der Fe_3O_4(111)-Inseln nur dadurch erklärt werden, dass der umgebende flache FeO(111)-Film eine Phasenumwandlung zu Fe_3O_4(111)-Inseln macht. Dies wird durch die LEED-Beugungsbilder bestätigt, die zeigen, wie sich die FeO-abgeleiteten Reflexe eines ~3 ML dicken FeO(111)-Films in Abb. 4.1.9b schließlich erst zum typischen Beugungsmuster (Abb. 4.1.9f) eines Submonolagen FeO(111)-Films wandeln.

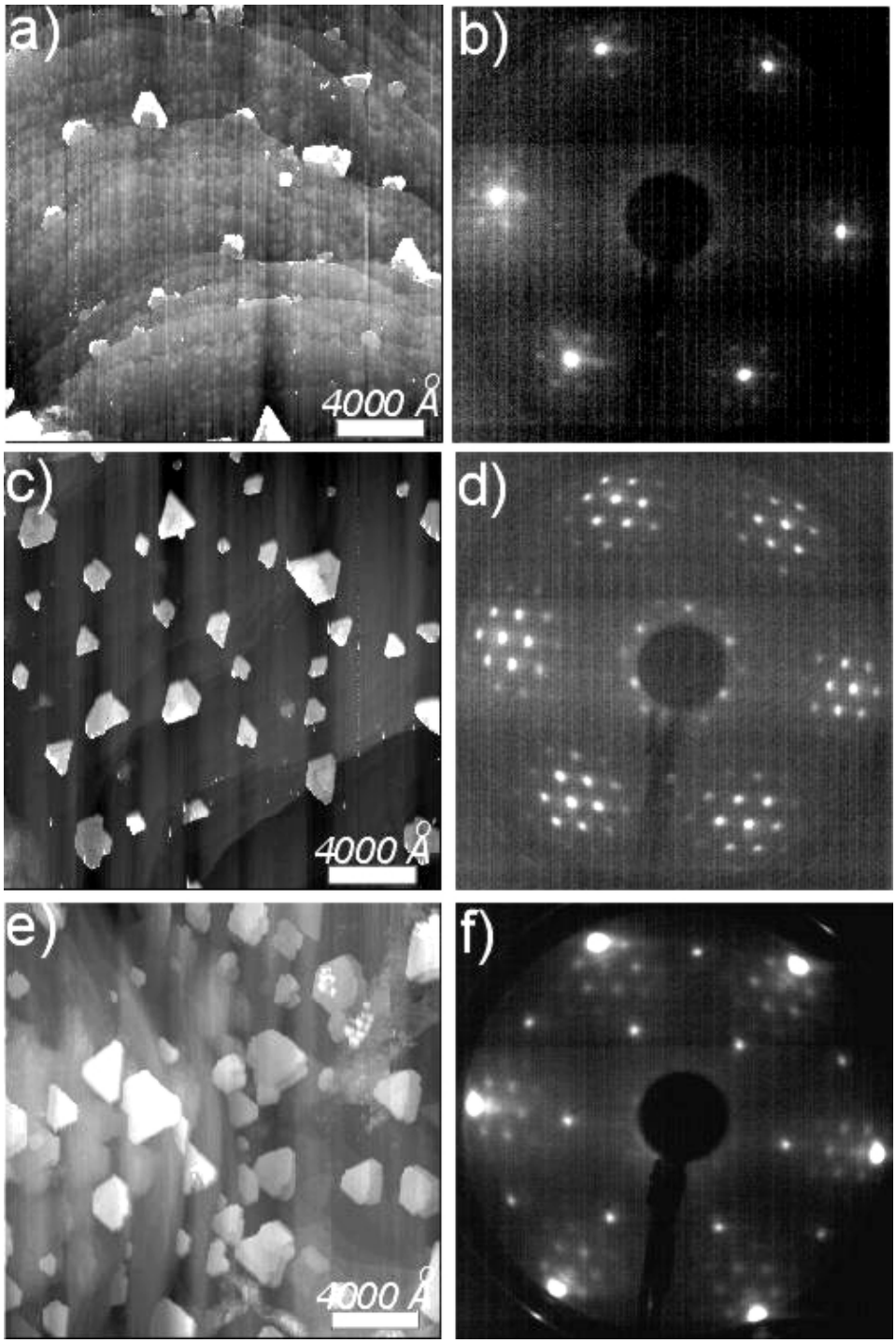


Abb. 4.1.9: *Veränderungen der Morphologie nach längerer Oxidation von ~3 ML FeO(111).* **(a)** *2x2 µm² STM-Bild (I_t = 0.7nA, U_B = +0.5V) von Fe_3O_4(111)-Inseln, die an Stufenkanten wachsen.* **(b)** *Das LEED-Beugungsbild (60eV) wird von FeO(111)-Reflexen dominiert.* **(c)** *2x2 µm² STM-Bild (I_t = 0.5nA, U_B = +1.0V).* **(d)** *LEED-Beugungsbild (60eV).* **(e)** *2x2 µm² STM-Bild (I_t = 1.0nA, U_B = +0.1V).* **(f)** *Das LEED-Beugungsbild (60eV) zeigt Beiträge von Fe_3O_4(111), FeO(111) und O/Ru(0001)-(2x2).*

Die Keimbildung von Fe_3O_4(111)-Inseln beginnt an Stufenkanten, wie in Abb. 4.1.9a und ebenso in Abb. 4.1.10 zu sehen ist. Nach der Reinigung des Substrates besitzt der Ru(0001)-Kristall eine unterschiedlich hohe Stufendichte. Nach Oxidation von Eisen auf einem Substrat mit einer hohen

Stufendichte zeigt sich eine deutlich höhere $Fe_3O_4(111)$-Inseldichte (Abb. 4.1.10b). Dies zeigt deutlich einen Einfluss der Stufen auf den Keimbildungsmechansimus von $Fe_3O_4(111)$.

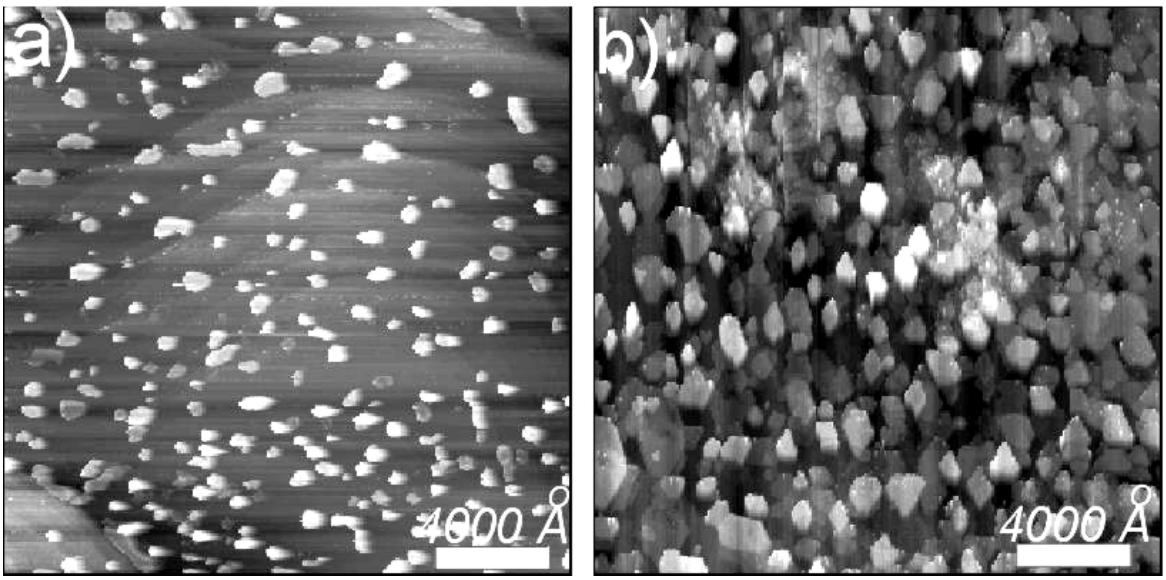


Abb. 4.1.10: (a) *2x2 µm² STM-Bild (I_t = 0.5nA, U_B = +0.5V) von $Fe_3O_4(111)$-Inseln auf einem Ru(0001)-Substrat mit einer hohen Stufendichte.* **(b)** *2x2 µm² STM-Bild (I_t = 0.5nA, U_B = +0.8V) nach weiterer Oxidation für 5 min.*

4.1.8 Defektstrukturen von Submonolagen-FeO(111)-Filmen

FeO(111)-Filme lassen sich durch ihr Moiré-Muster mit einer Überstruktur-Periodizität von 21.6 Å in STM-Bildern charakterisieren (Abb. 4.1.11). Filme mit einer Bedeckung von einer geschlossenen Monolage zeigen eine außerordentlich ausgeprägte langreichweitige Ordnung (Abb. 4.1.11a-c). Sie sind streng am Ru(0001)-Substrat ausgerichtet und besitzen eine Gitterkonstante von 3.08 Å. Das Moiré- Muster resultiert von der Koinzidenz von 7 FeO Einheiten mit 8 Ru-Atomen ("7 auf 8"-Koinzidenzstruktur). Stufenkanten sind streng am Moiré-Muster ausgerichtet und unterscheiden sich von der abgerundeten Form der Ru(0001)-Stufen, demzufolge verändert das FeO(111)-Wachstum die Substratmorphologie. Die Stufenhöhe beträgt ~2.1 Å, was mit dem Ru-Ru-Interlagenabstand übereinstimmt (Ru(0001): 2.14 Å, FeO(111): 2.5 Å).

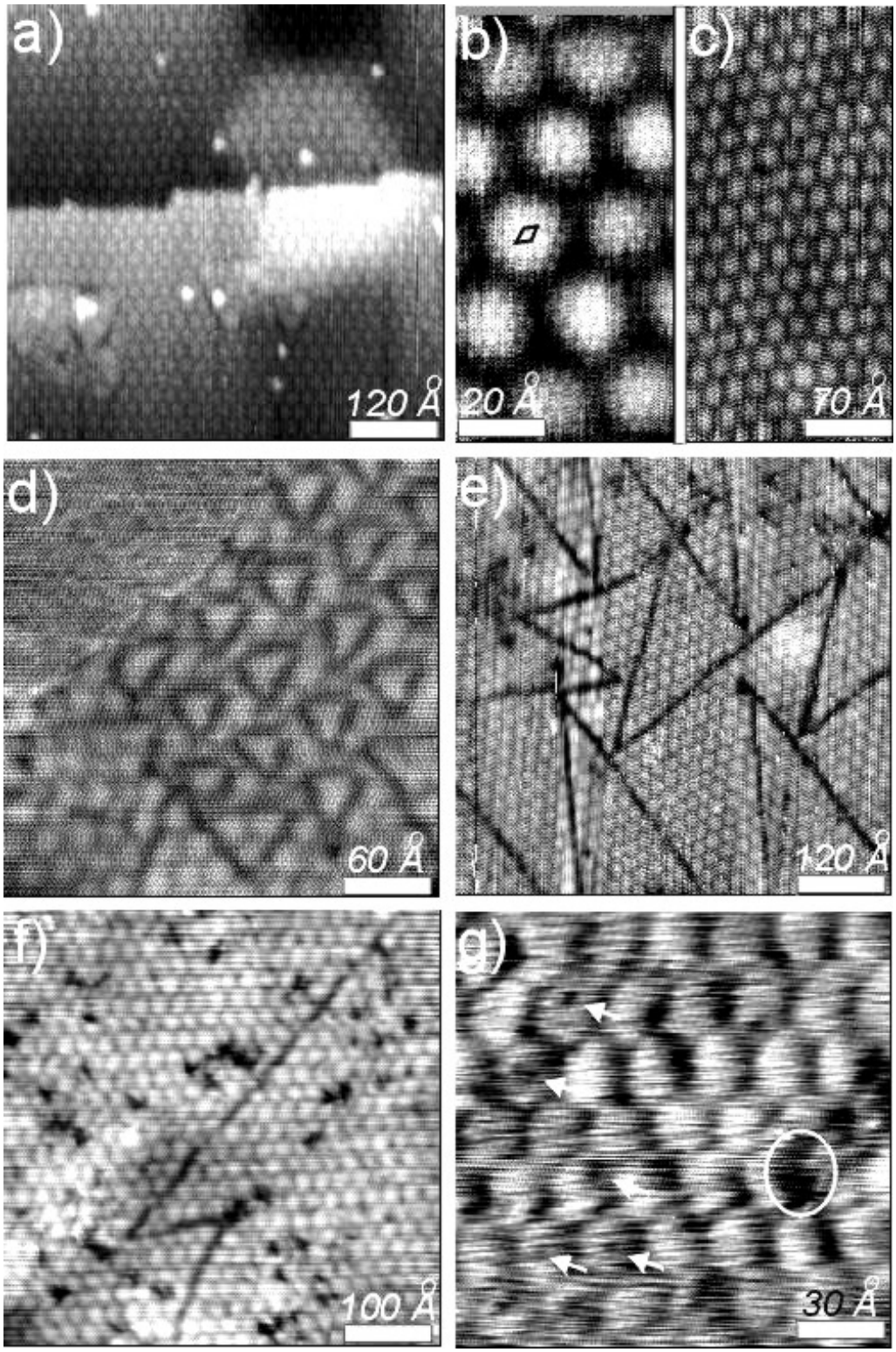


Abb. 4.1.11: ***(a)*** *600x600 Å^2 STM-Bild (I_t = 0.2nA, U_B = +0.8V) des langreichweitigen Moiré Musters bei FeO(111)-Monolagen Filmen.* **(b)** *50x100 Å^2 atomar aufgelöstes STM-Bild (I_t = 0.35nA, U_B = -0.1V) von FeO(111). Die Gitterkonstante ist 3.08 Å.* **(c)** *165x350 Å^2 STM-Bild (I_t = 0.3nA, U_B = +0.2V).* **(d)** *300x300 Å^2 STM-Bild (I_t = 0.7nA, U_B = +0.8V) von ~0.1 ML FeO(111), gewachsen an einer Ru(0001)-Stufe.* **(e)** *600x600 Å^2 STM-Bild (I_t = 1.0nA, U_B = +0.3V) von ~0.95 ML FeO(111).* **(f)** *500x500 Å^2 STM-Bild (I_t = 0.3nA, U_B = +0.8V) von 0.95 ML FeO(111).* **(g)** *150x150 Å^2 STM-Bild (I_t = 0.6nA, U_B = +0.6V) mit atomaren Defekten (Pfeile) und ausgedehnteren lokalen Defekten (eingekreist).*

Unterhalb einer Bedeckung von 1 ML zeigen sich verschiedenartige Defektstrukturen in Abhängigkeit der Schichtdicke (Abb. 4.1.11d-g). Unterhalb von etwa 0.1 ML ist das Moiré-Muster von zahlreichen, dreieckigen, dunkel erscheinenden Linien durchbrochen (Abb. 4.1.11d). Diese Linien umgeben meist eine Moiré-Struktur, manchmal aber auch drei oder mehr. Die dreieckige Anordung dieser Linien ist gestört, und sie sind nicht entlang kristallografischer Richtungen orientiert. Diese Defekte führen bei Bedeckungen < 0.5 ML zu einer gestörten langreichweitigen Ordnung des Moiré-Musters, was möglicherweise zu den schwachen Satellitenreflexen im LEED-Beugungsbild führt (vgl. Abb. 4.1.5b). Das Moiré zeigt viele Versetzungen, die Linien vermeiden dabei, mitten durch Intensitätsmaxima des Moiré zu gehen. Mit zunehmender Bedeckung nimmt die Seitenlänge dieser Dreiecksstrukturen zu, und es bilden sich langreichweitiger ausgedehnte Moiré-Strukturen. Die dreieckigen Linien kreuzen häufig einzelne Moiré-Strukturen. Gleichzeitig tauchen mit zunehmender Bedeckung lokale Fehlstelleninseln im Moiré-Muster auf (Abb. 4.1.11f,g). Zusätzlich sind auch Punktdefekte zu sehen (Abb. 4.1.11g). Wenn die erste Monolage FeO(111) geschlossen wird, verschwinden nahezu alle Defekte.

4.1.9 Struktur von 1-3 ML dicken FeO(111)-Filmen

FeO(111)-Filme mit einer Dicke von 1-3 ML zeigen ebenfalls ein Moiré-Muster mit einer Überstruktur-Periodizität von 21.6 Å, das an den atomaren Reihen des Ru-Substrates ausgerichtet ist. Manchmal lässt sich auch eine $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30°$-Überstruktur dieses Moiré Musters mit einer Periodizität von 37.4 Å beobachten.

In Abbildung 4.1.12a ist ein FeO(111)-Film mit zwei Terrassen gezeigt, die ein unterschiedliches Moiré-Muster zeigen. Aufgrund von Ähnlichkeiten mit einem 2ML-dicken FeO(111)-Film auf Pt(111) und in Übereinstimmung mit der abgeschiedenen Menge Fe lässt sich die niedrigere Terrasse (Abb. 4.1.12a, rechts) einem 2ML dicken FeO(111)-Film zuordnen, während die höher liegende Terrasse (Abb. 4.1.12a, links) der dritten Monolage zugeordnet wird. Beim Übergang von der zweiten zur dritten Monolage beobachten wir eine Veränderung der Gitterkonstante von 3.08 auf 3.58 Å (Abb. 4.1.12d,e). Die Struktur verändert sich von einer “7 auf 8”-Koinzidenzstruktur zu einer “6 auf 8”-Koinzidenzstruktur, bei der 7 bzw. 6 FeO-Einheiten mit 8 Ru-Atomen koinzidieren. Die Moiré-Periodizität ist in beiden Fällen gleich (21.6 Å) und am Ru(0001)-Substrat ausgerichtet. Darüber hinaus zeigen sich helle, dreieckig angeordnete Linien auf der zweiten Monolagenterrasse (Abb. 4.1.12b,c). Diese Linien verbinden 2-6 Moiré-Strukturen und haben eine Breite, die einer atomaren Einheit entspricht. Diese Linien entsprechen Antiphasen-Domänengrenzen.

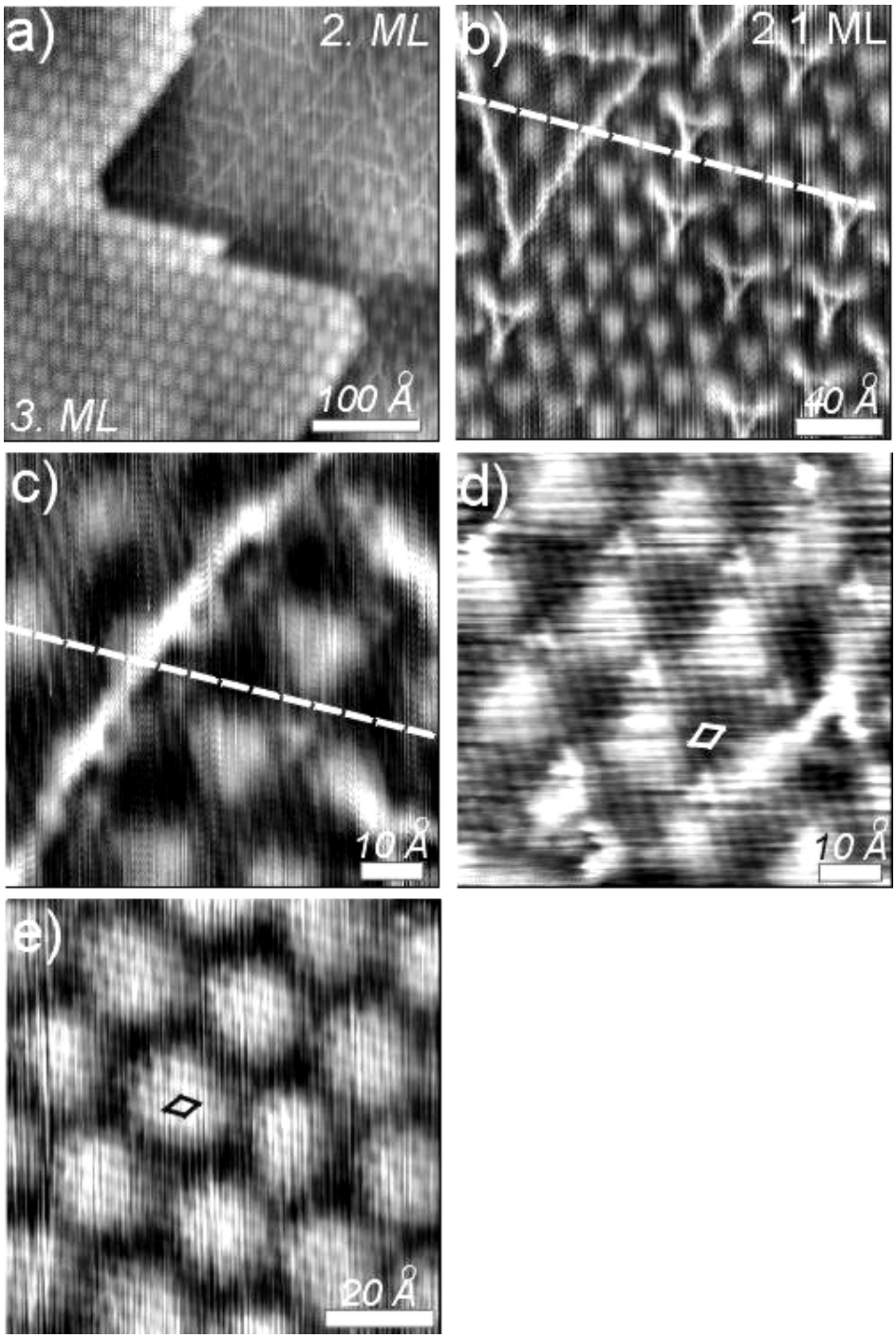


Abb. 4.1.12: **(a)** *400x400 Å^2 STM-Bild (I_t = 0.2 nA, U_B = +0.45 V) von ~2.1ML FeO(111).* **(b)** *200x200 Å^2 STM-Bild (I_t = 0.2nA, U_B = +0.45V) mit Antiphasen-Domänengrenzen auf der zweiten Monolagenterrasse.* **(c)** *70x70 Å^2 (I_t = 0.2nA, U_B = +0.5V) STM-Bild der zweiten Monolage. Die eingezeichnete Linie zeigt die Antiphasen-Beziehung des Moiré-Musters auf beiden Seiten der hellen Linien.* **(d)** *70x70 Å^2 (I_t = 0.2nA, U_B = +0.45V) und* **(e)** *80x80 Å^2 (I_t = 0.2nA, U_B = +0.7V) atomar aufgelöste STM-Bilder der zweiten bzw. dritten FeO(111) Monolage.*

4.1.10 Selbstorganisierte, periodische Fe_3O_4(111)-Nanostrukturen in 4 ML-dicken FeO(111)-Filmen

Ein Film mit einer Dicke von etwa 4 Monolagen FeO(111) ist in Abb. 4.1.13 gezeigt. Fe_3O_4(111)-Nanodomänen haben sich in einer hochgeordneten Weise in dem umgebenden FeO(111)-Film angeordnet. Diese Überstruktur ähnelt den "Zweiphasen-Ordnungsstrukturen" (*biphase ordering*) von FeO(111) an der Oberfläche von Fe_3O_4(111) oder α-Fe_2O_3(0001) [252-254]. Das LEED-Beugungsbild wird aber von FeO(111)-Reflexen dominiert, und das Fe_3O_4(111)-Beugungsbild ist nur sehr schwach ausgeprägt. Die Gitterkonstante in den Fe_3O_4(111)-Nanodomänen ist stark expandiert auf ~7 Å (im Festkörper: 6 Å). Die O-O-Abstände haben demnach in etwa den gleichen Abstand von 3.5 Å wie die FeO(111)-Strukturen der dritten und vierten Monolage, aus denen die Nanostrukturen hervorgegangen sind. Die Domänen variieren leicht in Größe und Form und es bilden sich auch größer ausgedehnte Fe_3O_4(111)-Regionen (am rechten Rand von Abb. 4.1.13b). Fe_3O_4(111)-Nanodomänen bilden sich stets an Kreuzungspunkten der dunklen Linien des FeO(111)-Moiré-Musters. Dies führt zu einer pseudohexagonalen Anordung mit einer 50 x 65 Å-Überstruktur. Mit den in Abb. 4.1.13b gezeigten Tunnelbedingungen lassen sich nur atomare Strukturen der Fe_3O_4(111)-Nanodomänen und nicht des FeO(111) auflösen, was auf eine unterschiedliche elektronische Struktur beider Bereiche hinweist. Die unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften der beiden unterschiedlichen Domänen wird nach mehreren Stunden Rastertunnelmikroskopie deutlich, wenn die Fe_3O_4(111)-Nanodomänen durch Adsorbate bedeckt werden, während das FeO(111) unbedeckt bleibt (Abb. 4.1.13c,d). Da im Augerspektrum keine anderen Elemente als Fe, O und Ru entdeckt werden konnten, stammen diese Adsorbate möglicherweise von Restgaswasser. Derartige Adsorbat-Strukturen wurden bereits zuvor auf der "Zweiphasen-Ordnungsstruktur" von FeO(111) auf Fe_3O_4(111) nachgewiesen [255]. Röntgen- und Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (XPS, UPS) haben gezeigt, dass dissoziative H_2O-Chemisorption auf eisenterminiertem Fe_3O_4(111) stattfindet, während das sauerstofftermierte FeO(111) unbedeckt bleibt [256,257]. Relativ hohe Tunnelströme können auf den Fe_3O_4(111)-Nanodomänen erhalten werden, was eine hohe Leitfähigkeit dieser Bereiche nahe legt.

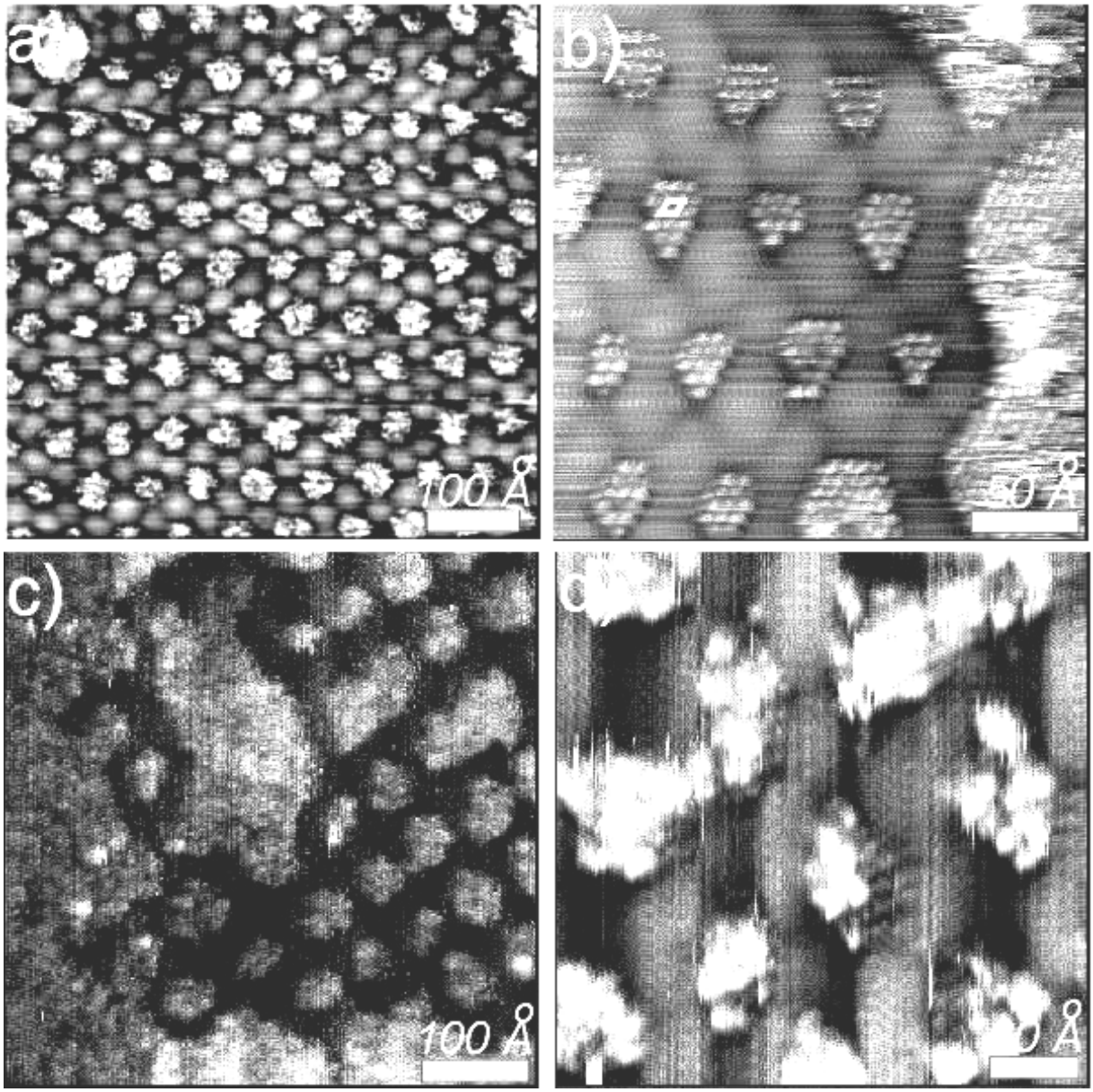


Abb. 4.1.13: (a) *600x600 Å^2 STM-Bild (I_t = 0.4nA, U_B = +0.7V) und* **(b)** *250x250 Å^2 (I_t = 0.3nA, U_B = +0.7V) STM-Bild der selbstorganisierten Fe_3O_4(111)-Nanodomänen in einem FeO(111)-Film.* **(c)** *500x500 Å^2 STM-Bild (I_t = 0.7nA, U_B = +0.9V) und* **(d)** *180x180 Å^2 STM-Bild (I_t = 0.3nA, U_B = +0.9V) nach einigen Stunden in der Restgasatmosphäre. Fe_3O_4(111)-Domänen werden von Adsorbaten bedeckt, FeO(111)-Regionen bleiben unbedeckt.*

4.1.11 Phasenumwandlung der Nanostrukturen zu Fe_3O_4(111)

Nach weiterer Oxidation der Fe_3O_4(111)/FeO(111)-Nanostrukturen für 20 min. verschwindet das LEED-Beugungsbild des FeO(111)-Films und das Fe_3O_4(111)-Beugungsbild mit der nicht expandierten Gitterkonstante von ~6 Å erscheint (Abb. 4.1.14a). STM zeigt Partikel mit einem Durchmesser zwischen 30 und 100 Å (Abb. 4.1.14b). Auf den Partikeln lässt sich eine 6x6 Å Periodizität auflösen (Abb. 4.1.14c)). An einigen Stellen sind die Partikel in einem pseudo-

hexagonalen Muster mit einer Einheitszelle von ~53(±9) x ~62(±9) Å angeordnet, was recht gut mit der Periodizität der Fe_3O_4(111)-Domänen in Abb. 4.1.13 übereinstimmt. Dies zeigt, dass die Überstruktur der expandierten Fe_3O_4(111)-Domänen in FeO(111) den ersten Schritt der Phasenumwandlung der dicken FeO(111)-Filme zu Fe_3O_4(111) darstellt.

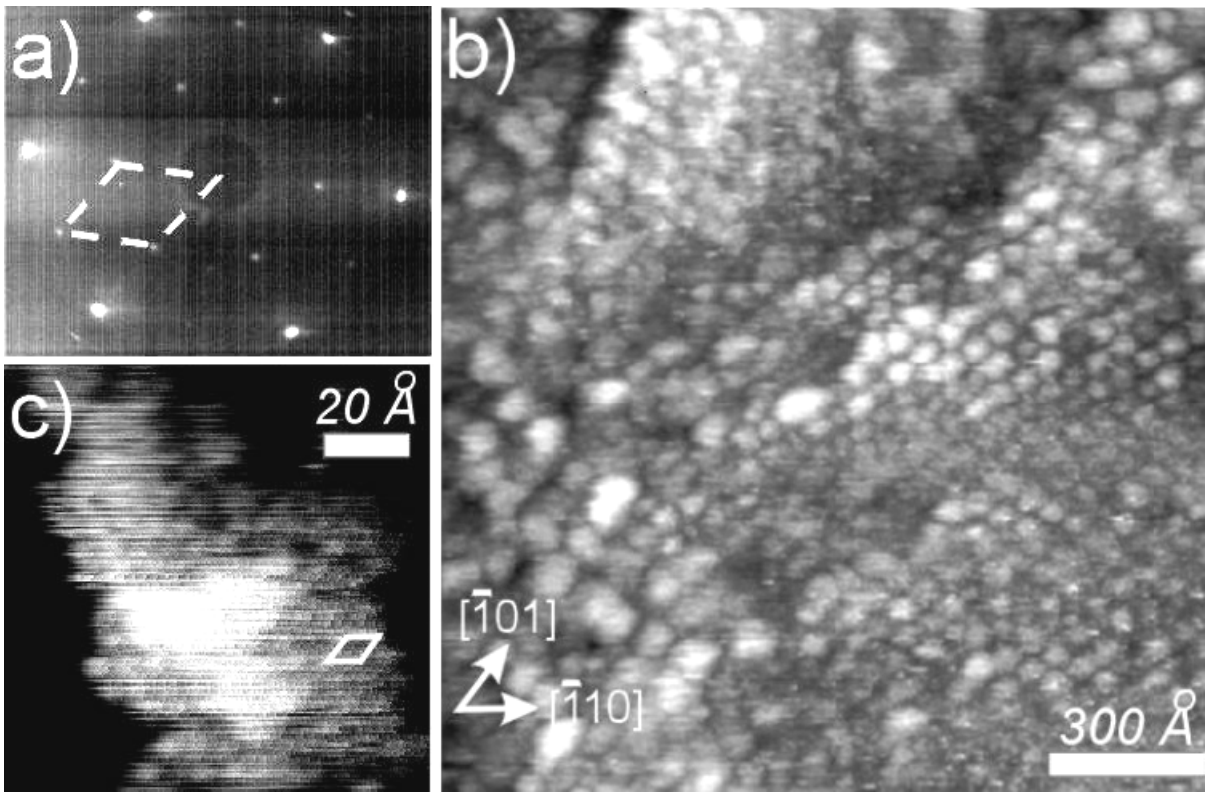


Abb. 4.1.14: (a) *LEED-Beugungsbild (60eV) des gleichen Films wie in Abb. 4.1.13 nach Oxidation für 20 min.* **(b)** *1500x1500 Å^2 (I_t = 1.0nA, U_B = -0.2V) STM-Bild.* **(c)** *100x100 Å^2 (I_t = 0.3nA, U_B = +0.9V) Ausschnitt eines der pseudo-hexagonal angeordneten Partikel. Eingezeichnet ist die 6 Å große Einheitszelle von Fe_3O_4(111).*

Weiteres Heizen glättet den Film, und die Partikel-Morphologie verschwindet. So lässt sich ein relativ dünner, glatter Fe_3O_4(111)-Film darstellen wie anhand des LEED-Beugungsbildes und atomar aufgelöster STM-Bilder in Abb. 4.1.15 zu sehen ist. Das LEED-Beugungsbild zeigt intensive Ru(0001)-(1x1)-Reflexe, aber keine (2x2)-Überstruktur. Dies zeigt, dass der Film sehr dünn, aber geschlossen sein muss. Das STM-Bild zeigt zusätzlich helle Partikelstrukturen, die möglicherweise noch ein Überbleibsel der Partikelmorphologie sind. LEED- und STM-Bilder von Fe_3O_4(111) auf Ru(0001) sind auf Pt(111) gewachsenen Filmen sehr ähnlich, was die gleiche Oberflächenstruktur nahelegt, die durch dynamische LEED-Rechnungen als eine stark relaxierte Festkörperterminierung von ¼ ML Eisenkationen ermittelt wurde [258]. Auf Pt(111) sind geschlossene Filme aufgrund des Stranski-Krastanov Wachstums [240] nur mit einer Dicke von

mindestens 100 Å erhältlich. Ein Ru(0001)-Substrat ermöglicht somit das Wachstum sehr dünner, geschlossener Filme, was die Untersuchung schlecht leitender Verbindungen wie z.B. $KFeO_2$ (vgl. Kapitel 4.3) ermöglicht.

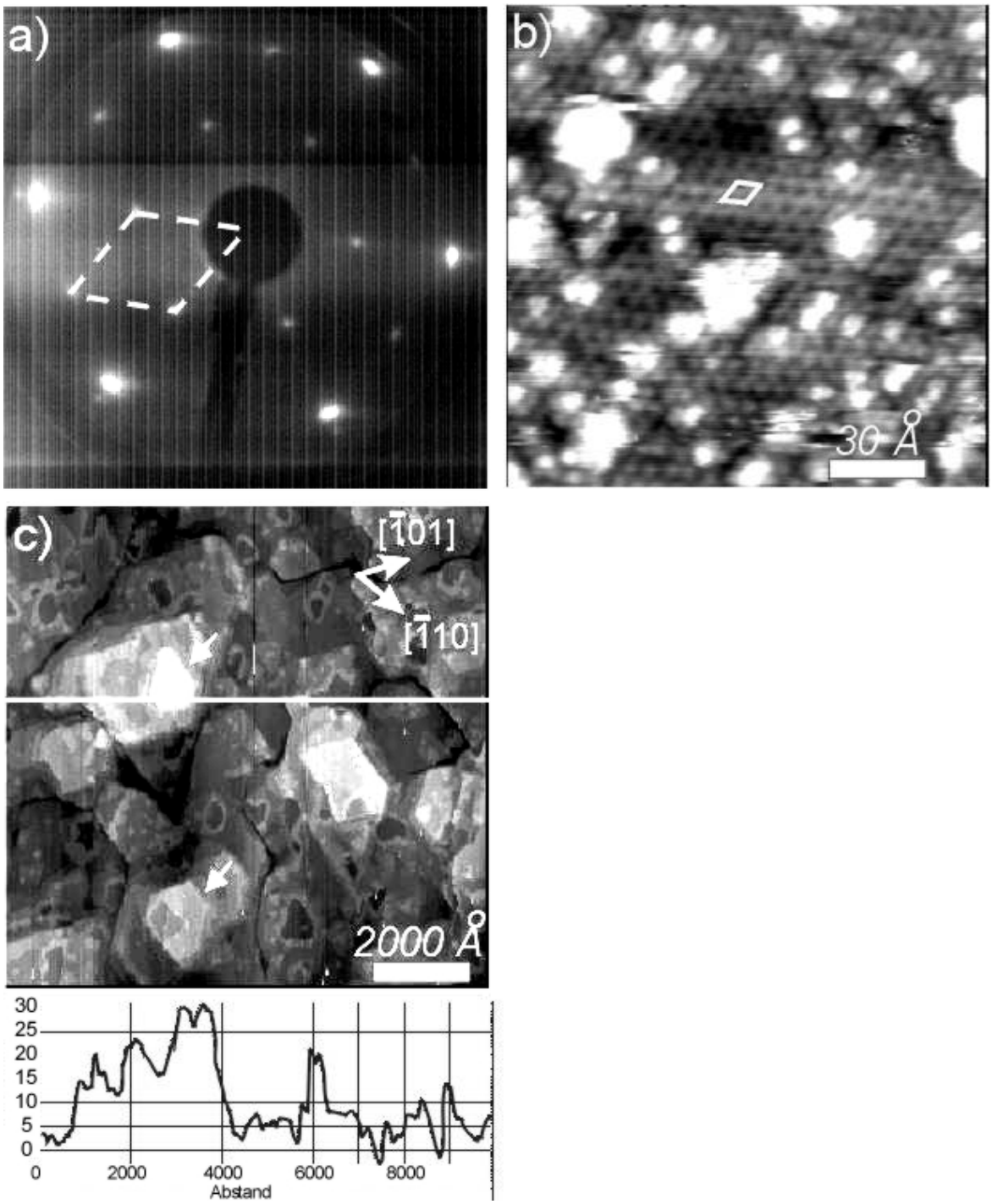


Abb. 4.1.15: (a) *LEED-Beugungsbild (60eV) und* **(b)** *150x150 Å^2 (I_t = 0.9nA, U_B = +0.7V) atomar aufgelöstes STM-Bild von einem ~20 Å dicken Fe_3O_4(111)-Film. Die Einheitszelle ist eingezeichnet.* **(c)** *1x1 µm^2 (I_t = 0.5nA, U_B = +1.2V) STM-Bild eines ~40 Å dicken Fe_3O_4(111)-Films. Die Pfeile zeigen hexagonale Kristallite.*

Die Morphologie von ~40 Å dicken, geschlossenen Fe_3O_4(111)-Filmen ist in Abb. 4.1.15c gezeigt. Die mesoskopische Oberflächenrauhigkeit beträgt 30 Å auf einer Länge von 1 µm, dies liegt im Bereich der Rauhigkeit des Ru(0001)-Substrates. Vereinzelt bilden sich hexagonale Kristalle mit Durchmessern von ~1000 Å (durch Pfeile markiert). Die Stufendichte ist sehr gering und Terrassen sind mehrere hundert Å breit. Die meisten Stufen sind Mehrfache von 4.8 Å hoch, was der Höhe einer Wiederholungseinheit von Fe_3O_4(111) entspricht und auf das Vorliegen einer dominierenden Oberflächenterminierung hinweist.

4.1.12 Diskussion: Heteroepitaktisches Wachstum von Eisenoxidfilmen auf Ru(0001)

Das Anfangsstadium: Wachstum von FeO(111)

Zunächst wachsen Eisenoxide in Form von FeO(111)-Doppellagen auf Ru(0001). Dieses Wachstum ist analog zu dem Wachstum auf Pt(111) pseudomorph, und es bilden sich spezifische Koinzidenzstrukturen an der Grenzfläche zum Substrat. Die freien Oberflächenenergien von FeO, Ru und Pt sind 0.6 J/m^2 [254], 2.93 J/m^2 [234] bzw. 2.34 J/m^2 [260]. Diese Werte erklären das lagenweise Wachstum der FeO(111)-Filme, was sich mit einer maximalen Schichtdicke von 4 ML als ausgeprägter als auf Pt(111) erweist (max. 2.5 ML [240]).

Nach dem Autokompensationsprinzip (vgl. Kapitel 2.5) sind FeO(111)-Filme polar und sollten nicht stabil sein, da jede Fe-O Doppellage ein Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche besitzt, wodurch das Oberflächenpotential mit der Schichtdicke zunimmt. Ultradünne Filme lassen sich dennoch durch z.B. Relaxationen stabilisieren. Die kritische Schichtdicke, bis zu der sich FeO(111)-Filme auf Pt(111) stabilisieren lassen, beträgt 2.5 ML [240]. Selbst wenn Eisen für dickere Filme (3 ML) auf einen Schlag auf Pt(111) aufgedampft und oxidiert wird, setzt anders als auf Ru(0001) Multilagenwachstum von Fe_3O_4(111) ein [261]. Dieses unterschiedliche Wachstumsverhalten auf den beiden Substraten ist möglicherweise eine Kombination aus mehreren Effekten: Zum einen ist der Unterschied der Oberflächenenergien von FeO zu Ru größer als zu Pt, daher können möglicherweise mehr FeO-Schichten stabilisiert werden, bevor die schichtdickenabhängigen Terme eine Veränderung des Wachstumsmodus bewirken (vgl. Kapitel 2.4). Die höhere Affinität von Ru zu Fe und O führt zu einer stärkeren Bindung der FeO(111)-Filme an der Grenzfläche was zu der strikten Ausrichtung am Substratgitter führt. Diese Ausrichtung setzt sich durch alle Schichtdicken fort. In der dritten und vierten Schicht wird die Gitterkonstante auf 3.58 Å expandiert während die strikte Ausrichtung beibehalten wird. Auf Pt(111) sind FeO(111)-Filme nicht so streng am Substrat ausgerichtet, es gibt dort rotierte Koinzidenzstrukturen und die maximale Gitterexpansion beträgt

3.4 Å [130]. Der FeO(111)-Film “schwimmt” gewissermaßen auf dem Pt(111)-Substrat, während die starke Wechselwirkung mit Ru eine strenge Ausrichtung der Filme durch “Einrasten” von 7 bzw. 6 FeO auf 8 Ru-Atome favorisiert, selbst wenn dies mit einer enormen Expansion der Gitterabstände verbunden ist. Andererseits reduziert gerade diese starke Expansion des Gitterabstandes das elektrostatische Dipolmoment, da es eine einwärts gerichtete Relaxation der Fe-O-Interlagenabstände ermöglicht. Dies ist in Abb. 4.1.16 schematisch für eine Fe-Grenzflächenterminierung gezeigt und wird im folgenden ausgeführt. Dies bringt zudem die erste O-Lage näher an das Ru-Substrat, was aufgrund der höheren Affinität von O zu Ru (im Vergleich zu Pt) möglicherweise zusätzlich stabilisierend wirkt (Im Fall einer O-Grenzflächenterminierung ergibt sich eine ähnliche elektrostatische Situation, da eine Fe-Schicht wird näher an das Ru-Substrat gebracht, was ebenfalls stabilisierend wirken würde).

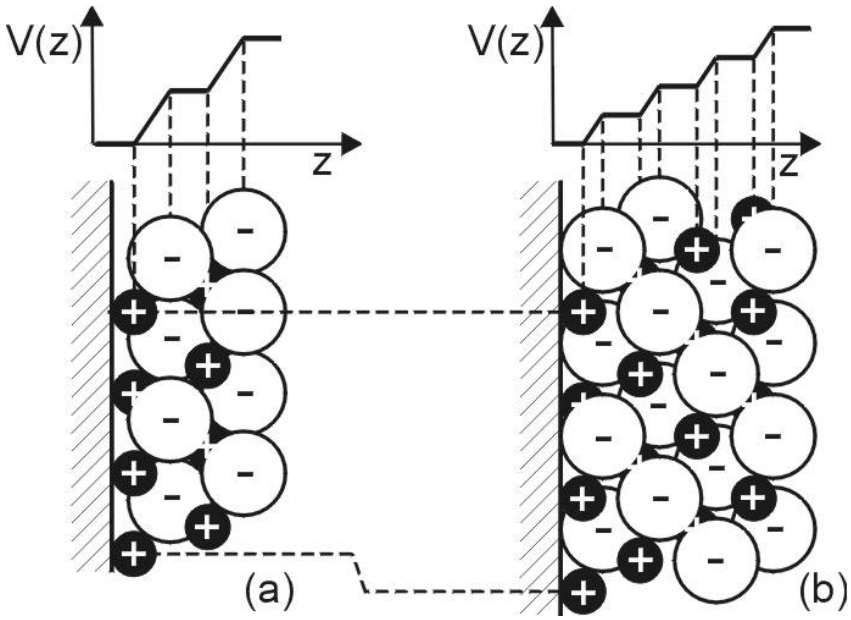


Abb. 4.1.16: *Schichtstruktur von FeO(111) auf Ru unter Annahme einer Fe-Grenzflächenterminierung und Dipol-induziertes Oberflächenpotential.* **(a)** *2 ML: leicht relaxierte “7 auf 8”-Koinzidenzstruktur (O-O Abstand 3.08 Å).* **(b)** *4 ML: stark relaxierte “6 auf 8”-Koinzidenzstruktur (O-O Abstand 3.58 Å). Für eine O-Grenzflächenterminierung ergibt sich eine ähnliche Situation.*

Die Expansion der Gitterkonstanten beim Übergang von der “7 auf 8”-Koinzidenzstruktur zu einer “6 auf 8”-Koinzidenzstruktur in der dritten Monolage kann nur dann verstanden werden, wenn eine Relaxation senkrecht zur Oberfläche angenommen wird, so dass die Lagenabstände sich von 1.25 Å (Festkörperkristall) auf ~0.6 Å reduzieren können (unter Annahme von konstanten Fe-O-Bindungslängen). Das Dipolpotential reduziert sich entsprechend, und dadurch wird das Oberflächenpotential von 2 ML FeO(111) mit einer “7 auf 8”-Koinzidenzstruktur ungefähr gleich dem von 4 ML mit einer “6 auf 8”-Koinzidenzstruktur (vgl. Abb. 4.1.16). Der damit verbundene

Energiegewinn gleicht dann die damit verbundenen Veränderungen der Grenzflächenenergie aus. Es zeigt sich also, dass bei ionischen Filmen, bei denen die Bindungen nicht so stark gerichtet sind, ein entscheidender stabilisierender Beitrag von der Minimierung der Madelungenergie kommt und Gitterverspannungen eine untergeordnete Rolle spielen. Die Bildung von Fe_3O_4(111)-Nanodomänen in 4 ML dicken FeO(111)-Filmen reduziert die Oberflächenenergie zusätzlich, da Fe_3O_4(111) durch ¼ ML Fe terminiert wird [258]. Diese Nanodomänen bilden sich an Kreuzungspunkten von dunklen Linien des FeO(111)-Moiré-Musters. Für FeO-Filme auf Pt(111) entsprechen dunkle Bereiche im STM topographisch höherliegenden Stellen [187], und wenn dies ebenfalls für Ru gilt, so bilden sich die Fe_3O_4(111)-Domänen an den Stellen, wo die destabilisierende polare Sauerstoffterminierungen ansteigt, also an den lokal instabilsten Stellen des Moiré-Musters.

Wachstum von Fe_3O_4(111)-Inseln

FeO ist thermodynamisch nicht stabil bei den angewandten Präparationsbedingungen, daher wandeln sie sich in das thermodynamisch stabile Fe_3O_4 um (vgl. Kapitel 2.3). Wenn in mehreren Zyklen kleine Mengen Eisen abgeschieden und oxidiert werden, so wachsen FeO(111)-Schichten bis zu einer Dicke von etwa 1.5 ML. Weiteres Wachstum führt zur Bildung von Fe_3O_4(111)-Inseln und einem Stranski-Krastanov Wachstumsmodus ähnlich wie auf Pt(111) [240]. Im Unterschied zum Wachstum auf Pt(111) wachsen die Fe_3O_4(111)-Inseln weiter, indem sie den umgebenden FeO(111)-Monolagenfilm oxidieren und auf diese Weise entfernen.

Dickere FeO(111)-Filme wachsen nicht unter Gleichgewichtsbedingungen, da auch bei 2-3 ML dicken FeO(111)-Filmen eine entsprechende Phasenumwandlung zu den stabileren Fe_3O_4(111)-Inseln stattfindet. Vielmehr wachsen flache FeO(111)-Schichten aufgrund relativ kurzer Oxidationszeiten in einem pseudo-Frank-Van der Merwe Wachstum wie in Kapitel 2.4 diskutiert. Längeres Oxidieren führt zu einer heterogenen Fe_3O_4(111)-Keimbildung, die bevorzugt an Stufen stattfindet. Wenn sich die Fe_3O_4(111)-Inseln einmal gebildet haben, wachsen sie weiter auf Kosten des umgebenden FeO(111)-Films, der oxidiert und an die Inseln als neues Fe_3O_4 angelagert wird.

Der Grund, weshalb sich Fe_3O_4 nicht von Anfang an bilden kann, liegt vermutlich an der großen Einheitszelle. In der [111]-Richtung sind gleichwertige Wiederholungseinheiten der Spinellstruktur 4.85 Å hoch und bestehen aus zwei O- und zwei inequivalenten Fe-Schichten (mix-trigonal und kagomé; vgl. Abb. 2.2.1b). In einem Fe_3O_4-Festkörperkristall wechseln sich sogar drei derartige Wiederholungseinheiten in einer ABC Stapelfolge ab (14.55 Å), daher beobachten wir auch häufig Fe_3O_4-Inseln mit einer Höhe im Bereich von ≥20 Å. In anderen Worten: Die kritische Keimgröße (vgl. Kapitel 2.4) für einen stabilen Fe_3O_4-Keim senkrecht zur Oberfläche ist größer als eine

dreidimensionale Wiederholungseinheit dieser Verbindung. Verglichen mit FeO sind die Eisenschichten in Fe_3O_4 nur ¾ besetzt. Wenn man die Fe-Menge in den Filmen als konstant annimmt, so lassen sich exakt fünf Fe-Schichten in Fe_3O_4 plus ¼ Fe-Schicht als Oberflächenterminierung aus vier vollbesetzten Fe-Schichten in FeO herstellen. Eine Schichtdicke von vier Monolagen FeO ist in der Tat die geringste Schichtdicke, für die sich eine stöchiometrische Umwandlung zu Fe_3O_4 inklusive der mit LEED gefundenen ¼ Fe-Terminierung formulieren lässt, wo wir in der Tat diese Phasenumwandlung beobachtet haben. Die kritische Keimgröße für die Phasenumwandlung entspricht demzufolge etwa der Schichtdicke von 4 ML FeO(111).

Bei FeO(111)-Filmen mit einer geringeren Dicke kann diese kritische Keimgröße am leichtesten an Stufen erreicht werden, wo durch Eisendiffusion über Stufenkanten bei 870 K mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit lokal die erforderliche Schichtdicke erreicht werden kann. Wenn sich einmal Fe_3O_4(111)-Inseln gebildet haben, so akkumuliert der restliche FeO(111)-Film relativ schnell an den Seitenfacetten der Inseln. Die Keimbildung an einer Stufe (vgl. Abb. 2.4.5) führt zudem zu einem stärkeren Einfluss der Grenzflächenenergie (bei Vernachlässigung von Kanten- und Eckenenthalpien), so dass für $\gamma_{in} > \gamma_s + \gamma_f$ Keimbildung bevorzugt auf Terrassen stattfindet und bei $\gamma_{in} < \gamma_s + \gamma_f$ bevorzugt an Stufen oder Hohlecken [68]. Diese Gleichungen sollten aufgrund der in Kapitel 4.1.4 diskutierten starken Wechselwirkung von Ru mit Fe und O erfüllt sein.

Da FeO(111) nicht mehr stabil ist, sobald sich Fe_3O_4(111) gebildet hat, nehmen wir an, dass kein FeO(111)-Film unter den Fe_3O_4(111)-Inseln bestehen bleibt. Die Fe_3O_4(111)-Inseln wachsen also vermutlich direkt auf dem Ru(0001)-Substrat mit ihrer eigenen Gitterkonstante. Die hohe Gitterfehlanpassung der Sauerstoffschichten des Fe_3O_4(111) (2.97 Å) mit dem Ru(0001)-Substrat (2.70 Å) führt zu einer hohen Grenzflächenenergie $\gamma_{i,n}$, so dass ein Volmer-Weber Wachstum erfolgt, obwohl die Oberflächenenergien dagegen sprechen.

Selbstorganisierte Bildung von periodischen Fe_3O_4(111) Nanostrukturen in FeO(111)

Periodische, selbstorganisierte Nanostrukturen lassen sich durch die Ausnutzung von Verspannungen in vorstrukturierten Substraten erhalten (vgl. Kapitel 2.4.3). Die hier vorgestellten Fe_3O_4(111)-Nanostrukturen bilden sich auch auf einem vorstrukturierten Substrat, einem FeO(111)-Moiré Muster, und die Fe_3O_4(111)-Domänen bilden sich an den lokal elektrostatisch instabilsten Stellen des FeO(111)-Moiré-Gitters. Die Bildung dieser Nanostrukturen hängt ebenso wie die von Günther et al. beschriebenen Cu-Relaxationsstrukturen auf Ru(0001) [124] (vgl. Kapitel 2.4) von der Schichtdicke ab. Die Keimbildung von selbstorganisierten, periodischen Fe_3O_4(111)-Domänen aus einer übersättigten Eisenoxidlösung in dem ~4 ML dicken Film ist dabei homogen und kein Einfluss von Defekten auf die Phasenumwandlung konnte beobachtet werden. Derartige

selbstorganisiert periodisch angeordnete Domänenstrukturen aus zwei Materialien mit unterschiedlicher Austrittsarbeit wurden von Vanderbilt theoretisch vorhergesagt [136].

Die unterschiedlichen Wachstumsszenarien der Eisenoxidfilme in Abhängigkeit der FeO(111)-Schichtdicke sind also ein Zusammenspiel aus thermodynamischen und kinetischen Bedingungen und sind in Abb. 4.1.17 und 4.1.18 zusammen gefasst. Wie in Kapitel 2.3 ausgeführt, nimmt die thermodynamische Stabilität in der Reihe Fe < FeO < Fe_3O_4 zu. Die Aktivierungsenergie für die Bildung von FeO(111) wird offensichtlich bei 870 K überwunden und metastabile FeO(111)-Filme können sich bilden. Die Aktivierungsenergie für die Bildung von Fe_3O_4(111) aus FeO(111)-Filmen mit einer Dicke unterhalb von 4 ML ist sehr groß, da Diffusionsprozesse erst die kritische Keimgröße von ~4 ML herstellen müssen.

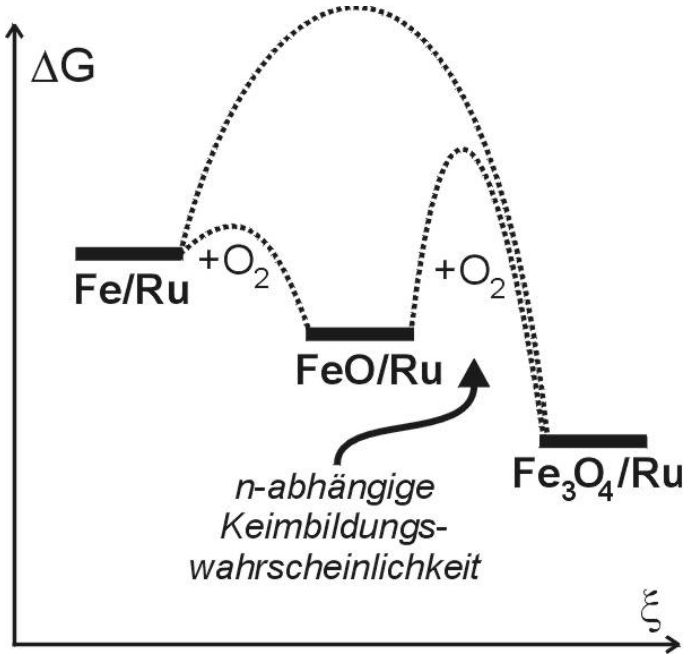


Abb. 4.1.17: *Schematisches Energiediagramm für die Oxidation von Fe auf Ru(0001). Die Aktivierungsenergie für die Bildung von FeO(111) wird bei 870 K überwunden. Die Umwandlung zum thermodynamisch stabileren Fe_3O_4 erfordert je nach Schichtdicke n Diffusionsprozesse, die für geringe Schichtdicken mit einer hohen Aktivierungsenergie verbunden sind.*

Die Phasenumwandlung zu der thermodynamisch stabileren Fe_3O_4(111)-Phase ist umso schneller, je dicker der polare FeO(111)-Film ist. Das System nimmt für jede Eisenmenge, Oxidationszeit und Temperatur einen Kompromiss an, der aufgrund der hohen Anzahl an Parametern zu der beobachteten Vielfalt an unterschiedlichen Strukturen führt. Da die beobachteten Strukturen stark von der Oxidationsdauer abhängen, lassen sich meist Mischungen aus verschiedenen Phasen gleichzeitig beobachten (z.B. benetzende FeO(111)-Filme, FeO(111)/Fe_3O_4(111)-Nanostrukturen, ausgedehntere Fe_3O_4(111)-Kristalle und wohldefinierte Fe_3O_4(111)-Inseln).

Grenzflächenstabilisierte Oxidstrukturen in Abhängigkeit von der Schichtdicke wurden kürzlich auch bei dem Wachstum von Vanadiumoxiden auf Pd(111) beobachtet [262]. Mindestens 3 Monolagenequivalente Oxid (entsprechend 4.5 V_2O_3 Schichten) sind notwendig, um eine stabile V_2O_3(0001)-Festkörperphase zu bilden. Die Autoren weisen darauf hin, dass metastabile, grenzflächenstabilisierte Strukturen generell während des Wachstums von Oxiden in den ersten Wachstumsschritten zu erwarten sind.

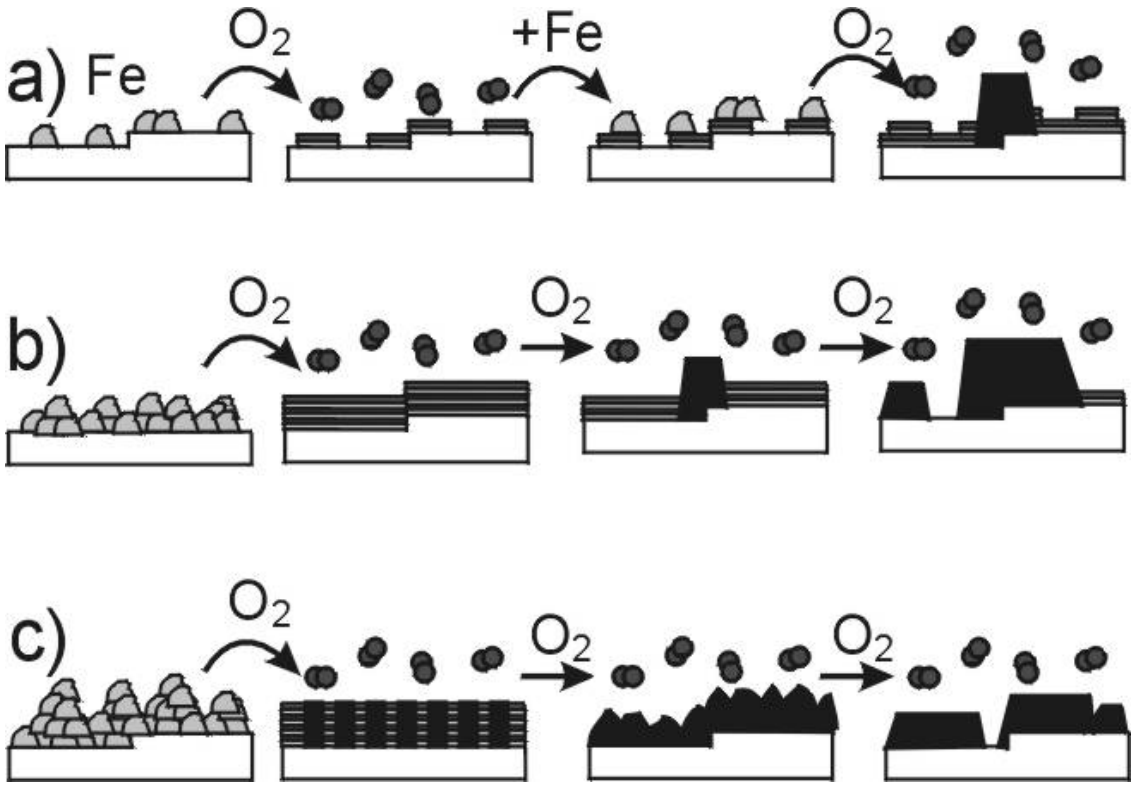


Abb. 4.1.18: *Schematische Darstellung der verschiedenen FeO-Wachstumsprozesse auf Ru(0001):* **(a)** *Unter Gleichgewichtsbedingungen wachsen zunächst dünne FeO(111)-Filme (1-2ML), bevor Fe_3O_4(111)-Inseln gebildet werden.* **(b)** *Hohe Eisenabscheidungsraten und kurze Oxidationszeiten stabilisieren 2-4 ML dicke FeO(111)-Filme in einem pseudo-Frank-Van der Merwe Wachstum. Bei längerer Oxidation bilden sich bevorzugt an Stufen die stabileren Fe_3O_4(111)-Inseln.* **(c)** *In einem 4 ML dicken FeO(111)-Film findet eine homogene Keimbildung von periodisch angeordneten Fe_3O_4(111)-Nanodomänen statt.*

4.1.13 Spekulation über den Magnetismus der selbstorganisierten $Fe_3O_4(111)$-Nanostrukturen

Aufgrund der in Kapitel 2.6 dargestellten magnetischen Eigenschaften der Eisenoxide und von Kleinststrukturen lässt sich über den Magnetismus der selbstorganisierten $Fe_3O_4(111)$-Nanostrukturen spekulieren. Für eine Anwendung in magnetischen Speichermedien sollten die magnetischen Partikel einheitlich klein sein (möglichst nahe der superparamagnetischen Grenze), Temperatur-unempfindlich und resistent gegen Korrosion und Reibung. Viele Probleme der konventionellen Speichermedien können überwunden werden, wenn jedes Bit in einem diskreten magnetischen Element gespeichert werden kann, das von seinen Nachbarn durch eine nicht-magnetische Matrix getrennt ist (so verursacht z.B. eine unregelmäßige Domänenstruktur mit schlecht definierten Kanten ein hohes Rauschen, und eine hohe Anzahl Partikel ist für die Speicherung eines Bits nötig). Derartige regelmäßig angeordnete Gitter aus Ein-Partikel-pro-Bit Einheiten werden auch als Quantenmagnet-Speichermedien („*quantum magnetic disk*“ (QMD)) bezeichnet (vgl. Abb. 4.1.19) [263]. Jedes Element entspricht einer magnetischen Domäne von einheitlicher Größe und mit einheitlicher Anordnung und besitzt eine Magnetisierung mit nur zwei entgegengesetzten Zuständen. Dies hat einige Vorteile gegenüber den konventionell eingesetzten magnetischen Filmen: Der Schreibprozess ist vereinfacht, da lediglich die Magnetisierungsrichtung einer einzelnen magnetische Domäne und damit ein Bit verändert werden muss und das magnetische Moment, die Ausdehnung und der Ort eines Bits nicht mehr bestimmt werden muss. Dadurch wird das Rauschen und die Fehlerrate verringert und gleichzeitig die Schreibgeschwindigkeit erhöht, da ein kleinerer Schreibkopf eingesetzt werden kann [263]. Durch die nicht-magnetische Matrix wird die Austauschwechselwirkung einzelner Bits stark reduziert. Zwischen den einzelnen Bits bestehen zudem physikalisch unterscheidbare Grenzen. Daher sind *„tracking marks“*, die etwa 14% der konventionellen Disks einnehmen und dazu dienen den Schreibkopf richtig zu positionieren, nicht notwendig.

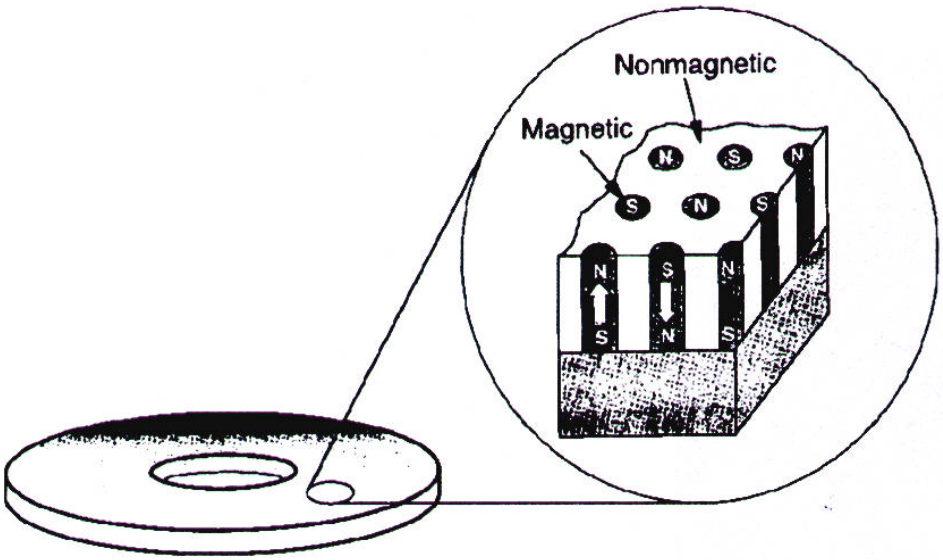


Abb. 4.1.19: *Schema eines Quantenmagnet-Speichermediums für magnetische Speichermedien mit einer enorm hohen Informationsdichte. (aus [263]).*

Die Anordnung der Fe_3O_4(111)-Domänen in einer nicht-magnetischen FeO(111) Matrix entspricht genau dem in Abb. 4.1.19 gezeigten Schema und ist somit ein potentieller Kandidat für die Realsisierung eines Quantenmagnet-Speichermediums mit enorm hoher Informationsdichte. Die bevorzugte Magnetisierungsrichtung in der Fe_3O_4(111)-Spinellstruktur ist entlang der kubischen [111]-Richtung, also senkrecht zur Oberfläche der Nanostrukturen (magnetokristallografische Anisotropie). Andererseits ist aufgrund der Magnetostatik bei dünnen Filmen eine parallele Ausrichtung zu erwarten (Form-Anisotropie) (vgl. Kapitel 2.6). Bei geringer Filmdicke gewinnt die an der Oberfläche verstärkte magnetokristallografische Anisotropie gegen die Form-Anisotropie, so dass tatsächlich eine Ausrichtung senkrecht zu den Fe_3O_4(111)-Domänen entlang [111] zu erwarten ist. Mit zunehmender Temperatur tritt möglicherweise eine Spin-Reorientierung auf, d.h. die Magnetisierungsrichtung dreht sich um 90° in die Filmebene (sofern die Struktur stabil bleibt). Die starke Expansion der Gitterkonstante und die damit verbundene Reduktion der Lagenabstände hat vermutlich auch einen Einfluss auf das magnetische Moment und die Magnetisierungsrichtung. So zeigen mehreren 100 Å dicke Fe_3O_4-Filme auf MgO(110) durch Verwendung einer Ru-Zwischenschicht eine isotrope Magnetisierung in der Filmebene, während direkt auf dem MgO(110)-Substrat gewachsene Filme stark verspannt sind und aufgrund dessen eine stark anisotrope Magnetisierung in der Filmebene zeigen [264]. Bei ultradünnen Fe_3O_4(111)-Filmen auf Pt(111) wurde beobachtet, dass alle magnetischen Momente in der Filmebene liegen [265,266]. Dem widersprechen Messungen an Fe_3O_4-Filmen auf verschiedenen Substraten, die zeigen, dass die Filme unabhängig von der Schichtdicke, dem Substrat und der thermischen Behandlung stets einen signifikanten Beitrag eines aus der Filmebene weisenden magnetischen Moments besitzen [267].

Ein Problem besteht in der Größe der Fe_3O_4(111)-Domänen, die unterhalb der superparamagnetischen Grenze liegt (~10 nm bei den Eisenoxiden). So wurde für ultradünne Fe_3O_4-Filme auf Oxid-Substraten der Kochsalzstruktur Superparamagnetismus für Schichtdicken < 5 nm gefunden [268]. Daher ist es möglich, dass das magnetische Moment der Fe_3O_4-Nanostrukturen durch spontane Fluktuationen der Spinumkehr stark reduziert oder abwesend ist. In diesem Fall bleiben die Strukturen für eine magnetische Anwendung nur dann interessant, wenn sie eine hohe *blocking*-Temperatur besitzen, unterhalb derer die thermische Energie nicht für eine Spinumkehr ausreicht. Unklar bleibt, ob die gefundenen Strukturen nicht schon so klein sind, dass der Magnetismus als kooperatives Phänomen verschwindet und welchen Einfluss die umgebende FeO(111)-Matrix hat. Möglich wäre auch eine Kopplung der magnetischen Momente von benachbarten Domänen über die bei tiefen Temperaturen antiferromagnetische FeO(111)-Matrix.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die vermutete Magnetisierungsrichtung, Größe und regelmäßige Anordnung die gezeigten Fe_3O_4(111)-Nanostrukturen für eine Anwendung in Quantenmagnet-Speichermedien nahezu ideal geeignet macht, vorausgesetzt, die Strukturen besitzen aufgrund ihrer Größe noch einen messbaren magnetischen Effekt. Die Informationsdichte dieser Strukturen wäre mit ca. $0.17 \times 10^{14}/in^2$ um vier bis fünf Größenordnungen größer als die Dichte in üblichen magnetischen Speichermedien ($0.5 \times 10^9/in^2$) und um zwei Größenordnungen größer als das von Teichert et al. kürzlich mit einem magnetischen Material beschichtete Halbleiter-Quantenpunkt-Gitter [269]. Magnetische Untersuchungen der Strukturen mit einem spin-polarisierten Rastertunnelmikroskop sind in näherer Zukunft geplant.

4.2. Strukturaufklärung von a-Fe_2O_3(0001)-Oberflächenphasen mit LEED*

4.2.1 Präparation von α-Fe_2O_3(0001) in verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken

Gut geordnete Fe_3O_4(111)-Filme mit einer Dicke >100 Å wurden durch wiederholte Zyklen von Eisenabscheidung und Oxidation in 10^{-6} mbar O_2 bei ~1000 K auf Pt(111) präpariert. Diese Filme wurden zu α-Fe_2O_3(0001) durch eine Hochdruckoxidation in Sauerstoffpartialdrücken >10^{-3} mbar O_2 bei 1100 K in der Hochdruckzelle umgewandelt. Nach dem Oxidationsprozess wurde der Sauerstoff abgepumpt, sobald die Probentemperatur unterhalb ~600 K gesunken ist. Dann wurde die Probe in die UHV-Kammer transferiert. Um die Oberflächenstruktur in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes zu untersuchen, wurde die Probe entweder nur in der Hochdruckzelle bei dem entsprechenden Druck geheizt oder nach dem Transfer in die UHV-Kammer noch bei entsprechenden Sauerstoffpartialdrücken zwischen 10^{-4} und 10^{-6} mbar O_2 geheizt. Anschließend wurden die Filme in die STM- oder LEED-Position transferiert. Die Zeit zwischen dem letzten Heizen und dem Beginn von STM oder LEED Untersuchungen betrug mindestens 30 Minuten.

4.2.2 Suche nach der „*best fit*"-Struktur

Die IV-Spektren von Filmen, die in 10^{-5} mbar oder 1 mbar Sauerstoff präpariert wurden, weichen stark voneinander ab wie in Abb. 4.2.1 gezeigt ist. Ein aus dem Vergleich der beiden experimentellen Datensätze bestimmter R-Faktor ist >0.65, während der R-Faktor von gleichartig präparierten Filmen geringer als 0.07 ist. Das Intensitätsverhältnis des (10)- zu (11)-Beugungsreflexes bei 80 und 120 eV ermöglicht eine schnelle Zuordnung eines präparierten Filmes zu den beiden Strukturen (Abb. 4.2.1).

∗ G. Ketteler, W. Weiss, W. Ranke, *Surf. Rev. Lett.* **8** (2001), 661.

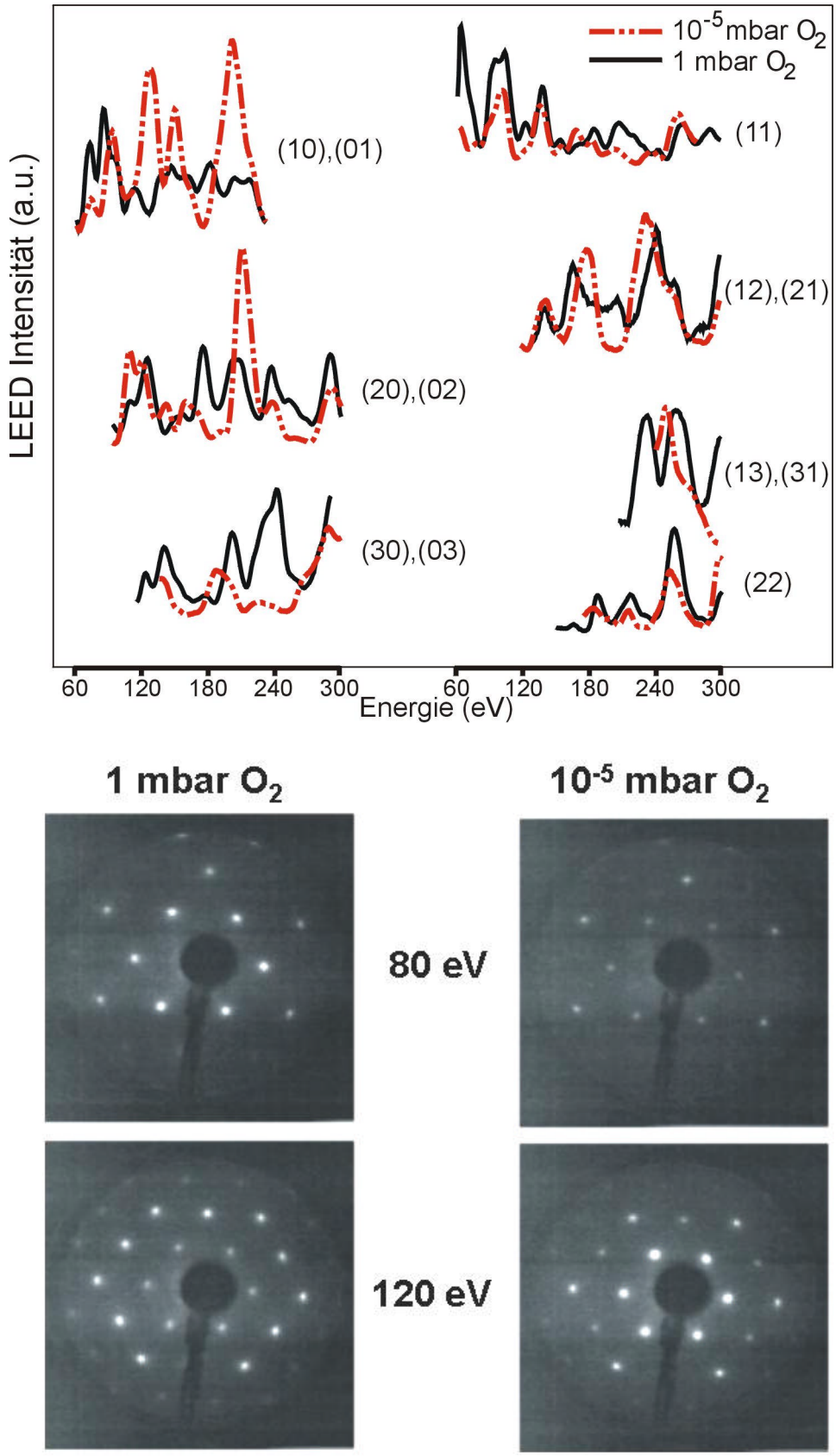


Abb. 4.2.1: *Vergleich der IV-Spektren und Beugungsbilder von α-Fe_2O_3(0001)-Filmen, die in 1 mbar bzw. 10^{-5} mbar O_2 auf Pt(111) präpariert wurden.*

Da die IV-Spektren unter senkrechtem Einfall gemessen wurden, sind diese empfindlicher auf die Lagenabstände als auf atomare Positionen parallel zur Oberfläche [158]. Daher dient der erste Optimierungsschritt dazu, die atomare Schichtfolge und deren Lagenabstände in den einfach terminierten Strukturen (präpariert bei 1 mbar bzw. 10^{-5} mbar O_2) zu identifizieren. Die getesteten Schichtfolgen und die resultierenden R-Faktoren nach dem ersten Optimierungsschritt sind in Tabelle 4.2.1 gezeigt. Die drei energetisch ungleichen Festkörperterminierungen einfach eisenterminiert, zweifach eisenterminiert und sauerstoffterminiert entsprechen den Modellen 1-3. Die Modelle 4 und 5 entsprechen einer einfach eisenterminierten Struktur mit einer lateralen Verschiebung der obersten Eisenschicht entsprechend einem Stapelfehler der Eisen-Schichtfolge. Die Modelle 6 und 7 bezeichnen eine tetraedrisch mit Sauerstoff abgesättigte oberste Eisenlage einer einfach bzw. doppelt eisenterminierten Struktur. Modell 8 entspricht einem Stapelfehler, bei dem sich drei anstatt zwei Eisenschichten zwischen den obersten beiden Sauerstofflagen befinden, ähnlich der Struktur, die für α-Cr_2O_3(0001) kürzlich vorgeschlagen wurde [270].

#	Schichtenfolge	10^{-5} mbar Struktur		1 mbar Struktur	
		# Modelle	R_P (beste Struktur)	# Modelle	R_P
1	$3O_A$-$1Fe_b$-$1Fe_c$-$3O_B$-$1Fe_a$-$1Fe_b$-...	100	**0.33**	180	**0.39**
2	$1Fe_a$-$3O_A$-$1Fe_b$-$1Fe_c$-$3O_B$-$1Fe_a$--..	180	0.40	120	0.48
3	$1Fe_c$-$1Fe_a$-$3O_A$-$1Fe_b$-$1Fe_c$-$3O_B$- -...	150	0.39	80	0.46
4	$1Fe_b$-$3O_A$-$1Fe_b$-$1Fe_c$-$3O_B$-$1Fe_a$--...	60	0.42	60	0.49
5	$1Fe_c$-$3O_A$-$1Fe_b$-$1Fe_c$-$3O_B$-$1Fe_a$--...	60	0.40	60	0.52
6	$1O_a$-$1Fe_a$-$3O_A$-$1Fe_b$-$1Fe_c$-$3O_B$--...	200	0.36	100	0.43
7	$1O_c$-$1Fe_c$-$1Fe_a$-$3O_A$-$1Fe_b$-$1Fe_c$-...	240	0.36	175	0.43
8	$1Fe_c$-$3O_A$--$1Fe_b$-$1Fe_a$-$1Fe_c$-$3O_B$- -..	96	0.37	96	0.52

Tab. 4.2.1: *Getestete Schichtfolgen und Pendry-R-Faktoren nach dem ersten Optimierungsschritt für die Oberflächenstruktur, die sich in 1 mbar bzw. 10^{-5} mbar O_2 bildet. Die Schichtfolge ist durch Symbole Fe_a, Fe_b, Fe_c, O_A und O_B wie in der Seitenansicht in Abb. 4.2.2 gezeigt. Die tiefgestellten Buchstaben bezeichnen die laterale Position der Eisenatome wie in der Draufsicht in Abb. 4.2.2 gezeigt.*

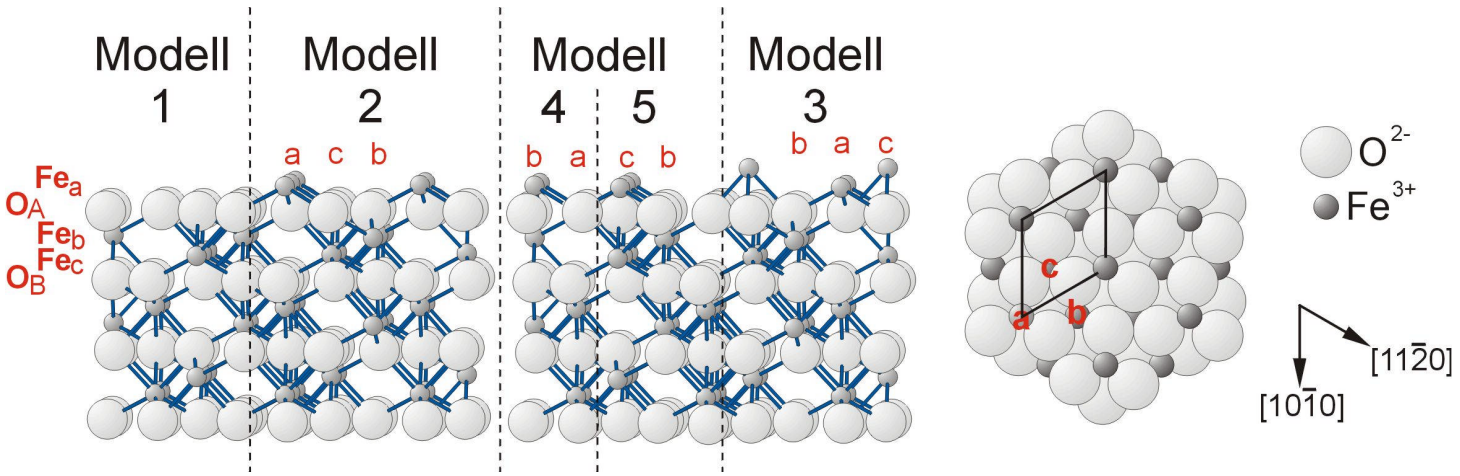


Abb. 4.2.2: *Seitenansicht und Draufsicht von α-Fe_2O_3(0001) und schematische Darstellung der verschiedenen getesteten Modelle (Tab. 4.2.1).*

Da die atomaren Schichten in α-Fe_2O_3(0001) sehr dicht beieinander liegen und bei Oxiden häufig große Zwischenlagen-Relaxationen auftreten, wurden die ersten drei Schichtabstände systematisch von 0 bis 150% des unrelaxierten Festkörperabstandes in Schritten von 0.15 Å variiert. In einem ersten Optimierungsschritt wurden nur Koordinaten senkrecht zur Oberfläche der obersten sieben Schichten (~3.5 Å) freigegeben. Nur Strukturmodelle, die innerhalb des Fehlerintervalls ΔR (vgl. Kap. 3.1.4) liegen, wurden für die weiteren Optimierungsschritte berücksichtigt. In den weiteren Optimierungsschritten wurden zunächst laterale Relaxationen unter Beibehaltung der trigonalen Symmetrie erlaubt. In einem letzten Schritt wurden die Debye-Temperaturen und das innere Potential optimiert. Sobald atomare Koordinaten um mehr als 0.1 Å verschoben wurden, wurde eine neue, vollständige dynamische Rechnung mit den verschobenen Koordinaten durchgeführt.

4.2.3 Oberflächenstruktur von α-Fe_2O_3(0001) in 1 mbar O_2

Nach dem ersten Optimierungsschritt bleiben ausschließlich sauerstoffterminierte Strukturmodelle übrig. Nach den weiteren Optimierungsschritten können zwei unterschiedlich relaxierte Strukturmodelle identifiziert werden (Tabelle 4.2.2), alle anderen Modelle liefern Ergebnisse, die um mehr als die Varianz ΔR von diesen Modellen abweichen. Der hohe Pendry-R-Faktor wird möglicherweise durch den relativ hohen Untergrund in den LEED-Bildern hervorgerufen. Zudem zeigen STM-Bilder dieser Filme, dass der Film stets bis zu 10% der anderen Terminierung enthält.

	#1	#2
Fe_c	-	-
Fe_a	-	-
$3O_A$	-46%	-1%
Fe_b	+46%	-95%
Fe_c	0%	+35%
R_{Pendry}	0.381	0.408

Tab. 4.2.2: *Pendry-R-Faktoren und Zwischenschichtabstände der am Besten übereinstimmenden Strukturen für einen Film, der in 1 mbar O_2 präpariert wurde.*

Die Koordinaten der beiden Strukturen sind in den Tabellen 4.2.3 und 4.2.4 angegeben, die IV-Spektren der am Besten übereinstimmenden Struktur sind in Abb. 4.2.3 gezeigt.

Lage	Atom	Optimierte Oberflächenstruktur			Kristallstruktur		
		z	x	y	z	x	y
1	O	-0.708	-0.133	-1.574	-0.846	-0.145	-1.762
1	O	-0.708	-1.280	0.902	-0.846	-1.454	1.007
1	O	-0.708	1.521	0.657	-0.846	1.599	0.755
2	Fe	-0.253	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3	Fe	0.608	-1.454	-2.518	0.5945	-1.454	-2.518
4	O	1.450	-1.245	-0.787	1.441	-1.308	-0.755
4	O	1.450	-0.062	1.471	1.441	0.000	1.511
4	O	1.450	1.306	-0.669	1.441	1.308	-0.755
5	Fe	2.345	1.454	2.518	2.287	1.454	2.518
6	Fe	3.007	0.000	0.000	2.881	0.000	0.000

Tab. 4.2.3: *Atom-Koordinaten (in Å) der α-Fe_2O_3(0001)-Festkörperstruktur und des Oberflächenstrukturmodells mit der besten Übereinstimmung von experimentellen und theoretischen IV Spektren für einen in 1 mbar O_2 präparierten α-Fe_2O_3(0001)-Film (R_P=0.381).*

Lage	Atom	Optimierte Oberflächenstruktur			Kristallstruktur		
		z	x	y	z	x	y
1	O	-0.709	-0.235	-1.723	-0.846	-0.145	-1.762
1	O	-0.709	-1.370	1.074	-0.846	-1.454	1.007
1	O	-0.709	1.615	0.650	-0.846	1.599	0.755
2	Fe	0.130	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3	Fe	0.157	-1.454	-2.518	0.5945	-1.454	-2.518
4	O	1.507	-1.731	-0.773	1.441	-1.308	-0.755
4	O	1.507	0.209	1.878	1.441	0.000	1.511
4	O	1.507	1.522	-1.122	1.441	1.308	-0.755
5	Fe	2.337	1.454	2.518	2.287	1.454	2.518
6	Fe	3.001	0.000	0.000	2.881	0.000	0.000

Tab. 4.2.4: *Atom-Koordinaten (in Å) der α-Fe_2O_3(0001)-Festkörperstruktur und des Oberflächenstrukturmodells mit der zweitbesten Übereinstimmung von experimentellen und theoretischen IV-Spektren für einen in 1 mbar O_2 präparierten α-Fe_2O_3(0001)-Film (R_P=0.408).*

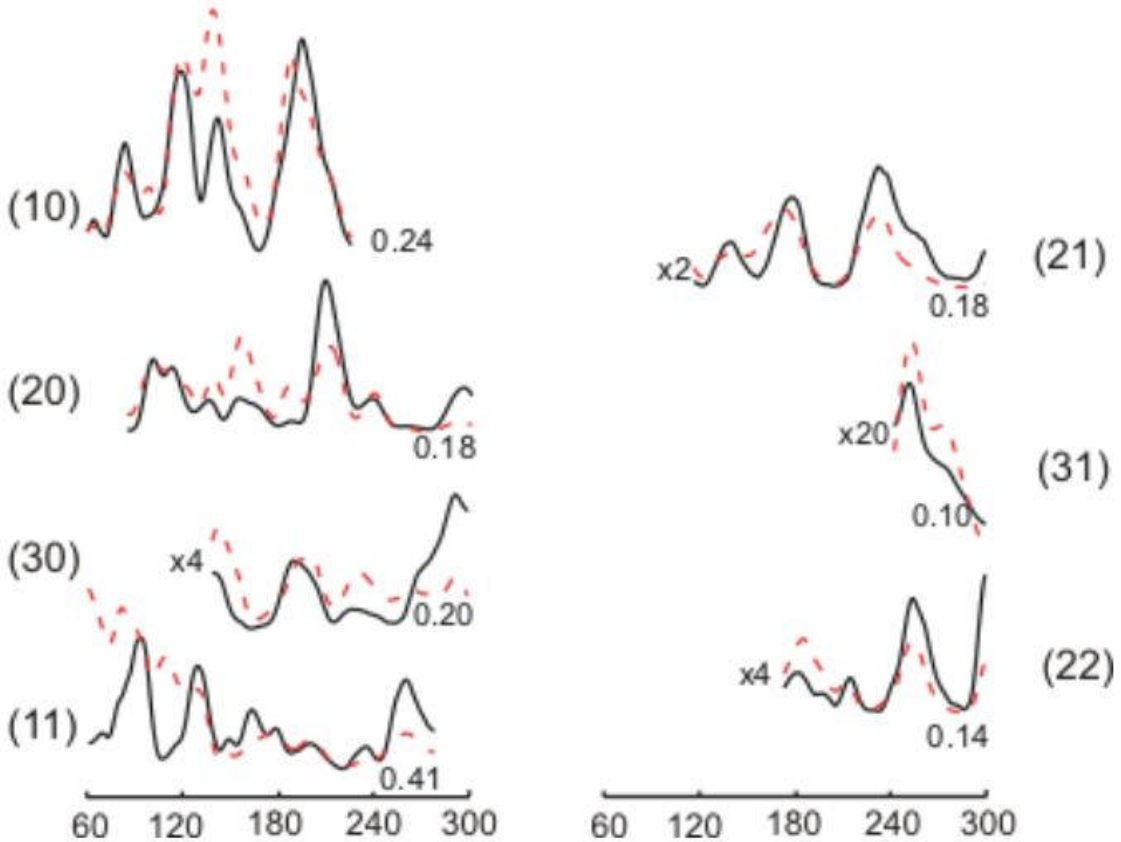


Abb. 4.2.3: *LEED IV-Spektren des Strukturmodells mit der besten Übereinstimmung von experimentellen (durchgezogene Linien) und theoretischen (gestrichelte Linien) IV-Spektren für einen Film, der in 1 mbar O_2 präpariert wurde* ***(R_P=0.381)****.*

Der erste Lagenabstand der am besten übereinstimmenden Struktur ist um 46% kontrahiert, während der zweite Lagenabstand um 45% expandiert ist. In der am zweitbesten übereinstimmenden Struktur ist der erste Lagenabstand nahezu unverändert (-1%), während der zweite Lagenabstand sehr stark um 95% kontrahiert ist. Dies bedeutet, dass die Eisenkationen der zweiten und dritten Schicht in eine Schicht zusammen gerückt sind, während der Abstand der Sauerstoffschichten nahezu unverändert mit dem Abstand im Festkörper übereinstimmt. Zudem hat eine leichte Rotation der O-Trimere um 3° stattgefunden, dies führt zu einer homogeneren Verteilung der Sauerstoffatome innerhalb einer Schicht.

Wir erhalten also zwei sehr unterschiedlich relaxierte sauerstoffterminierte Strukturmodelle mit relativ hohen Pendry-R-Faktoren. Eine Mischung der beiden Strukturmodelle mit dem modifizierten MSATLEED Programm Code (vgl. Kapitel 3.1.4) führt zu einer signifikanten Verbesserung des Pendry-R-Faktors auf 0.29. Wir haben keine Erklärung, warum eine derartig gemischte Struktur sich ausbilden sollte. Es fällt auf, dass die Sauerstoffschichten in beiden Strukturen sich an nahezu identischen Positionen befinden, und nur die Positionen und die Verteilung der Eisenkationen voneinander abweichen.

In Tabelle 4.2.5 sind die beiden Strukturen mit anderen Ergebnissen aus theoretischen und experimentellen Strukturbestimmungen an isostrukturellen Verbindungen verglichen. Es zeigt sich kein genereller Trend, und sogar die Richtung der Relaxationen (Kontraktion vs. Expansion) weicht stark voneinander ab. Unser zweitbestes Strukturmodell stimmt recht gut mit dem von Wang et al. durch DFT-Rechnungen ermittelten Modell überein, inklusive der Rotation von Sauerstofftrimeren [189].

O-terminierte Strukturen:					
	α-Al_2O_3(0001) DFT, [147]	α-Fe_2O_3(0001) DFT, [189]	α-Al_2O_3(0001) LEED, [271] (Einkristall)	**Unsere Ergebnisse 1 mbar O_2**	
				model #1	**model** #2
Δ_{12}	-15%	-1%	+3%	-54%	-1%
Δ_{23}	+7%	-79%	-2%	+46%	-95%
Δ_{34}	+12%	+37%	+12%	-1%	+35%

Tab. 4.2.5: *Vergleich von experimentell ermittelten und theoretisch berechneten Zwischenlagenrelaxationen von sauerstoffterminierten Oberflächenstrukturen von α-Fe_2O_3(0001) und* a-Al_2O_3*(0001).*

Eine Sauerstoffterminierung ist polar und sollte aufgrund des Autokompensationsprinzips nicht stabil sein. C. Noguera hat betont, dass bei Filmen durch die Grenzflächenterminierung auch polare Schichtfolgen stabilisiert werden können, die in einem halbunendlichen Einkristall instabil wären (vgl. Kapitel 2.5) [141]. Ein Film besitzt zwei Grenzflächen, eine zum Substrat und eine zur Gasphase. Rein intuitiv sollte eine Veränderung von Umgebungsvariablen wie dem Sauerstoffpartialdruck einen höheren Einfluss auf die Film-Gas-Grenzfläche besitzen, während die Film-Substrat-Grenzfläche aufgrund der räumlichen Isolierung und kovalenten (oder ionischen) Bindung zum Substrat inerter ist. Daher ist es wahrscheinlicher, dass sich ausgehend von der Film-Substrat-Grenzfläche (und nicht ausgehend von der Gas-Substrat-Grenzfläche) ladungskompensierte Wiederholungseinheiten aufbauen sollten, d.h. die Filme sollten über eine Eisenschicht an das Pt-Substrat gebunden sein (wie für FeO(111) [272] und Fe_3O_4(111) [273] bereits nachgewiesen wurde). Da nun kein makroskopisches Dipolmoment mehr existiert (vgl. Abb. 2.5.3), kann jede Terminierung stabilisiert werden, verbleibende Oberflächendipolmomente können durch Relaxationen, wie sie in unserer LEED-Analyse beobachtet werden, leicht ausgeglichen werden.

Chambers et al. erhalten in ihren Experimenten auf einem α-Al_2O_3(0001)-Substrat stets metallterminierte Oberflächen, selbst in hochoxidierendem Sauerstoffplasma [274]. Es ist recht schwierig die oxidierende Wirkung eines Sauerstoffplasmas, das einen Kammerdruck von $2x10^{-5}$ Torr erzeugt, mit einem Sauerstoffpartialdruck von 1 mbar zu vergleichen. Aber selbst wenn die oxidierende Wirkung ausreichen würde, eine Sauerstoffterminierung herzustellen, muss beachtet werden, dass das α-Al_2O_3(0001)-Substrat nach dem Autokompensationsprinzip nur mit einer Metallterminierung stabil sein sollte. Da sich die Sauerstoffschichtfolge im α-Fe_2O_3(0001) mit sehr ähnlichen Schichtabständen fortsetzt, ist auf einem α-Al_2O_3(0001)–Substrat (bei einem geringen Einfluss der Grenzfläche) eine ähnliche Struktur wie bei einem α-Fe_2O_3(0001)-Einkristall zu erwarten, und wie bereits diskutiert kann damit die Oberflächenstruktur im Vergleich zu einem auf einem Metallsubstrat gewachsenen Filmen abweichen.

4.2.4 Oberflächenstruktur von α-Fe_2O_3(0001) in 10^{-5} mbar O_2

Nach dem ersten Optimierungsschritt zeigt sich, dass die sauerstoffterminierten Modelle 1, 6 und 7 die besten R-Faktoren ergeben, allerdings lässt sich noch keine Schichtfolge als signifikant besser identifizieren. Nach den weiteren Optimierungsschritten konnten drei unterschiedlich terminierte

Strukturmodelle erhalten werden, die innerhalb der Varianz ΔR liegen (Tab. 4.2.6). Der Pendry-R-Faktor für alle anderen Modelle ist >0.30.

	#1	#2	#3
Fe_c	-	-	-53%
Fe_a	-	-79%	-23%
$3O_A$	+10%	+4%	+7%
Fe_b	+28%	+35%	+8%
Fe_c	-24%	-28%	-4%
R_{Pendry}	0.227	0.254	0.255

Tab. 4.2.6: *Pendry R-Faktor und Zwischenlagenabstände des Strukturmodells mit der besten Übereinstimmung von theoretischen und experimentellen IV-Kurven für einen in 10^{-5} mbar O_2 präparierten α-Fe_2O_3(0001)-Film.*

Die beste Übereinstimmung von theoretischen und experimentellen Spektren wird für eine sauerstoffterminierte Struktur erhalten mit einem Pendry R-Faktor von 0.227 (Modell #1 in Tabelle 4.2.6). Keines der drei Modelle kann eindeutig aufgrund der LEED-Strukturanalyse als bestes Modell ermittelt werden. Dies kann folgende Gründe haben: Statistisch verteilte Adsorbate zeigen sich bereits nach kurzer Zeit in STM-Bildern. Zusammen mit Defekten ist dies möglicherweise für die erhöhte Hintergrundintensität in den LEED-Beugungsbildern verantwortlich. Oberhalb von 300eV wird das Signal-Rausch-Verhältnis zu gering und daher ist der auswertbare Gesamt-Energiebereich auf 1300 eV beschränkt. Um das beste Modell zu identifizieren haben wir Heliumionen-Streuexperimente (ISS) an einem solchen Film durchgeführt (Abb. 4.2.4). Diese zeigen ein Fe-Signal nur für Einfallswinkel <45° in Bezug auf die Oberflächennormale. Bei streifenderem Einfall verschwindet das Eisensignal. Damit ist gezeigt, dass die Oberflächenstruktur, die sich in 10^{-5} mbar bildet, sauerstofffterminiert ist und Modell #1 aus Tab. 4.2.6 entspricht.

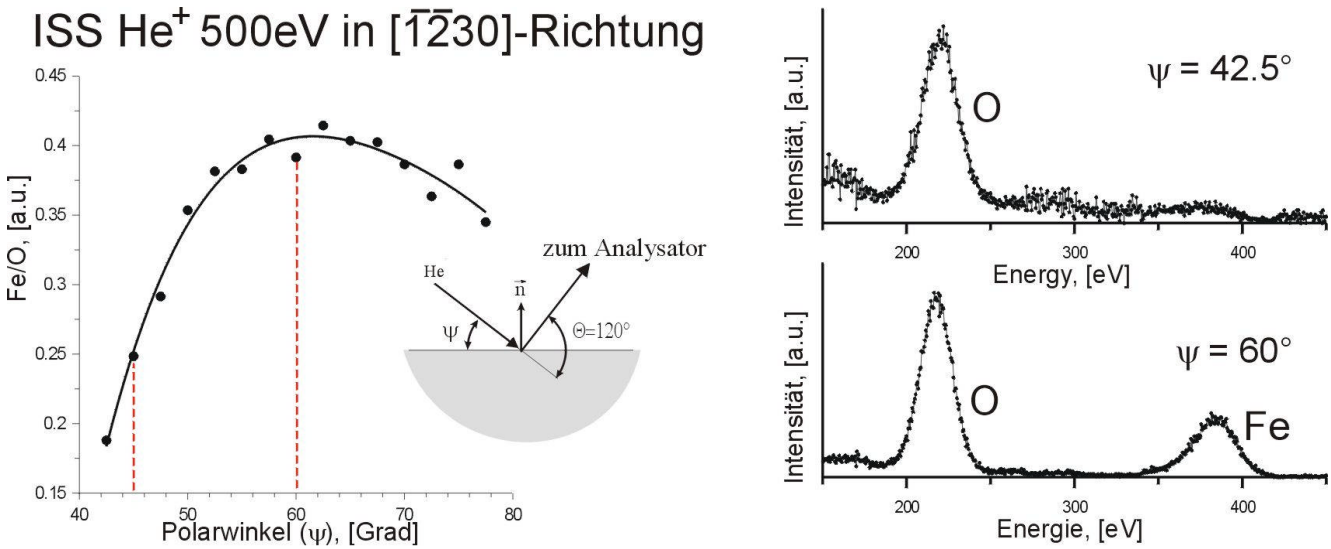


Abb. 4.2.4: *Ionenstreuexperimente weisen auf eine sauerstoffterminierte α-Fe_2O_3(0001)-Oberflächestruktur hin: Unter streifenderem Einfall (42.5°) sieht man nur Signale von Sauerstoff.*

Diese Struktur ist in den ersten beiden Lagenabständen um 10% bzw. 28% auswärts relaxiert. Der dritte Lagenabstand ist um 24% reduziert gegenüber dem Lagenabstand im unrelaxierten Kristall. Diese Relaxation führt dazu, dass der Abstand zwischen den Sauerstofflagen unverändert wie im unrelaxierten Kristall bleibt. Die Koordinaten dieser Struktur sind in Tabelle 4.2.7 angegeben und die zugehörigen IV-Spektren sind in Abb. 4.2.5 gezeigt.

Lage	Atom	Optimierte Oberflächenstruktur			Kristallstruktur-Koordinaten		
		z	x	y	z	x	y
1	O	-0.888	-0.091	-1.636	-0.846	-0.145	-1.762
1	O	-0.888	-1.372	0.897	-0.846	-1.454	1.007
1	O	-0.888	1.462	0.739	-0.846	1.599	0.755
2	Fe	0.041	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3	Fe	0.803	-1.454	-2.518	0.5945	-1.454	-2.518
4	O	1.448	-1.287	-0.700	1.441	-1.308	-0.755
4	O	1.448	0.037	1.464	1.441	0.000	1.511
4	O	1.448	1.250	-0.766	1.441	1.308	-0.755
5	Fe	2.319	1.454	2.518	2.287	1.454	2.518
6	Fe	2.945	0.000	0.000	2.881	0.000	0.000

Tab. 4.2.7: *Atom-Koordinaten (in Å) der α-Fe_2O_3(0001)-Festkörperstruktur und des Oberflächenstrukturmodells mit der besten Übereinstimmung von experimentellen und theoretischen I-V Spektren für einen in 10^{-5} mbar O_2 präparierten α-Fe_2O_3(0001)-Film (R_P=0.227).*

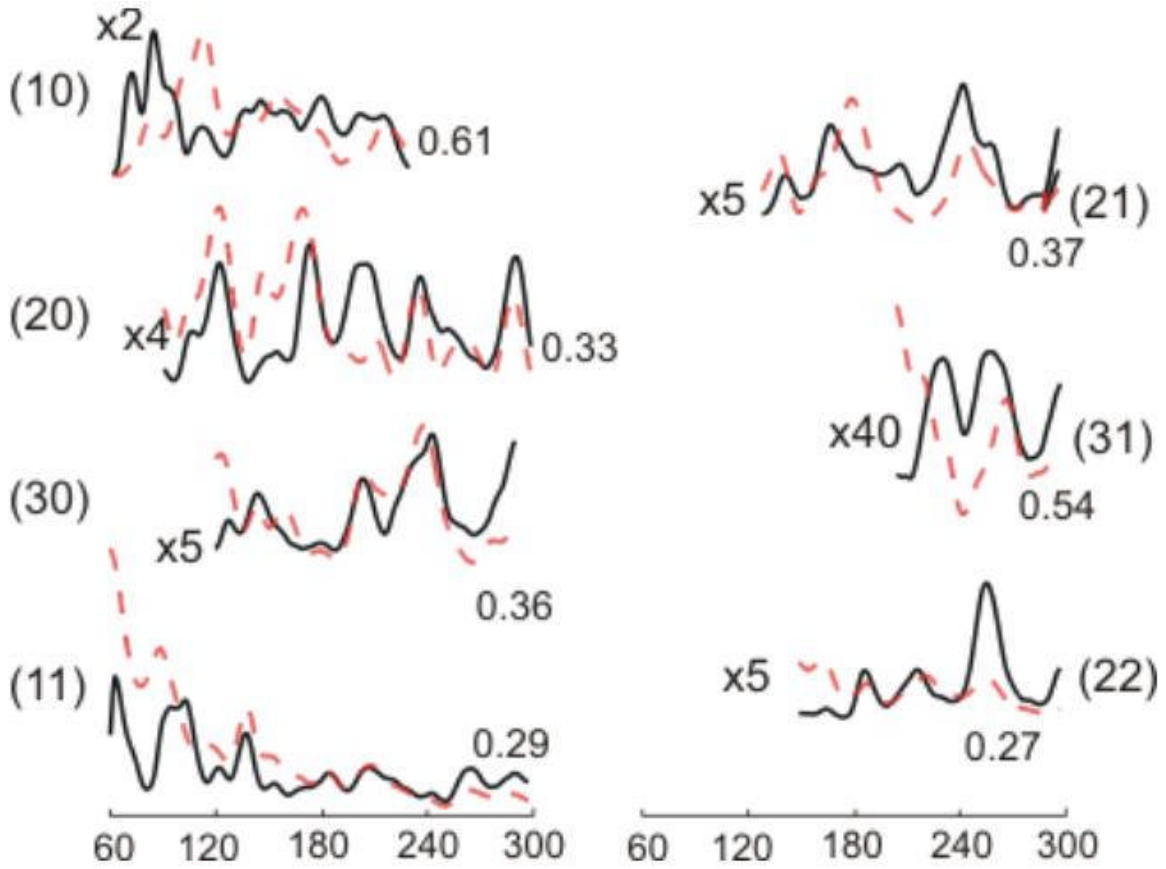


Abb. 4.2.5: *LEED IV-Spektren des Strukturmodells mit der besten Übereinstimmung von experimentellen (durchgezogene Linien) und theoretischen (gestrichelte Linien) IV-Spektren für einen Film, der in 10^{-5} mbar O_2 präpariert wurde (R_P=0.227).*

In Tabelle 4.2.8 sind die Lagenrelaxationen anderen theoretisch berechneten und experimentell bestimmten Strukturbestimmungen an isostrukturellen Verbindungen gegenübergestellt. Fast alle Strukturbestimmungen zeigen sehr starke Relaxationen in den ersten Lagenabständen. Bei metallterminierten Strukturen sind diese enorm und vergleichbar dem eisenterminierten Modell #2 unserer LEED-Analyse. Die Werte für sauerstoffterminierte Strukturen streuen stark. Ein Vergleich der Werte ist aber erschwert, da keine Strukturuntersuchung an heteroepitaktisch auf einem Metallsubstrat gewachsenen Filmen durchgeführt wurde. Wie bereits mehrfach diskutiert, kann dies entscheidenden Einfluss auf die Terminierung haben.

1. O-terminierte Struktur:

	α-Al_2O_3(0001) DFT, [147]	α-Fe_2O_3(0001) DFT, [189]	α-Al_2O_3(0001) LEED, [271] (Einkristall)	**Unsere Ergebnisse 10^{-5} mbar O_2 Modell #1**
Δ_{12}	-15%	-1%	+3%	+10%
Δ_{23}	+7%	-79%	-2%	+28%
Δ_{34}	+12%	+37%	+12%	-24%

2. Metall-terminierte Strukturen:

	Al_2O_3(0001) DFT, [275]	α-Al_2O_3(0001) DFT, [276]	α-Al_2O_3(0001) DFT, [147]	α-Cr_2O_3(0001) LEED, [277] (auf Cr(110) Einkristall)	**Unsere Ergebnisse 10^{-5} mbar O_2 model #2**
Δ_{12}	-87%	-86%	-77%	-60%	-79%
Δ_{23}	+3%	+3%	+11%	-3%	+4%
Δ_{34}	-42%	-54%	-34%	-21%	+35%
	α-Fe_2O_3(0001) DFT, [189]	α-Al_2O_3(0001) CTRD, [278] (Einkristall)	α-Cr_2O_3(0001) HF, [279]	α-Fe_2O_3(0001) Ewald-Methode [280]	α-Fe_2O_3(0001) XPD, [281] (auf α-Al_2O_3(0001))
Δ_{12}	-57%	-51%	-50%	-49%	-41%
Δ_{23}	+7%	+16%	+3%	-3%	+18%
Δ_{34}	-33%	-29%	0%	-41%	-8%
	α-Al_2O_3(0001) LEED, [271] (Einkristall)				
Δ_{12}	+29%				
Δ_{23}	-5%				
Δ_{34}	+57%				

Tab. 4.2.8: *Vergleich von experimentell ermittelten und theoretisch berechneten Zwischenlagenrelaxationen von eisen- und sauerstoffterminierten Oberflächenstrukturen von α-Al_2O_3(0001), α-Cr_2O_3(0001) und α-Fe_2O_3(0001).*

Wie in Kapitel 2.5 diskutiert, sollte eine sauerstoffterminierte Struktur nicht stabil sein, da es sich um eine polare Struktur handelt. Eine mögliche Erklärung der auswärts gerichteten Relaxation der ersten Lagenabstände besteht darin, dass die Oberfläche hydroxiliert ist, wie es von Wang et al. für α-Al_2O_3(0001) vorgeschlagen wurde [282]. Für die isostrukturellen Verbindungen α-Al_2O_3(0001), α-Cr_2O_3(0001) und α-Fe_2O_3(0001) wurde tatsächlich eine Hydroxilierung in Wasseratmosphäre beobachtet [282-285]. Auf α-Al_2O_3(0001) wurde mit *Time-of-flight* Streuung stets innerhalb weniger Minuten Wasserstoff auf der Oberfläche gefunden, trotz Tempern bei 1100°C in Vakuum [286]. DFT-Rechnungen sagen eine stabile aluminiumterminierte Oberfläche voraus, selbst unter hohen Sauerstoffpartialdrücken [282]. In Anwesenheit von Wasser oder Wasserstoff wird aber eine OH-terminierte Oberfläche stabiler. Für den Mechanismus einer Hydroxilierung durch Wasser wurde eine 1-4 Adsorptionsgeometrie vorgeschlagen [287,288]. Auch für die sauerstoffterminierte α-Al_2O_3(0001)-Oberfläche sollte eine Hydroxilierung auftreten, besonders Sauerstofffehlstellen dienen hier als Ausgangspunkt für eine Hydroxilierung [289]. Für α-Fe_2O_3(0001) wurde gefunden, dass eine Hydroxilierung sogar noch leichter stattfindet [281,283]. Die Hydroxilierungsenergie einer sauerstoffterminierten Oberfläche ist stark exotherm (-298.1kJ/mol) [290], und eine eisenterminierte Oberfläche ist vollkommen instabil in der Gegenwart von einer Wasserbedeckung größer als 67%, so dass die Oberfläche zu einer sauerstoffterminierten Oberfläche aus $Fe(OH)_3$-Einheiten umgewandelt werden sollte [291]. Wenn sich einmal OH-Spezies auf der (0001)-Oberfläche von α-Fe_2O_3(0001) gebildet haben, sind diese bis zu 1073 K stabil in Sauerstoffatmosphäre [292]. Von einer eisenterminierten Oberfläche konnten keine OH-Spezies entfernt werden, ohne die Oberflächenregion zu reduzieren [281].

Zusammenfassend lässt sich also festhalten, dass eine α-Fe_2O_3(0001)-Oberfläche in Wasseratmosphäre hydroxiliert werden sollte und dass die OH-Oberflächenspezies sehr stabil sind. Wenn wir die gefundenen Relaxationen mit den Werten von isostrukturellen hydroxilierten Oberflächen vergleichen, so liegt die von uns gefundene auswärts gerichtete Relaxation in der gleichen Größenordnung (zwischen +3 und +20%, vgl. Tabelle 4.2.9).

α-Al_2O_3(0001) DFT, [281]	α-Al_2O_3(0001) Theorie [288]	α-Al_2O_3(0001) CTRD, [282]	α-Al_2O_3(0001) LEED, [270]	α-Fe_2O_3(0001) Theorie [290]	**Diese Arbeit 10^{-5} mbar O_2**
Δ_{12} +3%	+7%	+20%	+14%	<3%	+10%

Tabelle 4.2.9: *Vergleich der Expansion des ersten Zwischenschichtabstandes für hydroxilierte α-Al_2O_3(0001)- und α-Fe_2O_3(0001)-Oberflächen aus theoretischen und experimentellen Strukturbestimmungen.*

Atomar aufgelöste STM-Bilder von α-Fe_2O_3(0001)-Filmen, die bei Sauerstoffpartialdrücken $>10^{-5}$ mbar präpariert wurden, zeigen die beiden unterschiedlich terminierten Domänen, die durch Stufen mit einer Höhe von ~1.5 Å getrennt werden (Abb. 4.2.6) [190]. Die beiden Domänen besitzen eine unterschiedliche atomare Korrugationsamplitude. Die Interpretation, dass diese Domänen sauerstoff- und eisenterminiert sind, wie durch die DFT-Rechnungen von Wang et al. nahe gelegt [189], stimmt nicht mit der Beobachtung überein, dass die Intensitätsmaxima im STM der beiden Terminierungen lateral nicht gegeneinander versetzt sind (die Protrusionen sind „*in registry*"). Die lokale elektronische Zustandsdichte am Ferminiveau ist bei beiden Terminierungen also über den gleichen lateralen Positionen. DFT-Rechnungen haben gezeigt, dass die Zustandsdichte unabhängig von der Terminierung von Fe 3d-Zuständen dominiert ist [293], und daher die Protrusionen zu Eisenkationen der ersten oder einer zweiten Lage (unter einer Sauerstoffschicht, wie auch von Eggleston vorgeschlagen [191]) gehören. Für nebeneinander existierende eisen- und sauerstoffterminierte Domänen können die Protrusionen nicht in der gleichen lateralen Position sein (die Eisenkationen unter der Sauerstoffschicht sind lateral versetzt), wohl aber für Eisenkationen unter einer OH- und einer sauerstoffterminierten Oberfläche.

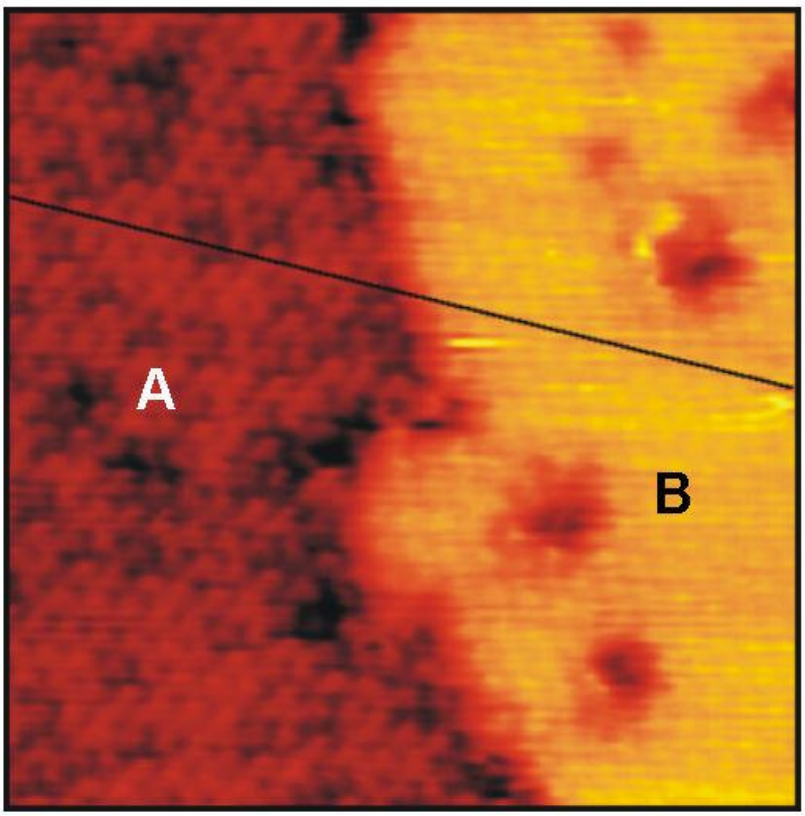


Abb. 4.2.6: *120x120 Å^2 (V_B = +1.3V, I_t = 1.25nA) atomar aufgelöstes STM-Bild von α-Fe_2O_3(0001) nach Heizen in 10^{-1} mbar O_2. Die Protrusionen beider Domänen befinden sich in denselben Oberflächenplätzen (aus: [189]).*

Das Restgas in einer UHV-Kammer ist in der Lage, Oxide in sehr kurzer Zeit zu hydroxilieren, wie es beispielsweise bei Kalium-Eisenoxid Verbindungen beobachtet wurde [38]. Die Zeit zwischen dem Heizen der Eisenoxidfilme und dem Start der LEED-Experimente bei 120 K betrug mindestens 30 Minuten, während dieser Zeit war die Oberfläche dem Restgasdruck in der UHV Kammer und in der Präparationskammer (Basisdruck $5x10^{-8}$ mbar) ausgesetzt.

Wir können also schließen, dass alle Untersuchungen an α-Fe_2O_3(0001) konsistent sind mit der Bildung einer stark relaxierten sauerstoffterminierten Oberfläche nach Heizen in 1 mbar Sauerstoff und dass sich in 10^{-5} mbar Sauerstoff eine hydroxilierte Oberfläche bildet. Mit diesen Strukturen lassen sich nun die gemischt terminierten Filme analysieren, die sich für dazwischen liegende Sauerstoffpartialdrücke bilden. Dazu haben wir den weiter entwickelten MSATLEED Programm Code verwendet (vgl. Kapitel 3.1.4). Abbildung 4.2.7 zeigt die Verbesserung des Pendry-R-Faktors für einen Film, der in 1 mbar (a), 10^{-1} mbar (b), 10^{-4} mbar (c) und 10^{-5} mbar (d) Sauerstoff präpariert wurde. Die theoretischen Kurven wurden für die angegebenen Mischungsverhältnisse der oben identifizierten einfach terminierten Filme berechnet. Für den in 10^{-5} mbar Sauerstoff präparierten Film ergibt sich keine Verbesserung durch Mischen der theoretischen Kurven mit den Kurven des sauerstoffterminierten „1 mbar“-Films (Abb. 4.2.7d). Ein minimaler Pendry-R-Faktor wird für einen Oberflächenanteil von 20% der „1 mbar“-Struktur bei einem in 10^{-4} mbar Sauerstoff präparierten Film (Abb. 4.2.7c) und von 50-55% „1 mbar“-Strukturanteil bei einem in 10^{-1} mbar Sauerstoff präprarierten Film (Abb. 4.2.7b) erhalten. Der Pendry-R-Faktor des in 1 mbar präparierte Films lässt sich sogar noch leicht verbessern, wenn 5-10% der „10^{-5} mbar“-Struktur beigemischt werden. Die gefundenen Oberflächenanteile entsprechen in etwa den relativen Oberflächenanteilen, die auch mit STM beobachtet wurden. Ein Mischen der anderen (zweit- oder drittbesten) gefundenen Strukturmodelle ergibt erheblich geringere Verbesserungen (Hamiltonverhältnisse <2.6).

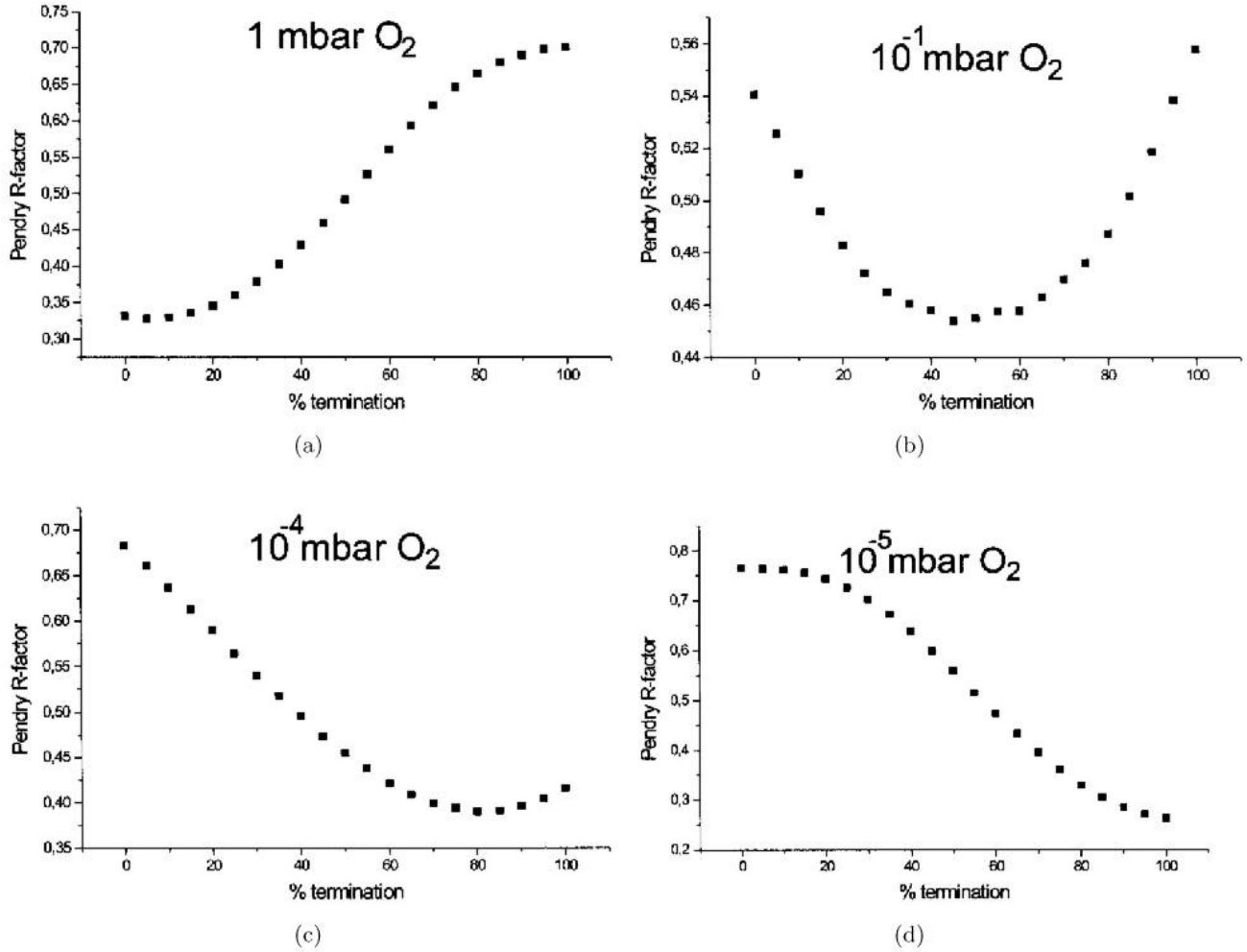


Abb. 4.2.7: *Verbesserung des Pendry-R-Faktors durch Mischen der theoretischen Kurven der besten Strukturen für die einfach terminierten Filme präpariert in 1 mbar bzw. 10^{-5} mbar. Die mit den angegebenen Verhältnissen gemischten Kurven wurden verglichen mit experimentellen Kurven von Filmen, die folgendermaßen präpariert wurden:* **(a)** *Präpariert in 1 mbar O_2.* **(b)** *Präpariert in 10^{-1} mbar O_2.* **(c)** *Präpariert in 10^{-4} mbar O_2.* **(d)** *Präpariert in 10^{-5} mbar O_2.*

Wir schlagen das folgende Modell für die Bildung der beiden unterschiedlichen Domänen vor (Abb. 4.2.8): Um $Fe_3O_4(111)$ zu α-$Fe_2O_3(0001)$ umzuwandeln wurde zunächst in Sauerstoffpartialdrücken $>10^{-3}$ mbar O_2 oxidiert. Dies führt zunächst zu einer sauerstoffterminierten α-$Fe_2O_3(0001)$-Oberfläche. Heizen bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken führt zu der Ausbildung eines Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht, das bei hohen Sauerstoffpartialdrücken eine (relativ inerte) Sauerstoffterminierung stabilisiert, bei niedrigeren Drücken aber zu der Desorption von Sauerstoff aus der terminierenden O-Schicht führt und damit Sauerstofffehlstellen bildet. Diese Sauerstofffehlstellen bilden dann den Ausgangspunkt für eine Hydroxilierung der Oberfläche durch Restgaswasser. In 1 mbar O_2 bilden sich nur wenig Sauerstofffehlstellen, so dass nur wenige Bereiche der Oberfläche hydroxiliert sind. Mit abnehmendem Druck bilden sich mehr Fehlstellen, und damit mehr statistisch verteilte Angriffspunkte für eine Hydroxilierung.

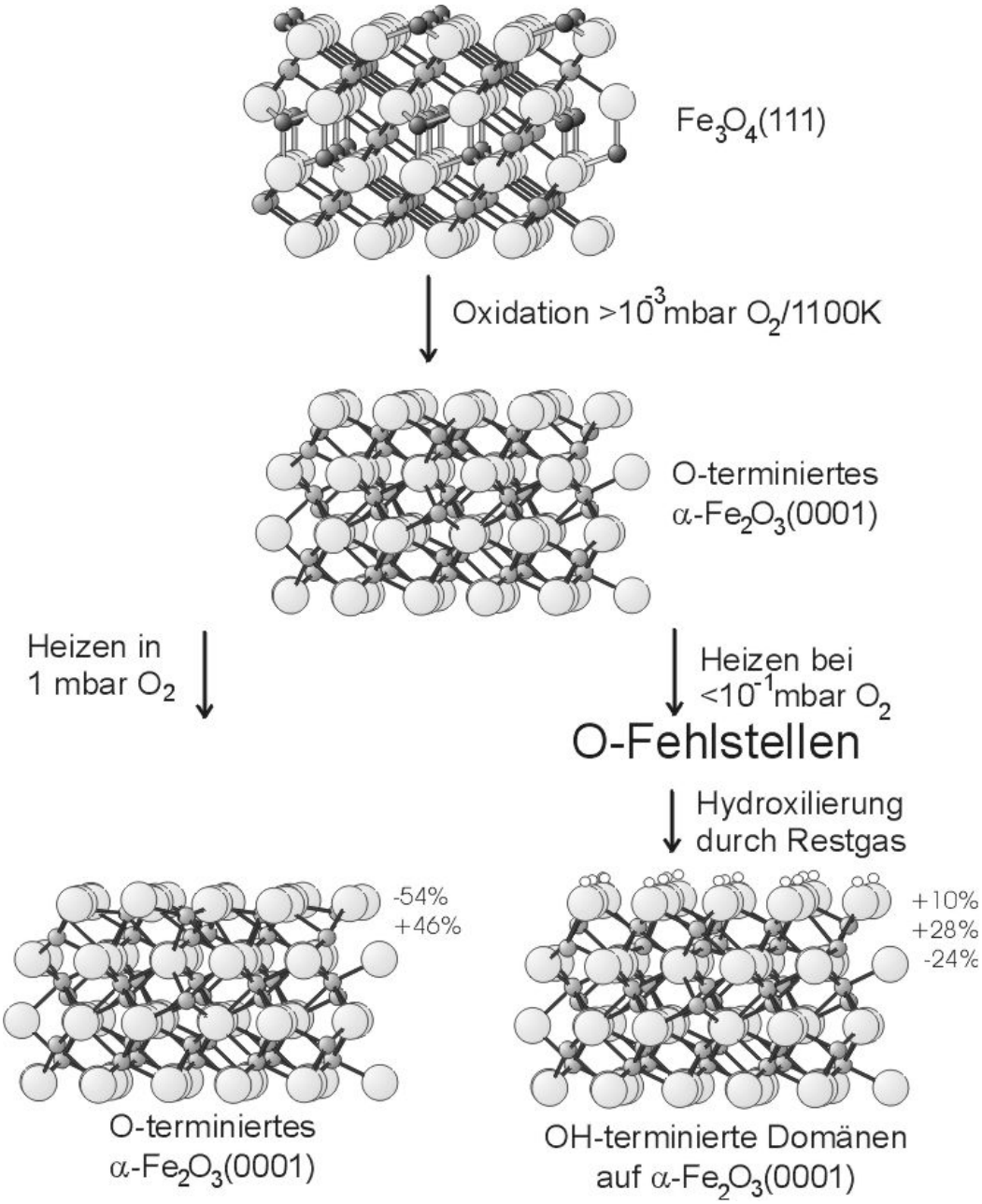


Abb. 4.2.8: *Vorgeschlagenes Modell für die Bildung der beiden unterschiedlich terminierten Domänen.*

4.3 Kalium promotierte Eisenoxid-Modellkatalysatorfilme für die Dehydrierung von Ethylbenzol*

4.3.1 Einleitung

Kalium-promotierte Eisenoxidfilme können durch Heizen von Multilagen Kalium auf einem Fe_3O_4(111)-Film bei 970 K in einkristalliner Qualität als dünne Modellkatalysatorfilme auf einem Pt(111)-Substrat präpariert werden [37,294]. Die dabei gebildete $K_xFe_{22}O_{34}$(0001)-Phase lässt sich durch ihre charakteristische (2x2)-Überstruktur im LEED-Beugungsbild und ihre 12x12 Å Einheitszelle in STM charakterisieren (Abb. 4.3.1). In Abhängigkeit des Kaliumgehalts lassen sich auch (4x4)- (bei niedrigerem Kaliumgehalt) und (1x1)- (bei höherem Kaliumgehalt) Überstrukturen erhalten. Die $K_xFe_{22}O_{34}$(0001)-Phase besitzt im Vergleich mit unpromotierten Eisenoxidfilmen die höchste katalytische Aktivität für die Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol (Abb. 4.3.2) [35]. Katalytische Aktivität tritt nach einer relativ langen Aktivierungsperiode ein. Nach der katalytischen Reaktion findet man jedoch sehr viel Kohlenstoff auf der Probe, so dass möglicherweise ein aktiver Kohlenstoffkatalysator während der Aktivierungsperiode gebildet wird, der die katalytische Reaktion durchführt.

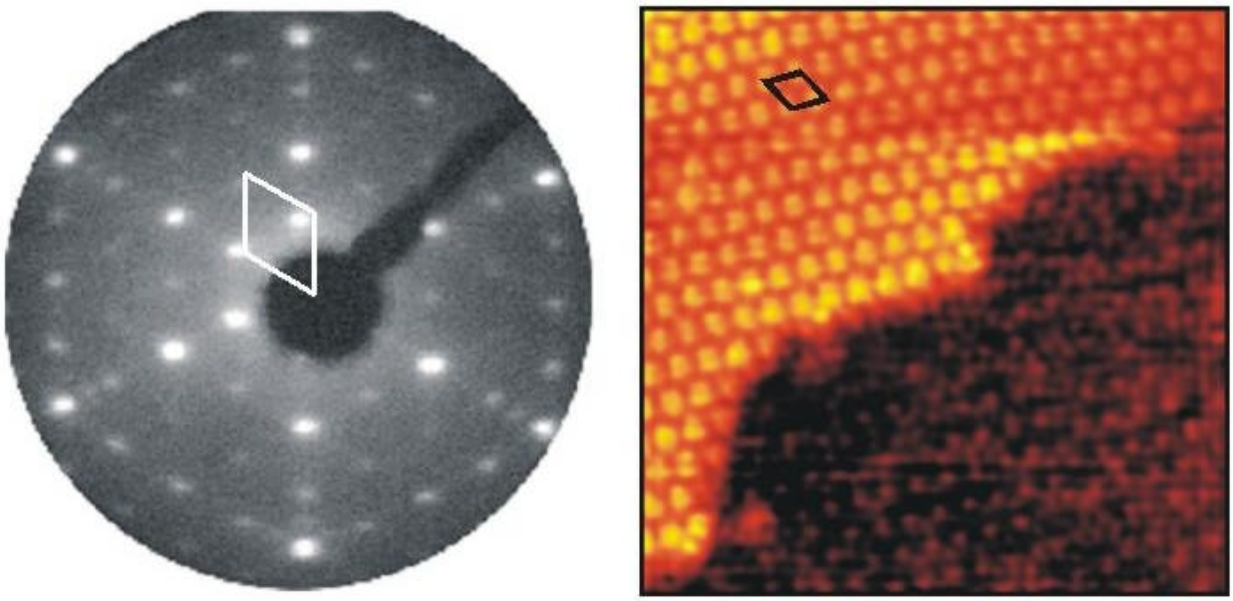


Abb. 4.3.1: (a) *LEED-Beugungsbild (60eV) und* **(b)** *220x220 Å^2 (I_t = 1.3nA, U_B = +1.4V) STM-Bild eines einphasigen $K_xFe_{22}O_{34}$(0001)-Films, der nach Heizen bei 970K erhalten wurde (aus: [294]).*

---

* G. Ketteler, W. Ranke, R. Schlögl, *J. Catal.* **212** (2002), im Druck).

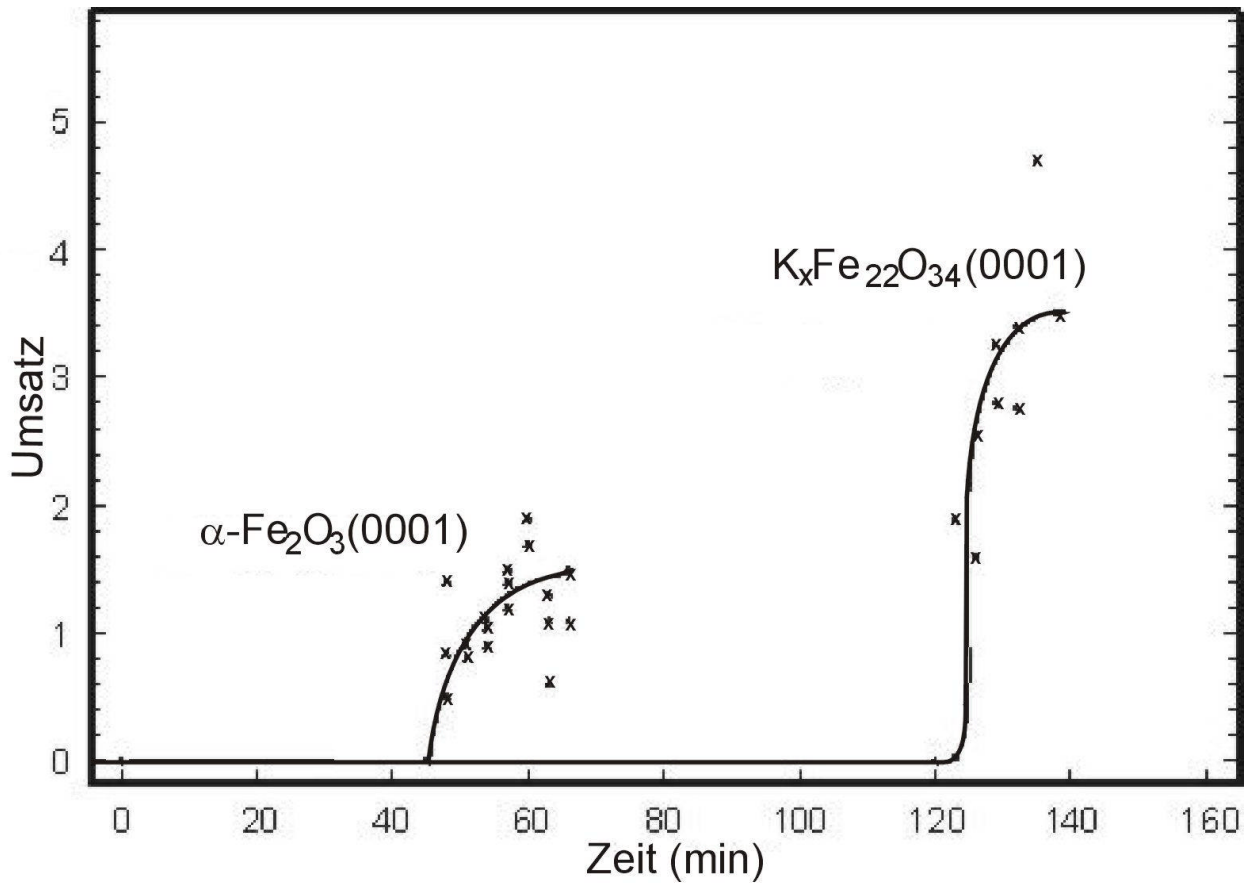


Abb. 4.3.2: (a) *Umsatz als Funktion der Zeit für katalytisch aktive Filme von α-Fe_2O_3(0001) und $K_xFe_{22}O_{34}$(0001). Nach einer Aktivierungsperiode steigt die Aktivität deutlich bis zu einem stationären Zustand an. Die Aktivierungsperiode ist für $K_xFe_{22}O_{34}$(0001) deutlich länger (aus: [35]).*

Untersuchungen mit XPS haben neben der $K_xFe_{22}O_{34}$(0001)-Phase eine weitere ternäre Verbindung identifiziert: $KFeO_2$, welches bei 700 K einphasig präpariert werden kann [38]. Leider konnten an diesem Film keine STM-Untersuchungen durchgeführt werden, da während der Tunnel-Spitzen-Annäherung kein Tunnelstrom gemessen werden konnte, der zum Abbruch der Spitzen-Annäherung geführt hätte. Dies liegt daran, dass die auf Pt(111) gewachsenen Eisenoxide in einem Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus wachsen, der zu einem Zusammenwachsen der Inseln erst bei einer Filmdicke von 100 Å führt. Nach Promotion mit Kalium besitzt $KFeO_2$ in dieser Schichtdicke keine ausreichende Leitfähigkeit. Wie in Kapitel 4.1 gezeigt wurde, lassen sich auf einem Ru(0001)-Substrat Eisenoxidfilme mit einer deutlich geringeren Schichtdicke (<40 Å) präparieren. Bei dieser Dicke konnte für ausreichend hohe Tunnelspannungen eine ausreichende Leitfähigkeit erhalten werden.

4.3.2 Präparation und Charakterisierung von Kalium-Eisen-Sauerstoff-Filmen

Abbildung 4.3.3 zeigt die Röntgen-Photoelektronenspektren nach Abscheidung eines dicken Kaliumfilms auf $Fe_3O_4(111)$ bei 200 K und nach Heizen dieses Films schrittweise für 1 min. zu den angegebenen Temperaturen in Vakuum. Unterhalb von 700 K bilden sich aufgrund einer Festkörperreaktion des Kaliums mit dem Eisenoxidfilm veschiedene binäre Kaliumoxidphasen, KOH und Eisenoxide in verschiedenen Reduktionsgrade,n auf die hier im Näheren nicht eingegangen wird [38]. Bei 700 K bildet sich ein sehr scharfes Fe 2p Signal heraus. Die O 1s und K 2p Signale deuten auf eine dominierende Komponente hin, die $KFeO_2$ zugeordnet werden kann [38]. Oberhalb von 800 K nimmt der Kaliumanteil stark ab und die O 1s und Fe 2p Signale verschieben sich zurück zu den Positionen von $Fe_3O_4(111)$. Aus dem K 2p Signal und dem (2x2)-LEED-Beugungsbild lässt sich diese Phase $K_xFe_{22}O_{34}(0001)$ zuordnen. Diese beiden Phasen sind die einzigen ternären Verbindungen, die in den dünnen Kalium-Eisen-Oxidfilmen präpariert werden können.

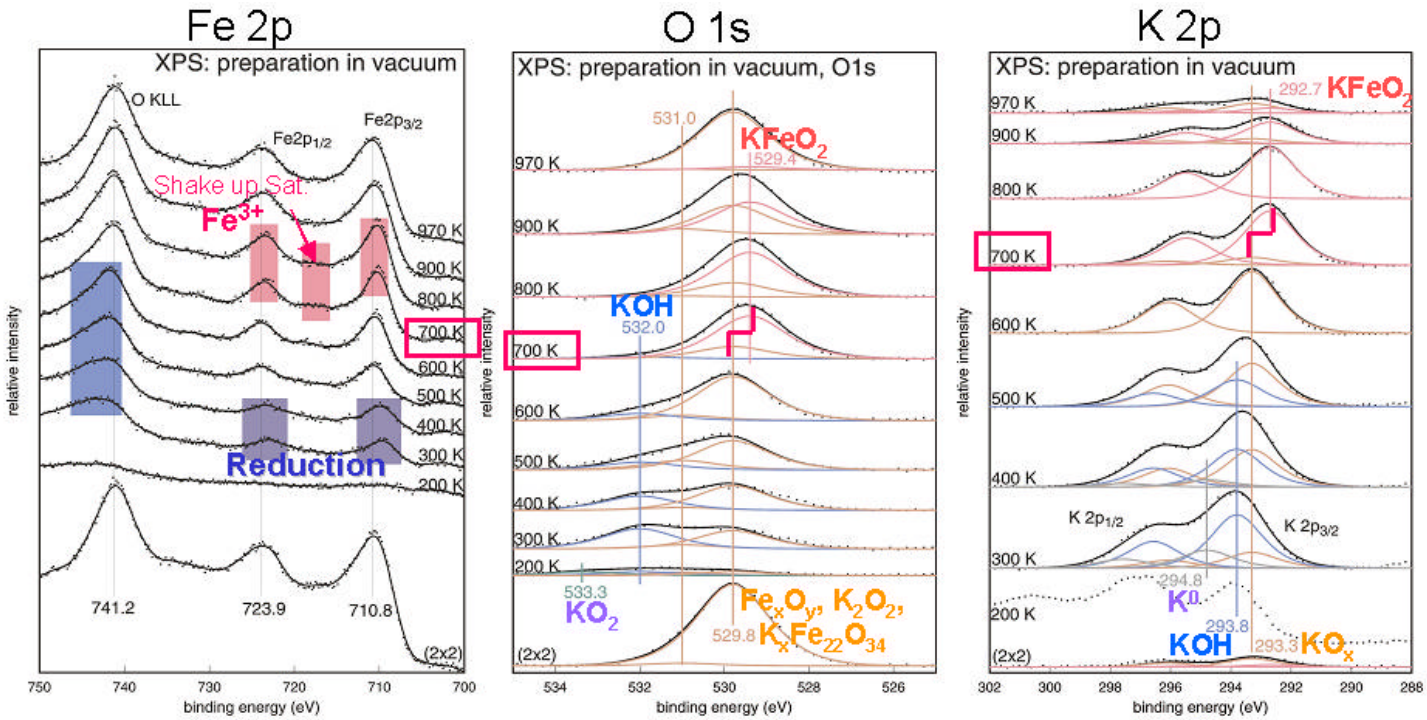


Abb. 4.3.3: (a) *Fe 2p und O_{KLL} XP-Spektren ($h\nu$ = 1253.6 eV) eines Kalium-Eisen-Sauerstoff-Films nach Abscheidung eines dicken Kaliumfilms bei 200K und nach Heizen zu den angegebenen Temperaturen.* **(b)** *und* **(c)** *zeigen die entsprechenden O 1s und K 2p XP Spektren. (aus: [38])*

Aus der Gesamt-Signal-Intensität der Fe 2p, O 1s, K 2p und K_{KLL} Signale lassen sich genauere Informationen über die Stöchiometrie und die Verteilung des Kaliums in den Filmen ableiten. Dabei wird die stark unterschiedliche Austrittstiefe des K 2p und K_{LMM}-Auger Signals ausgenutzt. Durch

Vergleich mit einem Film mit homogener Kaliumverteilung (z.B. einem dicken K-Film) lässt sich eine Abschätzung der Kalium-Tiefenverteilung erhalten. Die mittlere freie Weglänge der K_{LMM}-Auger Elektronen ist etwa halb so groß wie die der K 2p Photoelektronen, damit ist das K_{LMM}-Signal sehr viel oberflächensensitiver. Atomare Konzentrationen können durch Anwendung eines „diskreten Schichtenmodells“ sogar quantitativ bestimmt werden. Details dazu können in [38] nachgelesen werden. Die 700 K-Phase lässt sich sehr gut mit $KFeO_2$ anpassen. Bei höheren Temperaturen findet man mehr Fe und weniger Kalium im Festkörper während die konstante K_{LMM} Intensität auf einen konstanten Kaliumgehalt in der Oberflächenregion weist. Die 800 K-Phase lässt sich durch eine Schicht von 5 Formeleinheiten $KFeO_2$ auf einer $K_xFe_{22}O_{34}$(0001)-Festkörperphase simulieren. Bei 970K erhält man eine Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Intensitäten für eine $K_{0.67}Fe_{22}O_{34}$-Stöchiometrie.

Auch mit Auger Spektroskopie lassen sich zwei konstante Stöchiometrien ermitteln. Abbildung 4.3.4 zeigt die Veränderungen der Verhältnisse der Auger-Signalintensitäten von K zu O und Fe zu O mit zunehmender Temperungs-Zeit. K, O und Fe Signalintensitäten wurden bei 252, 503 bzw. 651 eV gemessen. Wenn man eine dicke Kaliumschicht auf Fe_3O_4(111) aufbringt und bei 700 K heizt, so sinkt der Kaliumgehalt auf ein konstantes K/O-Verhältnis von 3.3 (Abb. 4.3.4, Regime I). Das K/O-Verhältnis variiert allerdings recht stark je nach Dicke des ursprünglich eingesetzten Fe_3O_4(111)-Films und der abgeschiedenen Menge Kalium. Erst durch Oxidation in 10^{-6} mbar O_2 können konstante K/O- and Fe/O-Intensitätsverhältnisse von 2.8 bzw. 0.20 erhalten werden, die unabhängig von der Fe_3O_4(111)-Filmdicke und der Kaliummenge sind, vorausgesetzt die stöchiometrische Menge um diese Phase zu bilden ist vorhanden (Abb. 4.3.4, Regime IIa). Dies zeigt, dass das Sauerstoffreservoir des Fe_3O_4(111)-Films nicht ausreicht, um diese Phase zu bilden, sondern eine Oxidation nötig ist. Wenn diese Phase einmal gebildet wurde, so bleiben die Auger-Signalintensität-Verhältnisse konstant, Heizen in Vakuum erhöht nur sehr leicht das Fe/O-Verhältnis auf 0.21 (Abb. 4.3.4, Regime IIb).

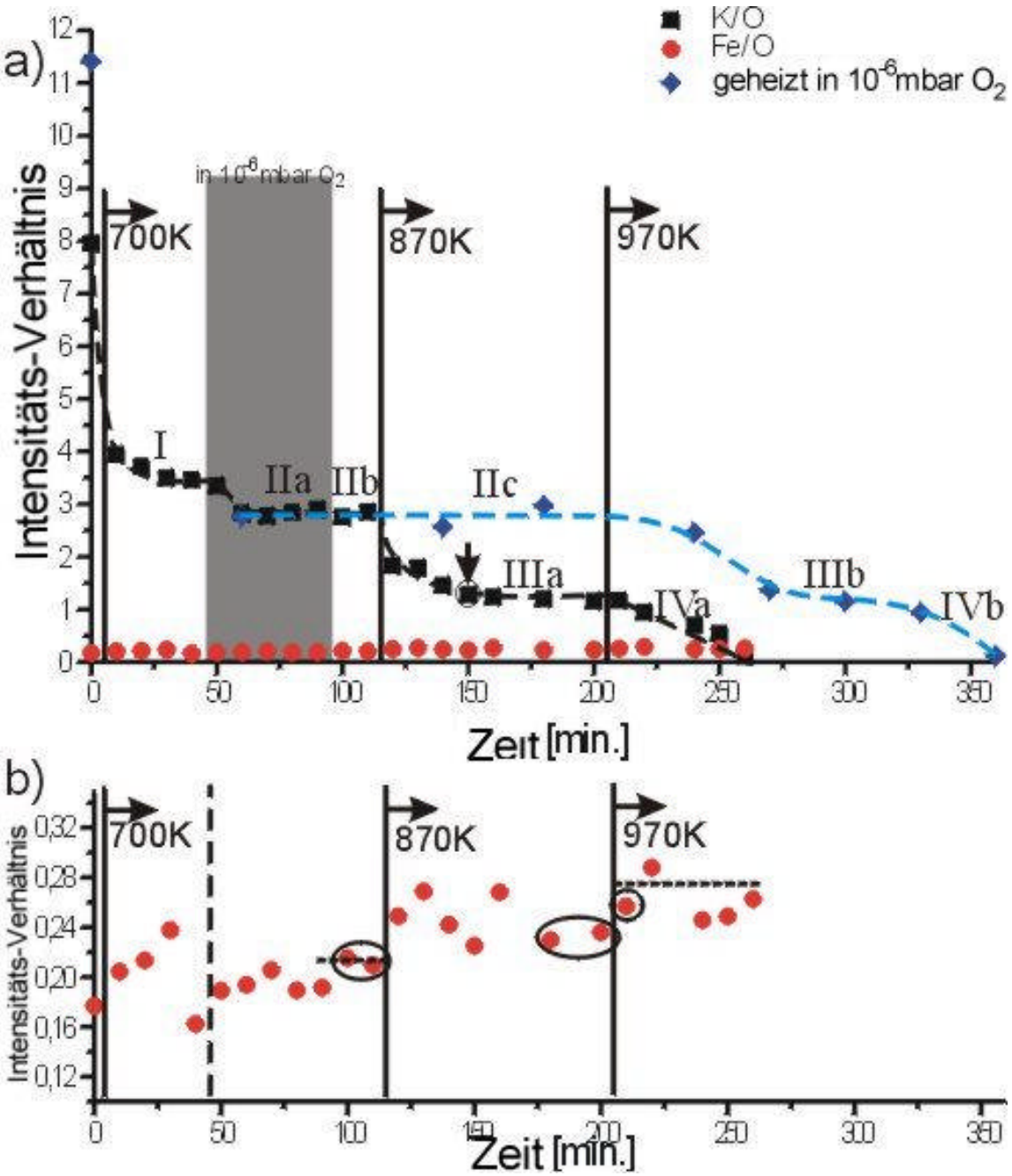


Abb. 4.3.4: (a) *Veränderung der K/O- (rechteckige Symbole) und Fe/O- (runde Symbole) Auger-Signalintensitäts-Verhältnisse mit zunehmender Heizdauer wenn K/Fe_3O_4(111) auf 700 K, 870 K und 970 K in Vakuum oder in 10^{-6} mbar Sauerstoff (Rautensymbole) geheizt wird. Heizen in Sauerstoff ist zunächst notwendig, um die 700 K-Phase zu bilden (schattierter Bereich). Der Pfeil kennzeichnet die Zusammensetzung des Films der in Abb. 4.3.9 gezeigt wird. Die verschiedenen Heizprozeduren sind durch die Symbole I, IIa-c, IIIa,b, IVa,b gekennzeichnet und sind im Text näher erläutert.*

(b) *Vergrößerung der Fe/O-Intensitätsverhältnisse. Beim Heizen bei 700 K und bei 870 K werden schließlich konstante Werte erhalten (eingekreiste Werte). Bei 970 K fluktuieren die Werte aufgrund der stetigen Kaliumverarmung, der eingekreiste Wert zeigt einen Film mit einem relativ scharfen (2x2)-LEED-Beugungsbild. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die zu erwartenden Fe/O-Intensitätsverhältnisse für stöchiometrisches $KFeO_2$ (0.213) und $K_xFe_{22}O_{34}$ (0.276).*

Weiteres Heizen bei 870 K in Sauerstoffatmosphäre verändert nichts an diesen Werten (Abb. 4.3.4, Regime IIc). Heizen bei 870 K in Vakuum führt zu einer Verarmung an Kalium und nach 50-60min. werden konstante K/O- und Fe/O-Auger-Intenstitätsverhältnisse von 1.0 bzw. 0.24 erreicht (Abb. 4.3.4, Regime IIIa). Dieser Film zeigt ein schwaches (2x2)-LEED-Beugungsbild von $K_xFe_{22}O_{34}$(0001). Heizen bei 970 K führt zu einer kontinuierlichen Verarmung an Kalium (Abb. 4.3.4, Regime IVa). In Sauerstoffatmosphäre ist diese Verarmung deutlich langsamer, und zunächst wird ein Plateau mit K/O-Signalverhältnissen von 1.0 erreicht (Abb. 4.3.4, Regime IIIb), bevor alles Kalium desorbiert (Abb. 4.3.4, Regime IVb). Da der Kaliumaustrag über Reaktion mit Restgaswasser und Desorption von KOH geschieht, hängt die Zeitachse in Abb. 4.3.4 vom Restgasdruck ab.

Die Ergebnisse aus Auger-Spektroskopie und XPS lassen sich wie in Abb. 4.3.5 gezeigt zusammen fassen. Es können zwei einphasige ternäre Kalium-Eisen-Sauerstoffverbindungen als dünne Filme präpariert werden. Die erste Verbindung ist relativ kaliumreich, bildet sich bei etwa 700 K und entspricht $KFeO_2$. Oberhalb von 800 K bildet sich unter Bildung und Desorption von KOH $K_xFe_{22}O_{34}$(0001), welches sich bei 970 K ebenfalls einphasig erhalten lässt. Die XPS-Messungen legen nahe, dass der Kaliumaustrag zunächst den Festkörper verarmt, während dessen bleibt eine kaliumreiche Oberflächenphase erhalten. Der Phasenübergang von $KFeO_2$ zu $K_xFe_{22}O_{34}$(0001) und die Zersetzung unter Bildung von KOH hängt vom Sauerstoffpartialdruck ab und ist bei höheren Sauerstoffdrücken zu höheren Temperaturen verschoben.

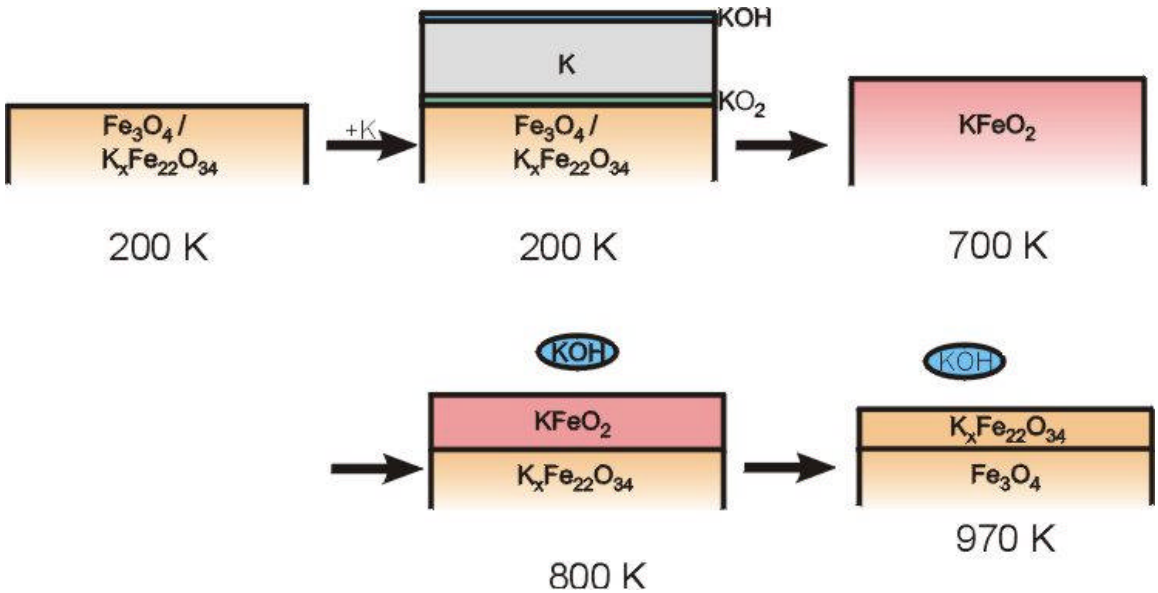


Abb. 4.3.5: *Schematische Darstellung der Filmzusammensetzung eines K/Fe_3O_4(111)-Films nach Heizen zu den angegebenen Temperaturen in Vakuum.*

4.3.3 Die 700 K-Phase: Strukturuntersuchungen an $KFeO_2$-Filmen

Bei 700 K präparierte $KFeO_2$-Filme zeigen keine LEED-Beugungsmuster. STM-Bilder sind in Abb. 4.3.6 gezeigt. Die mesoskopische Oberflächenrauhigkeit beträgt etwa 50 Å auf einer Länge von 6000 Å (Abb. 4.3.6a). Terrassen sind einige hundert Å breit mit hexagonalen Stufenkanten entlang der $[\bar{1}01]$- und $[\bar{1}10]$-Richtungen des ursprünglich eingesetzten $Fe_3O_4(111)$-Films. Die Oberflächenmorphologie ist also noch von dem $Fe_3O_4(111)$-Film oder dem Ru(0001)-Substrat bestimmt. Der Film ist an einigen Stellen aufgebrochen und durch Gräben unterbrochen (Abb. 4.3.6b). Die Terrassen sind zu rauh, um genaue Stufenhöhen zu bestimmen.

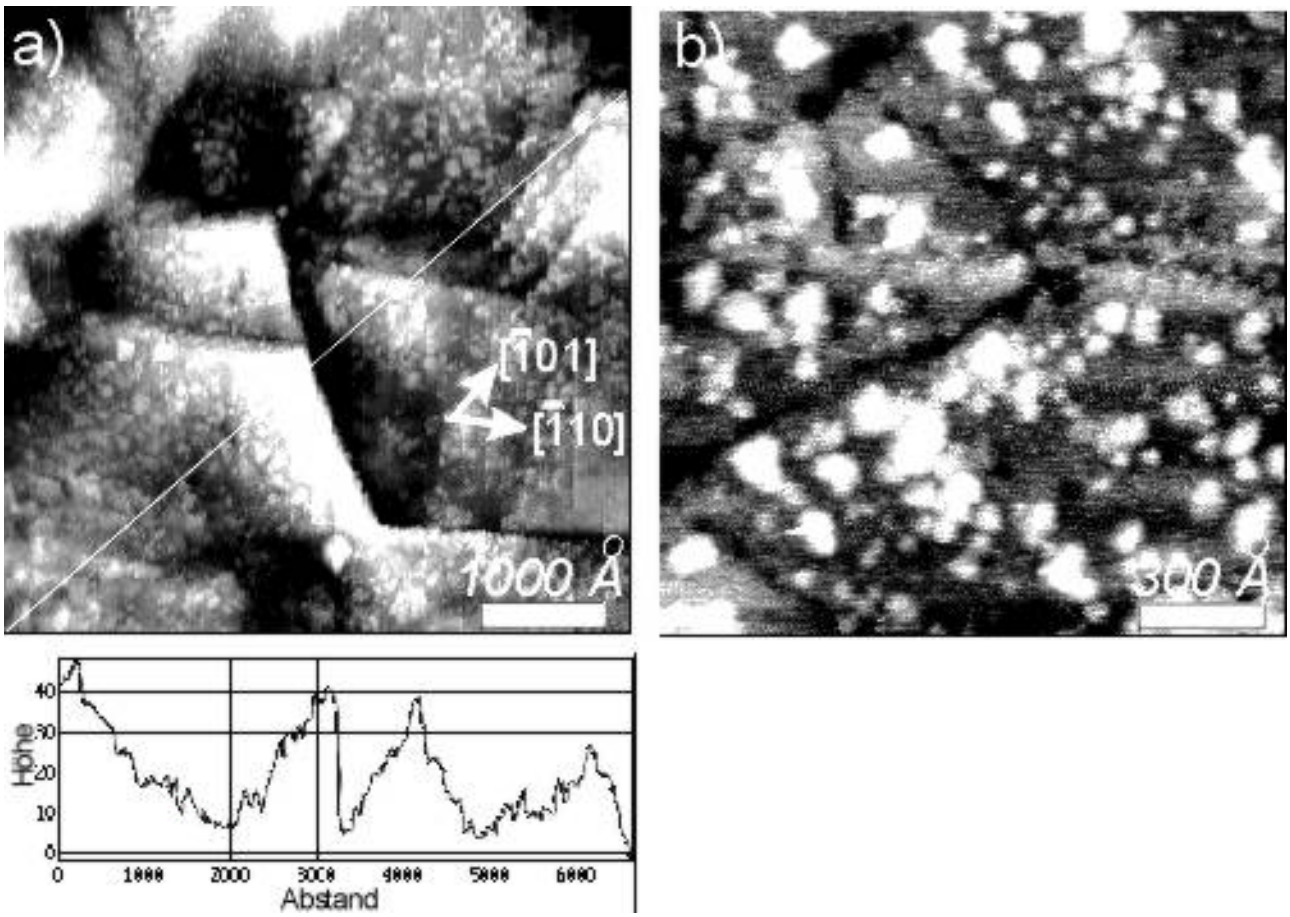


Abb. 4.3.6: (a) *5000x5000 Å^2 (I_t = 1.0nA, U_B = +1.2V) und* **(b)** *1500x1500 Å^2 (I_t = 1.0nA, U_B = +1.3V) STM-Bilder der $KFeO_2$-Phase, die nach Heizen einer auf $Fe_3O_4(111)$ abgeschiedenen, dicken Kaliumschicht auf 700 K in Vakuum erhalten wird. Die kristallografische Richtungen des ursprünglich eingesetzten $Fe_3O_4(111)$-Films sind angegeben.*

STM-Bilder eines $KFeO_2$-Films, der durch Oxidation in 10^{-6} mbar Sauerstoff bei 870 K (Regime IIc in Abb. 4.3.4) erhalten wurde, sind in Abb. 4.3.7 gezeigt. Die Morphologie hat sich verändert und neben 120°- oder 60°-Winkeln können auch rechte Winkel an Stufenkanten beobachtet werden.

Dieser Film zeigt ebenfalls keine scharfen Beugungsreflexe sondern nur einen erhöhten Untergrund im LEED Bild.

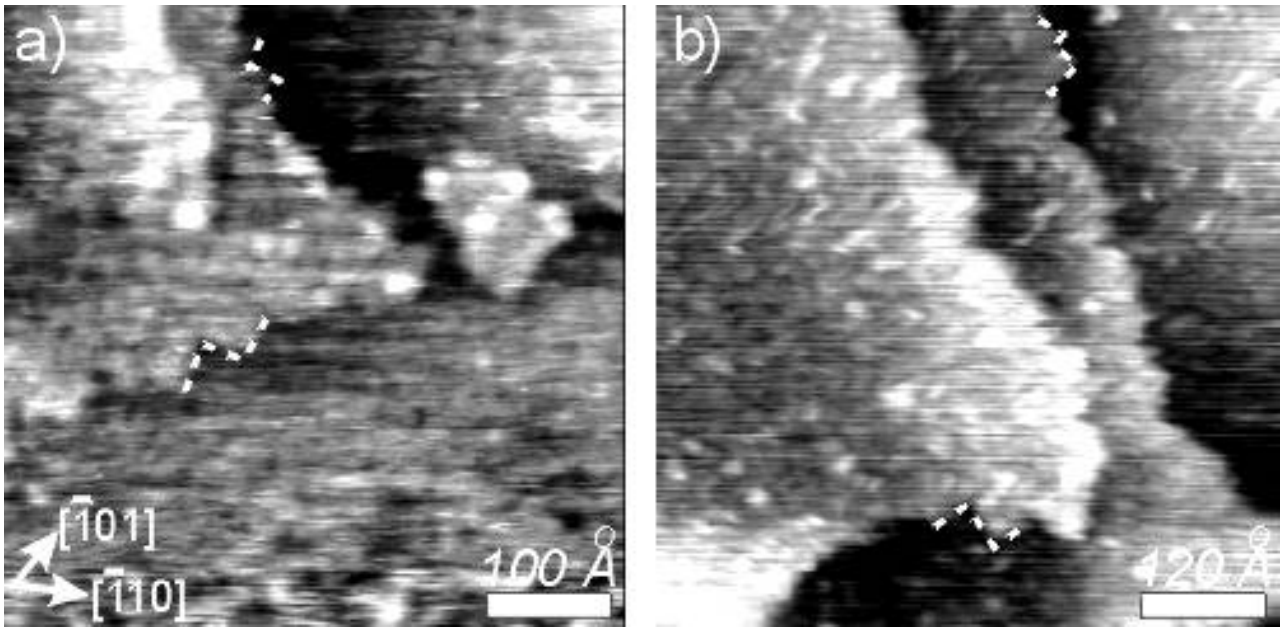


Abb. 4.3.7: (a) *500x500 Å^2 (I_t = 0.7nA, U_B = +2.7V) und* **(b)** *600x600 Å^2 (I_t = 0.7nA, U_B = +2.7V) STM-Bilder nachdem ein dicker, auf Fe_3O_4(111) abgeschiedener Kaliumfilm auf 870 K in 10^{-6} mbar Sauerstoffatmosphäre geheizt wurde. Die kristallografische Richtungen des ursprünglich eingesetzten Fe_3O_4(111)-Films sind angegeben. Dieser Film besitzt die gleichen K/O- und Fe/O-Auger-Intensitätsverhältnisse wie der Film aus Abb. 4.3.6.*

Die Kristallrichtungen von Stufenkanten sind also weitgehend am Substrat bzw. dem ursprünglich präparierten Fe_3O_4(111)-Film ausgerichtet, d.h. die Morphologie der $KFeO_2$-Phase wird weitgehend von dem ursprünglich eingesetzten Fe_3O_4(111)-Film bestimmt. Dies zeigt sich auch in Experimenten mit Fe_3O_4(111)-Inseln. Diese lassen sich in einem Stranski-Krastanov-Wachstum auf Ru(0001) mit ihrer charakteristischen dreieckigen oder hexagonalen Form präparieren (s. Kapitel 4.1). Durch Vergleich der Inselmorphologie vor und nach Promotion mit Kalium lassen sich möglicherweise Informationen über strukturelle Veränderungen erhalten. Nach Promotion mit Kalium und Heizen bei 700 K beobachtet man dreieckige oder hexagonale Inseln, die identisch zu unpromotierten Inseln sind (vgl. Abb. 4.3.8a,b). Es finden sich also auch hier keine morphologischen Veränderungen im Vergleich zum Fe_3O_4(111)-Film. Zwischen den Inseln, wo ursprünglich ein flacher, gut geordneter FeO(111)-Film bestand, hat sich die Morphologie jedoch verändert (Abb. 4.3.8c). Flache Terrassen sind nun teilweise von einem Film mit dendritischen Strukturen bedeckt. Stufenkanten sind ebenfalls mit dieser Phase dekoriert. Die dendritische Form zeigt, dass die hohe Dispersion des FeO(111)-Films verschwunden ist, und es hat sich eine gesinterte Phase mit einer ungünstigen epitaktischen Beziehung zum Substrat bebildet. Diese

Beobachtung stimmt sehr gut mit der Alkalimetall-induzierten Sinterung von FeO(111)-Filmen auf Pt(111) überein, die zeigen, dass ein FeO(111) Film nach Abscheidung von 4 ML Kaliumoxid bei 850 K zu Sintern beginnt [295].

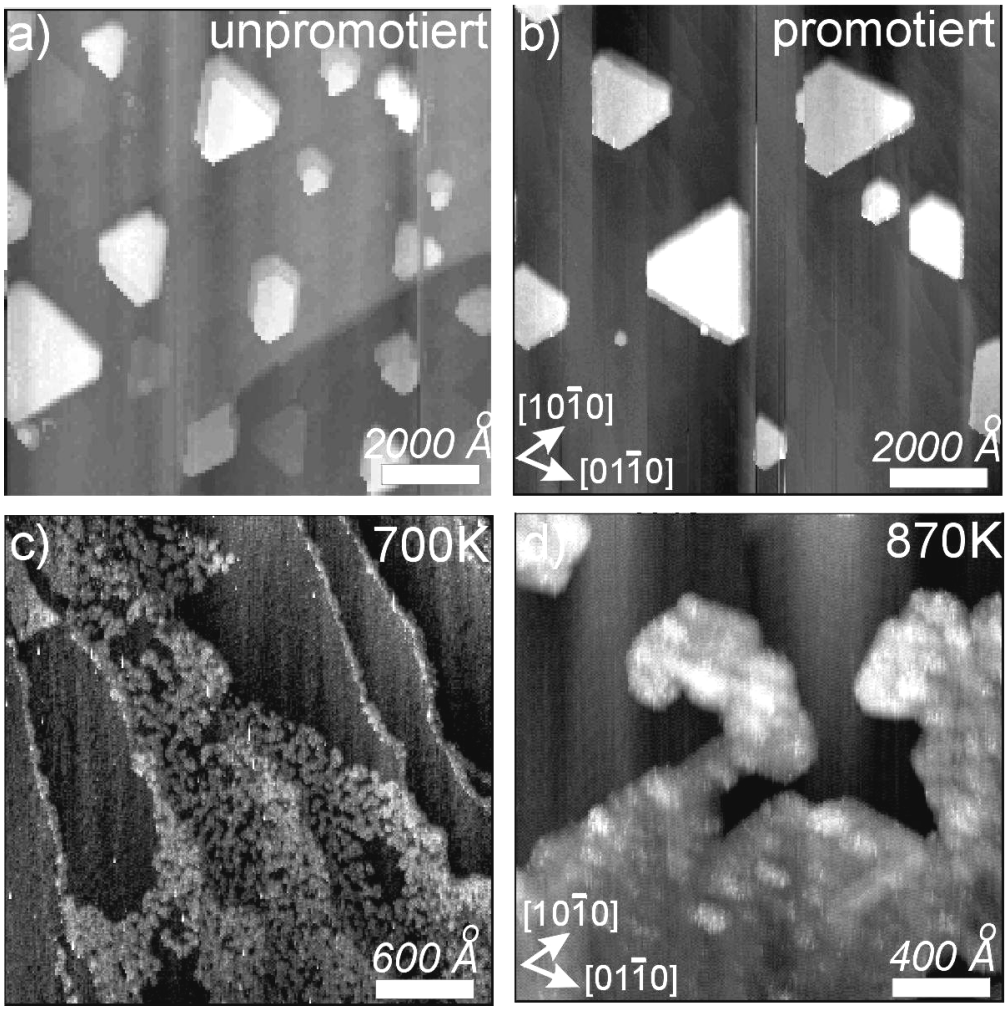


Abb. 4.3.8: (a) *1x1 µm^2 (I_t = 1.0nA, U_B = +0.1V) STM-Bild von unpromotierten Fe_3O_4(111)-Inseln auf Ru(0001).* **(b)** *1x1 µm^2 (I_t = 0.7nA, U_B = +1.5V) STM-Bild von Kalium-promotierten Fe_3O_4(111)-Inseln.* **(c)** *3000x3000 Å^2 (I_t = 0.7nA, U_B = +1.5V) STM-Bild der flachen Regionen zwischen Fe_3O_4(111)-Inseln nach Kaliumpromotion und Oxidation bei 700 K.* **(d)** *2000x2000 Å^2 (I_t = 0.8nA, U_B = +0.8V) STM-Bild der flachen Regionen zwischen Fe_3O_4(111)-Inseln nach Kaliumpromotion und Oxidation bei 870K. Die kristallografische Richtungen des Ru(0001)-Substrates sind angegeben.*

Heizen bei 870 K in 10^{-6} mbar O_2 beeinflusst die Morphologie der Inseln nicht, aber erneut zeigen sich Veränderungen zwischen den Inseln (Abb. 4.3.8d). Flache Terrassen sind nun von einem höher dispergierten Film bedeckt. Der Film ist 6-10 Å dick und besitzt Ähnlichkeiten mit der bedeckenden Phase, die in Abb. 4.3.9 im nächsten Abschnitt gezeigt wird und als $KFeO_2$ identifiziert werden kann. Stufenkanten sind in den meisten Fällen am Substrat ausgerichtet, aber es ist keine kristalline Ordnung sichtbar.

Generell zeigt sich, dass $KFeO_2$-Filme, die bei 870 K in Sauerstoff erhalten wurden, weniger stark korrugiert in den STM-Bildern erscheinen. Gleichzeitig benötigen diese Filme höhere Tunnelspannungen, was auf einen defektärmeren Film hindeutet. Die Defekte entsprechen aufgrund der Unterschiede in den Präparationsbedingungen vermutlich Sauerstofffehlstellen. Da die K/O- and Fe/O-Auger-Intensitätsverhältnisse nicht sehr stark von denen eines bei 700 K präparierten $KFeO_2$-Filmes abweichen, können die Unterschiede in der Oxidstöchiometrie nur sehr klein sein. Unter beiden Bedingungen bilden sich Filme mit rauhen Terrassen ohne langreichweitige Ordnung. Zum Teil konnten rechte Winkel an Stufenkanten beobachtet werden, was auf eine Raumgruppe mit rechten Winkel hinweisen könnte (z.B. orthorhombisches $KFeO_2$).

Dicke $K_xFe_{22}O_{34}$(0001)-Filme, die bei 970K auf Pt(111) erhalten wurden, sind bereits im Vorfeld dieser Arbeit strukturell charakterisiert worden [37,294] und auf ihre katalytische Aktivität untersucht worden [35] (vgl. Kapitel 4.3.1). Ganz analog lässt sich die gleiche Phase mit einer (2x2)-Überstruktur im LEED und seiner 12x12 $Å^2$ Einheitszelle im STM auf Ru(0001) präparieren und charakterisieren.

4.3.4 Ein komplexer Modellkatalysator bei 870K

Wie in Abschnitt 4.3.2 diskutiert, führt das Heizen eines $KFeO_2$-Films bei 870 K zu einer Verarmung an Kalium. Die XPS-Ergebnisse legen nahe, dass an der Oberfläche eine kaliumreichere $KFeO_2$-Phase bestehen bleibt, während das Festkörperinnere unter Bildung von $K_xFe_{22}O_{34}$(0001) verarmt. Abbildung 4.3.9 zeigt STM-Bilder dieser Phase (das Auger-Intensitätsverhältnis für diesen Film ist in Abb. 4.3.4 durch einen Pfeil gekennzeichnet). Die mesoskopische Rauhigkeit der Oberfläche beträgt 50 Å auf einer Länge von 5000 Å. Die Stufendichte ist sehr gering und Terrassen sind 500-2000 Å weit. Die meisten Stufenhöhen sind Mehrfache von ~5 Å. Die Terrassen weisen Vertiefungen mit Durchmessern von 100-400 Å mit hexagonal angeordneten Kanten auf. Diese beiden Höhen entsprechen zwei unterschiedlichen Phasen, die durch 2-5 Å hohe Stufen getrennt sind. In den Vertiefungen lassen sich hexagonal angeordnete atomare Strukturen mit einer 12x12 Å-Periodizität auflösen. Das LEED-Beugungsbild zeigt ebenfalls die 12x12 Å-Periodizität, und sowohl das LEED-Beugungsbild als auch STM bestätigen die Bildung der wohlbekannten $K_xFe_{22}O_{34}$(0001)-Phase [37,294] (vgl. Abb. 4.3.1). Diese Phase ist an ca. 15% der Oberfläche exponiert. Etwa 85% der Oberfläche zeigen einen polykristallinen oder amorphen Film, der der $KFeO_2$-Phase aus Abb. 4.3.6 und 4.3.7 ähnelt. Weiteres Heizen führt dazu, dass der bedeckende polykristalline Film vollständig verschwindet.

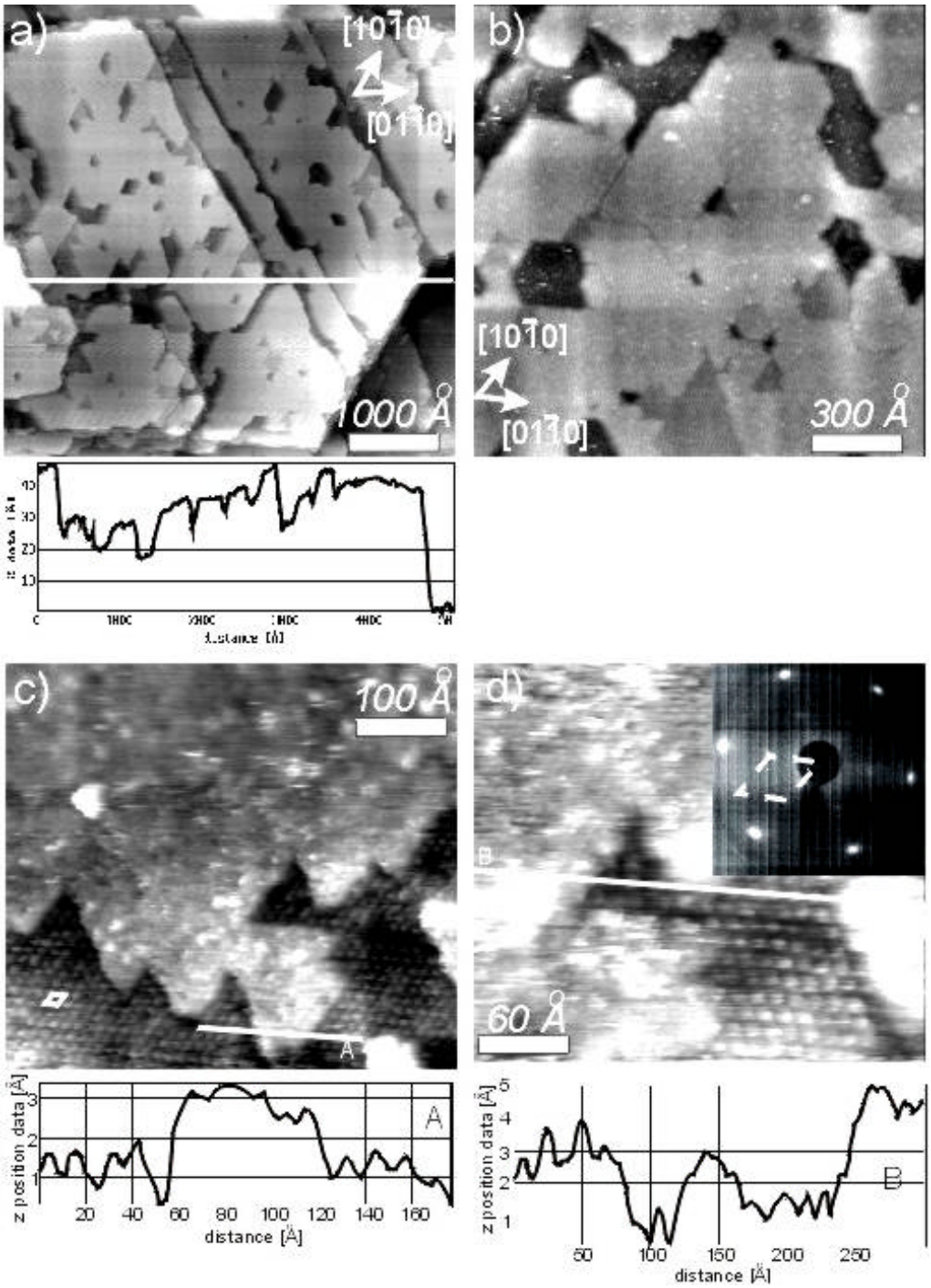


Abb. 4.3.9: (a) *5000x5000 Å^2 (I_t = 0.8nA, U_B = +1.2V) und* **(b)** *1500x1500 Å^2 (I_t = 0.8nA, U_B = +1.5V) STM-Bilder von auf Fe_3O_4(111) abgeschiedenem Kalium nach Heizen für ~35min. bei 870K. Die K/O- und Fe/O-Auger-Signalintensitäts-Verhältnisse sind in Abb. 4.3.4 durch einen Pfeil angegeben.* **(c)** *500x450 Å^2 (I_t = 0.2nA, U_B = +1.5V) und* **(d)** *300x265 Å^2 (I_t = 0.2nA, U_B = +1.5V) hochauflösende STM-Bilder mit Querschnitten. Die zweidimensionale 12x12 Å^2 Einheitszelle der $K_xFe_{22}O_{34}$(0001)-Phase ist eingezeichnet. Der Einsatz in (d) zeigt das schwache (2x2)-LEED-Beugungsbild (13 eV) der $K_xFe_{22}O_{34}$(0001)-Phase mit einer Gitterkonstante von ~12 Å.*

Die katalytische Dehydrierung von Ethylbenzol wird bei 870 K durchgeführt, bei dieser Temperatur beobachten wir eine Verarmung an Kalium, die schließlich zur Bildung einer einkristallinen

$K_xFe_{22}O_{34}$(0001)-Phase führt. Kurz bevor das konstante Auger-Signalintensitäts-Verhältnis dieser Phase erreicht wird, ist immer noch der größte Teil der Oberfläche von polykristallinem $KFeO_2$ bedeckt. Da das Auger-Verhältnis bereits sehr dicht bei dem Wert der reinen $K_xFe_{22}O_{34}$(0001)-Phase ist, können wir schließen, dass sich ein dünner $KFeO_2$-Film auf darunter liegendem $K_xFe_{22}O_{34}$(0001) gebildet hat, und keine dicken $KFeO_2$-Domänen vorliegen. Dies bestätigen die mit XPS ermittelten Ergebnisse, die zu dem Schluss kamen, dass die Verarmung an Kalium unter Beibehaltung einer kaliumreicheren Oberflächenphase vom Festkörperinneren ausgehend geschieht,. Beide Phasen sind an der Oberfläche exponiert. Damit konnten wir zum ersten Mal atomare Details der potentiell katalytisch aktiven Oberfläche von kaliumpromotierten Eisenoxiden präsentieren.

4.3.5 Zusammenfassung

Wir haben Stabilitätsbereiche für kaliumpromotierte Eisenoxidfilme bestimmt. Zwei ternäre Phasen sind stabil: Polykristallines oder amorphes $KFeO_2$ bildet sich bei 700 K und wandelt sich bei höherer Temperatur zu $K_xFe_{22}O_{34}$(0001) um. Die Phasenumwandlung hängt vom Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur ab und geschieht unter Kalium-Verarmung des Festkörperinneren. Bei Temperaturen, die die technische Dehydrierung von Ethylbenzol simulieren (870 K) wird ein $KFeO_2$–bedeckter $K_xFe_{22}O_{34}$(0001)-Film gebildet. Untersuchungen an technisch eingesetzten Katalysatorproben haben ergeben, dass der Dehydrierungskatalysator in seinem aktiven Zustand aus einer $KFeO_2$-Schale um einen $K_2Fe_{22}O_{34}$–Kern besteht [31]. Diese Ähnlichkeiten legen nahe, dass für dieses System die Druck- und Materiallücke überwunden wurde. Damit konnten erstmalig atomare Details der potentiell katalytisch aktiven Oberfläche von kaliumpromotierten Eisenoxiden präsentiert werden.

4.4. Die kontrollierte Einführung von Defekten: Gestufte und polykristalline Eisenoxidfilme

4.4.1 Heteroepitaktisches Wachstum von Eisenoxiden auf Pt(9 11 11)

Stufen- und Eckenatome sollten aufgrund ihrer erniedrigten Koordination eine erhöhte Reaktivität gegenüber Gasadsorption besitzen. Eine entsprechend stärkere Wechselwirkung von chemisorbierten Gasen wurde zunächst tatsächlich gemessen [296], aber erstaunlicherweise hat sich herausgestellt, dass die Adsorptionseigenschaften auf gestuften Metalloberflächen trotz der fehlenden Bindungspartner oft erstaunlich wenig von denen niedrig-indizierter Flächen abweichen [297,298]. Dies liegt an Relaxationen der gestuften Oberfläche, die zu erhöhten Elektronendichten an Stufenatomen führen und somit die Elektronendichte gleichmäßiger verteilen. Bei Oxiden ist die Elektronendichte stärker an den Atompositionen lokalisiert, aber der Einfluss von Stufen auf Gasadsorption und Reaktivität ist bislang relativ wenig untersucht worden.

Für die Katalyse an unpromotiertem α-Fe_2O_3(0001) wurde ein Defektmechanismus aufgestellt, der Defekte, insbesondere Stufen, als katalytisch aktive Zentren vorschlägt [35,36]. Um den Einfluss von Stufen auf die katalytische Aktivität zu untersuchen, haben wir erste Versuche unternommen, gezielt Stufendefekte in die Modellkatalysatorfilme einzufügen. Der hier gezeigte Ansatz benutzt einen gestuften Einkristall als Substrat. Als Substrat wurde ein Pt-Einkristall um 5.2° gegenüber der (111)-Ebene in $[\bar{2}11]$-Richtung angeschnitten, die resultierende durchschnittliche Stufenbreite beträgt 24.8 Å, wie schematisch in Abb. 4.4.1 gezeigt. Dies ergibt eine (9 11 11)-Orientierung in Miller-Indizes. Eine Koinzidenz der Terrassenbreiten ergibt sich für FeO(15 17 19) und Fe_3O_4(9 9 11), während die Übereinstimmung mit α-Fe_2O_3 weniger gut ist.

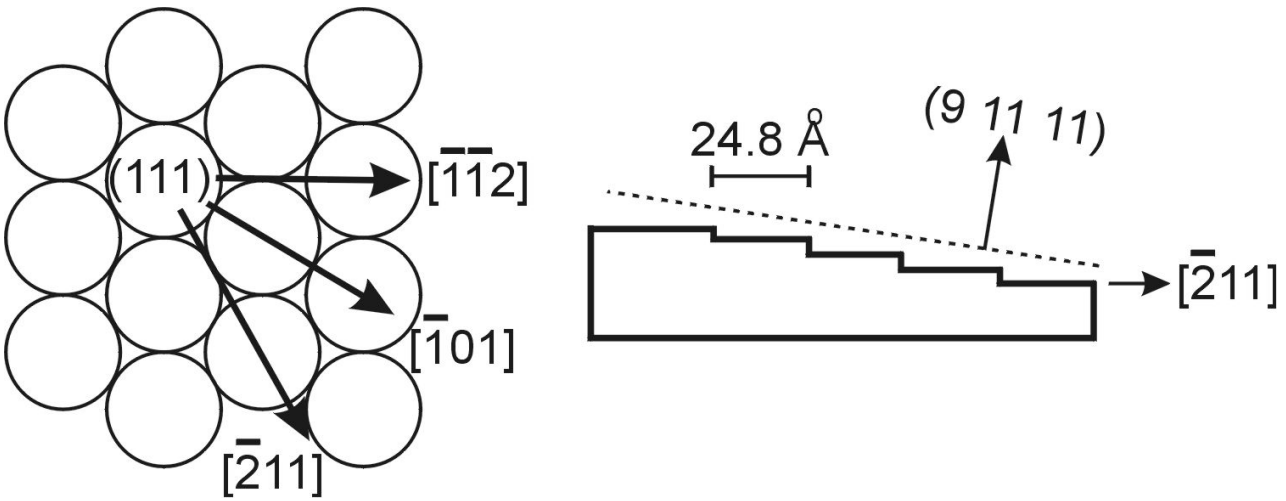


Abb. 4.4.1: *Schematische Zeichnung des gestuften Pt-Einkristalls. Der Kristall ist um ca. 5.2° entlang [$\bar{2}11$] gegen die (111) Ebene geschnitten, dies ergibt einen Miller-Index von (9 11 11).*

Abb. 4.4.2 zeigt das LEED-Beugungsbild und ein STM-Bild des sauberen Einkristalls. Aus dem LEED-Beugungsbild ergibt sich der Pt-Pt-Abstand der (111)-Terrassen. Zusätzlich zeigen sich aufgespaltene Reflexe, die einer Terrassenbreite von grob 30 Å entsprechen. Die Reflexe sind recht scharf, und es entstehen einheitliche, homogen breite (111)-Terrassen wie das STM-Bild zeigt (Abb. 4.4.2b). Die Terrassen sind regelmäßig angeordnet, und die durchschnittlichen Terrassenbreite entspricht dem zu erwartenden Wert von ~25 Å.

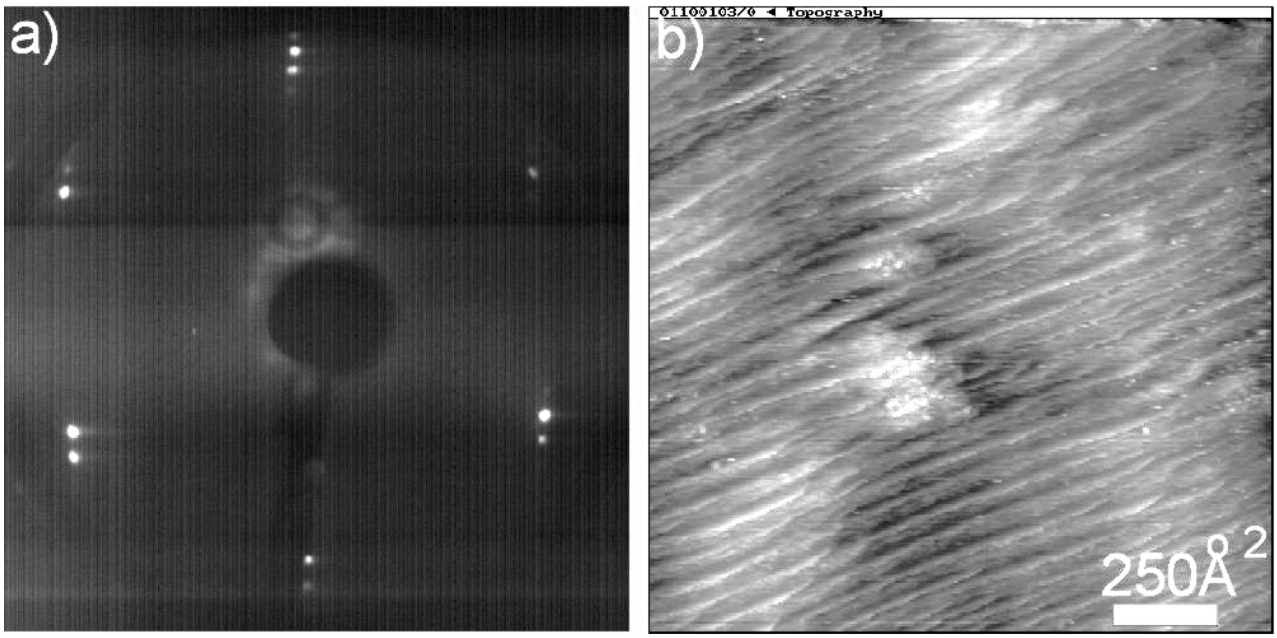


Abb. 4.4.2: (a) *LEED-Beugungsbild und* **(b)** *1500x1500 Å^2 STM-Bild (V_B = -0.1 V, I_t = 0.7 nA) eines sauberen Pt(9 11 11)-Einkristalls.*

Nach Abscheidung von ~0.2 ML Fe und anschließender Oxidation bei 870 K in 10^{-6} mbar O_2 erhält man ein LEED-Beugungsbild mit einem erhöhten Untergrund und schwachen Beugungsreflexen von FeO(111). Die Substratmorphologie zeigt ~25 Å breite Stufen mit einer erhöhten Dichte an Eckenatomen (*kinks*). Die glatten Stufenkanten des Substrates sind also durch den Oxidfilm verändert worden, dies deutet auf einen Austausch von Fe- und Pt-Atomen hin. An manchen Stellen sind Oxidpartikel zu erkennen, die sich an den Stufen des Substrates ausrichten (durch Pfeile in Abb. 4.4.3a markiert). Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass sich zunächst Keime an Stufenkanten anlagern, die dann zu kleinen Oxidpartikeln oxidiert werden.

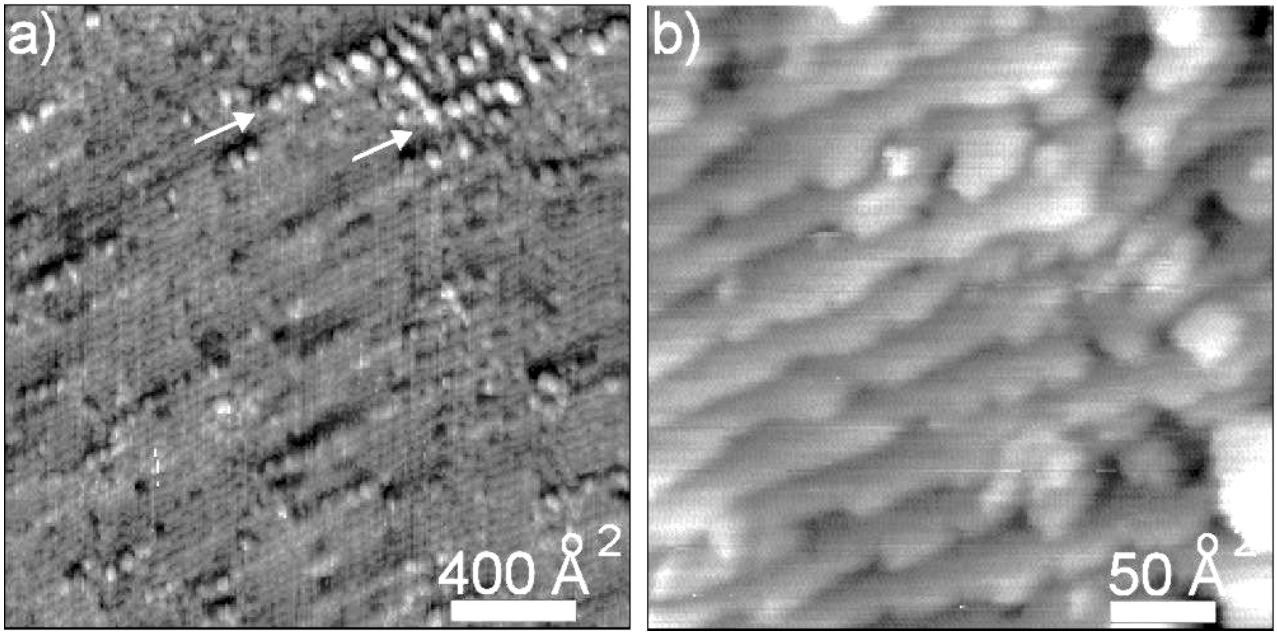


Abb. 4.4.3: *Nach Abscheidung kleiner Mengen Fe und anschließender Oxidation bilden sich zunächst ungeordnete Atomanhäufungen, die an Stufenkanten des Substrates ausgerichtet sind.* **(a)** *2000x2000 Å^2 STM-Bild (V_B = +0.3 V, I_t = 1.0 nA).* **(b)** *300x300 Å^2 STM-Bild (V_B = +0.8 V, I_t = 0.9 nA).*

Das weitere Wachstum von Eisenoxiden ist in Abb. 4.4.4 gezeigt. Dabei wurden in mehreren Zyklen kumulativ kleine Mengen Eisen aufgedampft und anschließend bei 870 K in 10^{-6} mbar O_2 oxidiert. Die Stufenmorphologie des Substrates verändert sich dabei in charakteristischer Weise: Mit zunehmender FeO-Bedeckung finden sich zunehmend breite Stufen (Abb. 4.4.4c,f,i). Man erhält ein LEED-Beugungsbild von FeO(111) auf Pt(111) inklusive des bekannten Satellitenmusters (Abb. 4.4.4d) [129,130]. Das LEED-Bild zeigt keine (oder nur eine sehr kleine) Aufspaltung der Substratreflexe. Dies deutet darauf hin, dass der wachsende FeO(111)-Film die Substratmorphologie verändert und auch das darunter liegende Substrat breitere Terrassen ausbildet. Es bilden sich deutlich flachere Filme, die durchschnittliche Terrassenbreite des ~1 ML-dicken FeO(111)-Films entspricht dem dreifachen der Terrassenbreite des sauberen Substrates (Abb. 4.4.4i). Die resultierende Aufspaltung der LEED-Beugungsreflexe von den ~75 Å breiten FeO(111)-Terrassen wäre kleiner als der Durchmesser der einzelnen Reflexe und ist daher nicht mit unserer LEED-Optik auflösbar. Weitere Zyklen aus Eisenabscheidung und Oxidation führen zum Wachstum von Fe_3O_4(111)-Inseln (Abb. 4.4.4k). Diese wachsen bevorzugt mit Kanten parallel zu den Stufen. Das LEED-Beugungsbild zeigt scharfe Reflexe von FeO(111) und Fe_3O_4(111). Es zeigt sich also, dass auf dem vicinalen Pt-Substrat ein Stranski-Krastanov Wachstum wie auf Pt(111) [240] erhalten wird.

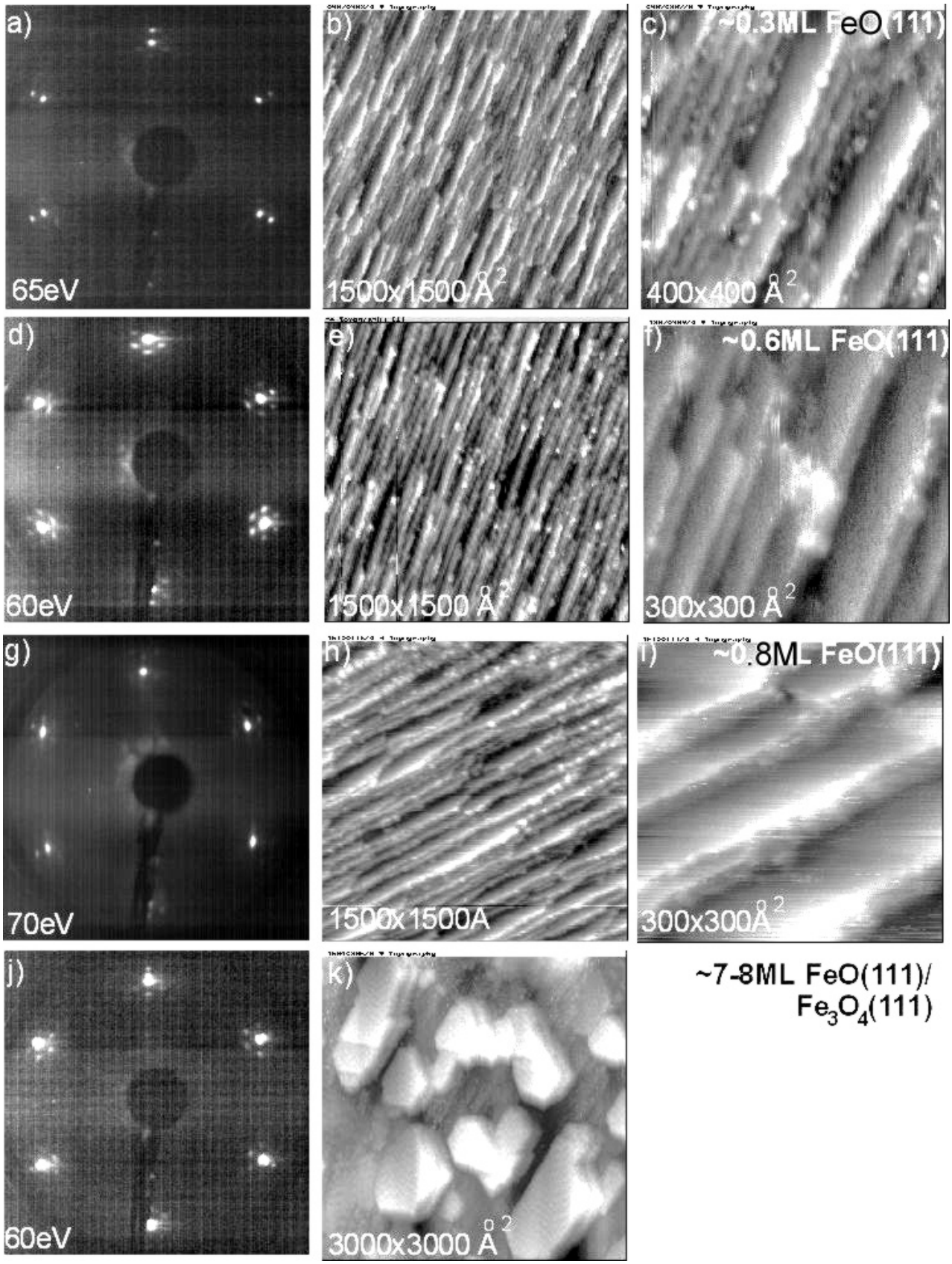


Abb. 4.4.4 (von oben nach unten): *LEED-Beugungsbilder und STM-Bilder des kumulativen Wachstums von Eisenoxidfilmen auf einem gestuften Pt(9 11 11)-Substrat.*

Das gezeigte Stranski-Krastanov Wachstum geschieht im thermodynamischen Gleichgewicht. Bei dem Wachstum der Eisenoxide auf Ru(0001) hat sich aber bereits gezeigt, dass kinetisch kontrolliertes Wachstum möglicherweise zu anderen Wachstumsformen führen kann (vgl. Kapitel 4.1). Daher haben wir größere Mengen Eisen in einem einzigen Abscheidungs- und Oxidationszyklus auf den Pt(9 11 11)-Kristall aufgedampft. Dies führt zu LEED-Bildern wie in Abb. 4.4.5 gezeigt. Es zeigen sich nun aufgespaltene Reflexe des Fe_3O_4(111)-Films (Abb. 4.4.5, Pfeile). Abb. 4.4.5b zeigt zur Oberflächennormale verkippte Fe_3O_4(111)-Kristallite, die sich durch unterschiedliche (00)-Reflexe auszeichnen (eine verkippte Einheitszelle ist in Abb. 4.4.5b markiert).

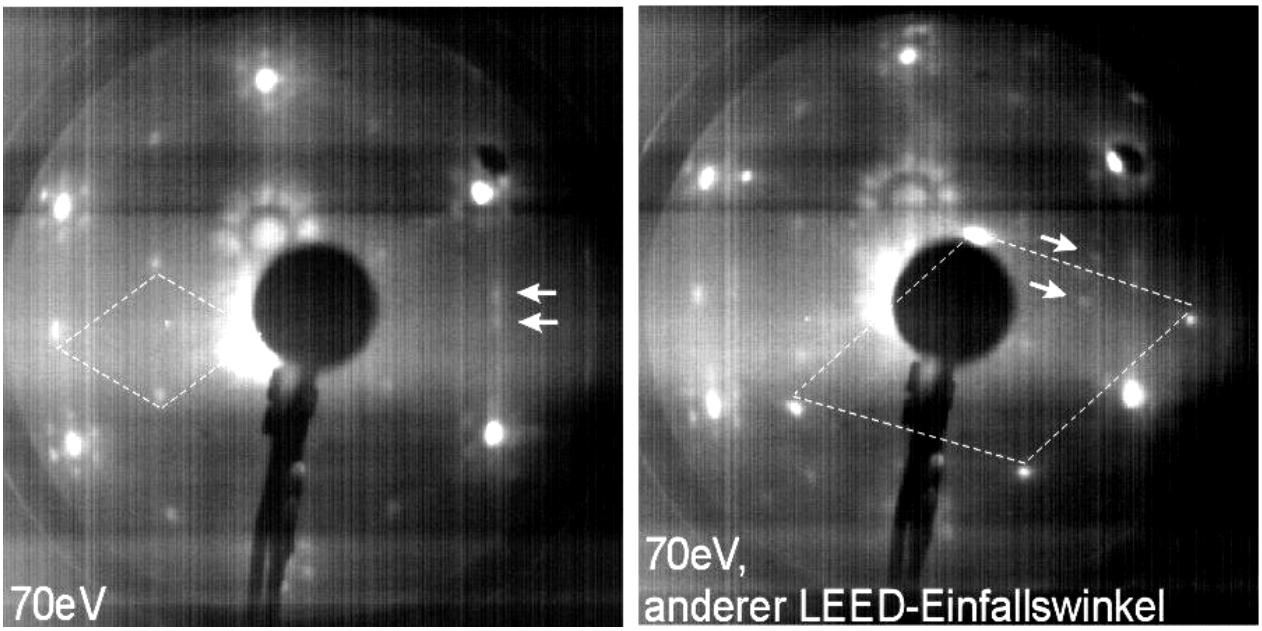


Abb. 4.4.5: *LEED-Beugungsbilder von dickeren Fe_3O_4(111)-Filmen, die in einem Schlag aufgedampft wurden.*

Ein STM-Bild eines dicken Fe_3O_4(111)-Films mit aufgespaltenen Reflexen zeigt eine Partikelmorphologie wie in Abb. 4.4.6. Die Stufenstruktur des Substrates ist kaum noch auszumachen, aber es ist auch kein glatter, geschlossener Film gebildet worden.

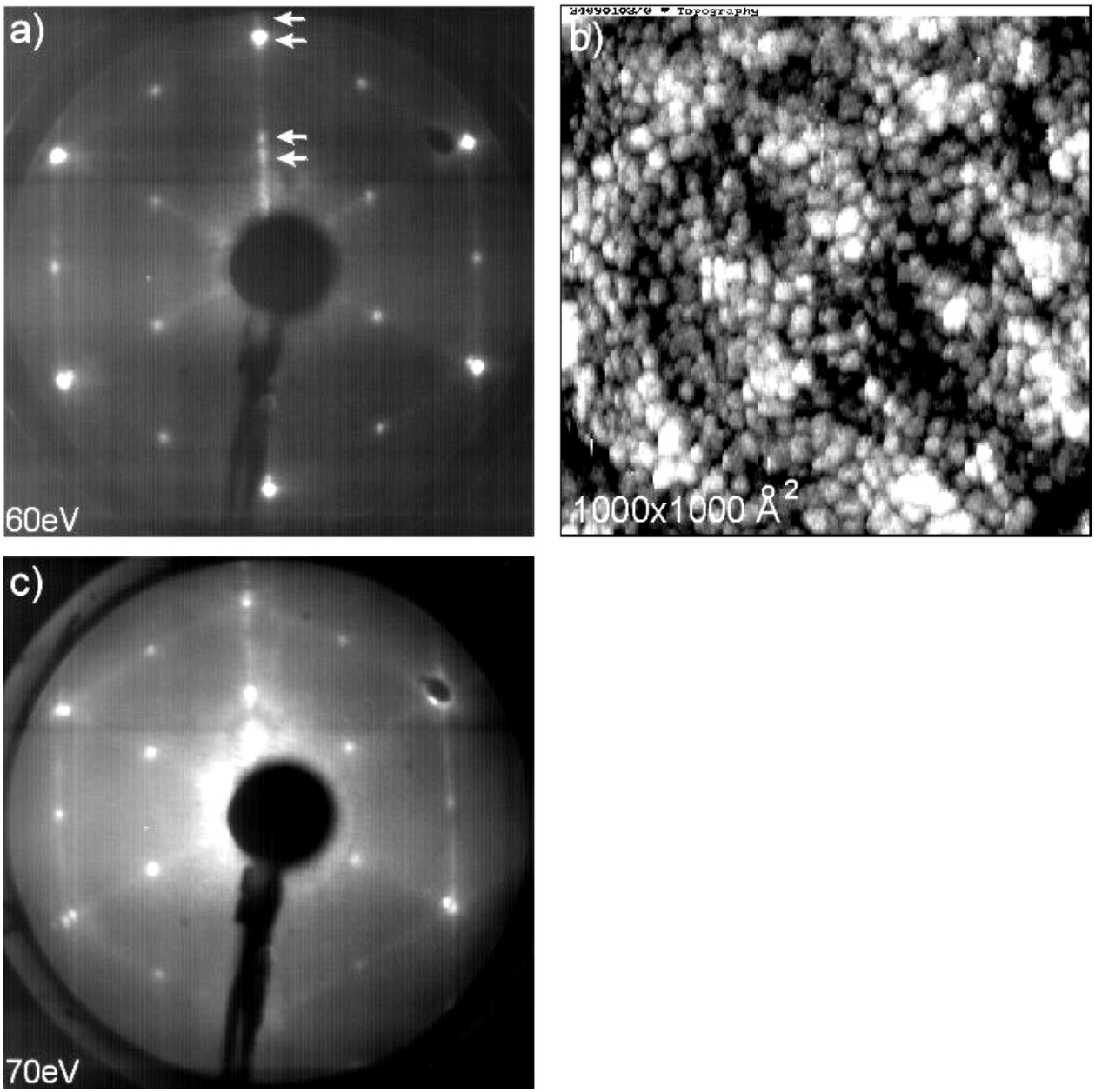


Abb. 4.4.6: (a,b) *LEED-Beugungsbilder und* **(c)** *1000x1000 Å² STM-Bild eines dickeren Fe_3O_4(111)-Films.*

Es erweist sich also für FeO(111)- und Fe_3O_4(111)-Filme als äußerst schwierig, Stufendefekte einzuführen. Es ist bekannt, dass Adsorbate zu einer Veränderung der Morphologie von Vicinalflächen führen [83,88]. So verdoppeln Pt(9 9 7) und Pt(10 10 9)-Oberfläche in Sauerstoffatmosphäre die durchschnittliche Stufenhöhe und Terrassenbreite [84,89,90]. Die Adsorption von Sauerstoff verändert die Oberflächenenergie der Terrassen und/oder die Stufen- und Kantenenergien derartig, dass die neue Morphologie stabiler wird (vgl. Kapitel 2.4). In unserem Fall führt der wachsende FeO(111)-Film zu einer Verdreifachung der Terrassenbreite und Stufenhöhe. Da bei Submonolagen-Bedeckungen auf unbedeckten Bereichen monoatomare Stufen und ~25 Å breite Terrassen beibehalten werden, beruht die Veränderung der Morphologie in unserem Fall nicht auf der Adsorption von Sauerstoff an Stufen während des Oxidationsprozesses.

Vielmehr verändert der Eisenoxidfilm selbst die Oberflächen-, Stufen- und/oder Kantenenergie des Substrates. FeO(111)-Filme mit einer Dicke von 3 Monolagen können auf (111)-Terrassen eines Pt-Substrates nicht erhalten werden [240,261]. Es haben sich also nicht FeO(111)-Filme mit einer Dicke von 3, 2 und 1 Monolage gebildet, die die unveränderte Substratmorphologie ausgleichen, wie auch das Fehlen einer entsprechenden Aufspaltung der Substrat-Reflexe im LEED-Beugungsbild zeigt. Der wachsende FeO(111)-Film hat die Substratmorphologie verändert, und die Dreifachstufen spiegeln die Substratmorphologie wieder, auf der sich ein homogen dicker Monolagen-FeO(111)-Film befindet. Eine Veränderung des Pt-Substrats durch den wachsenden Oxidfilms wurde auch auf ungestuften Pt(111) bei 1000 K beobachtet [240]. Wie schon in Kapitel 4.1 diskutiert, zeigen FeO(111)-Filme aufgrund ihrer niedrigen Oberflächenenergie eine hohe Tendenz zu lagenweisem Wachstum von außerordentlich flachen Filmen. Die Oberflächenenergien von Metall-Vicinalflächen und niedrig indizierten Flächen weichen nur gering voneinander ab ($\gamma_{s,vic}(Me) \geq \gamma_{s,basal}(Me)$), bei Oxidoberflächen ist die Oberflächenenergie der Vicinalflächen in der Regel aber deutlich größer ($\gamma_{s,vic}(Ox) >> \gamma_{s,basal}(Ox)$) [115]. Zusätzlich muss die Energie zur Bildung der Dreifachstufen (oder Nanofacetten) berücksichtigt werden. Wir wissen nicht, welche Orientierung die Dreifachstufen aufweisen, möglich ist aber, dass es sich um (100)-Nanofacetten handelt, diese wären autokompensiert (vgl. Kapitel 2.5) und sollten daher besonders stabil sein. Somit minimiert das System die Gesamtenergie, indem bevorzugt ausgedehnte FeO(111)-Terrassen gebildet werden, das Pt-Substrat kann sich aufgrund der geringen Unterschiede der Oberflächenenergie entsprechend anpassen. Für gestufte α-Al_2O_3(0001) wurden attraktive und repulsive Wechselwirkungen zwischen den Stufen angenommen, die zu einer einheitlichen Terrassenbreite von 100 nm führen, bei der sich beide Beiträge gerade ausgleichen [300]. Möglicherweise führen ähnliche Wechselwirkungen bei den FeO(111)-Filmen zu einer günstigen Terrassenbreite von ~75 Å. Auch bei gestuften MgO(100)-Oberflächen hat sich eine bevorzugte Bildung von Doppel- und Dreifachstufen gezeigt [301].

Für die Keimbildungswahrscheinlichkeit von Fe_3O_4(111)-Inseln auf Ru(0001) konnte ein eindeutiger Einfluss von Stufen gefunden werden (vgl. Kapitel 4.1). Auf Pt(111) konnte kein derartiger Einfluss festgestellt werden [240]. Die bevorzugte Ausrichtung von Fe_3O_4(111)-Inseln an den Stufen des Pt(9 11 11)-Kristalls zeigt zumindest eine Vorzugsausrichtung an Stufen.

Aufgrund der bereits diskutierten Unterschiede in den Oberflächenenergien ist die Einführung von Stufendefekten in Oxide unter thermodynamisch kontrollierten Bedingungen schwierig. Ähnlich instabil sind beispielsweise auch Oxid-Vicinalflächen, die sich von der polaren ZnO(0001) bzw. $(000\bar{1})$-Oberfläche ableiten, und die eine hohe Unordnung und Tendenz zur Facettierung besitzen

[299]. Für Oxide mit relativ hohen Oberflächenenergien ist die Einführung von Stufen (entsprechend einer vergrößerten Oberfläche) möglicherweise günstiger.

Trotz der Tendenz, die Stufendichte zu reduzieren, weisen die gezeigten FeO(111)-Filme immer noch eine deutlich höhere Stufendichte auf als FeO(111)-Filme auf Pt(111). Auch die gestuften, verkippten Kristalle aus Abb. 4.4.5 und die Fe_3O_4(111)-Nanopartikel repräsentieren möglicherweise interessante Defekt-Modellstrukturen für katalytische Untersuchungen. Der nächste Schritt besteht nun in der Umwandlung der erhaltenen Filme zu α-Fe_2O_3. Hierfür besteht keine günstige Koinzidenzbeziehung der Gitterkonstanten des Oxids und des Substrats über die Terrassenbreite, daher scheint die Einführung von Stufendefekten in α-Fe_2O_3 vielversprechend. Durch ausgedehntes Heizen bei hohen Temperaturen (1000-1500 K) konnten zunehmend regelmäßig angeordnete Stufen in einen α-Al_2O_3(0001)-Einkristall eingeführt werden [116]. Bench et al. haben das Wachstum von verschiedenen Oxiden auf einen leicht fehlorientierten (<0.5° entlang $[11\bar{2}0]$) α-Al_2O_3(0001)-Einkristall mit einer regelmäßigen Stufenstruktur untersucht [302]. Da bekannt ist, dass derartige Korundstrukturen unterschiedlich terminiert sein können (vgl. Kapitel 4.2) [189,303], ist eine interessante Frage, ob ein vicinaler α-Fe_2O_3-Film möglicherweise zu geordneten Terrassenfolgen aus unterschiedlich terminierten Bereichen führen kann. Systematische Untersuchungen in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks sollten hier zu interessanten Einsichten in die Oberflächenterminierung derartiger Filme führen.

4.4.2 Polykristalline Eisenoxidfilme

Unter kinetisch kontrollierten Wachstumsbedingungen wie hohen Depositionsraten oder tiefen Temperaturen bilden sich nicht die thermodynamisch kontrollierten Wachstumsformen aus, und es ist möglich, komplexere Kristallmorphologien zu präparieren (vgl. Kapitel 2.4) [77]. In einem Versuch, die Komplexität der Eisenoxidfilme zu erhöhen, haben wir eine große Menge Eisen mit einer hohen Aufdampfrate (~50 ML/min) über eine Stunde aufgedampft und bei 930 K für 20 Minuten in 4×10^{-5} mbar Sauerstoff oxidiert. Nach einem kurzen Heizen auf 1300 K in Vakuum erhielten wir die in Abb. 4.4.7 gezeigten polykristallinen Fe_3O_4(111)-Kristalle.

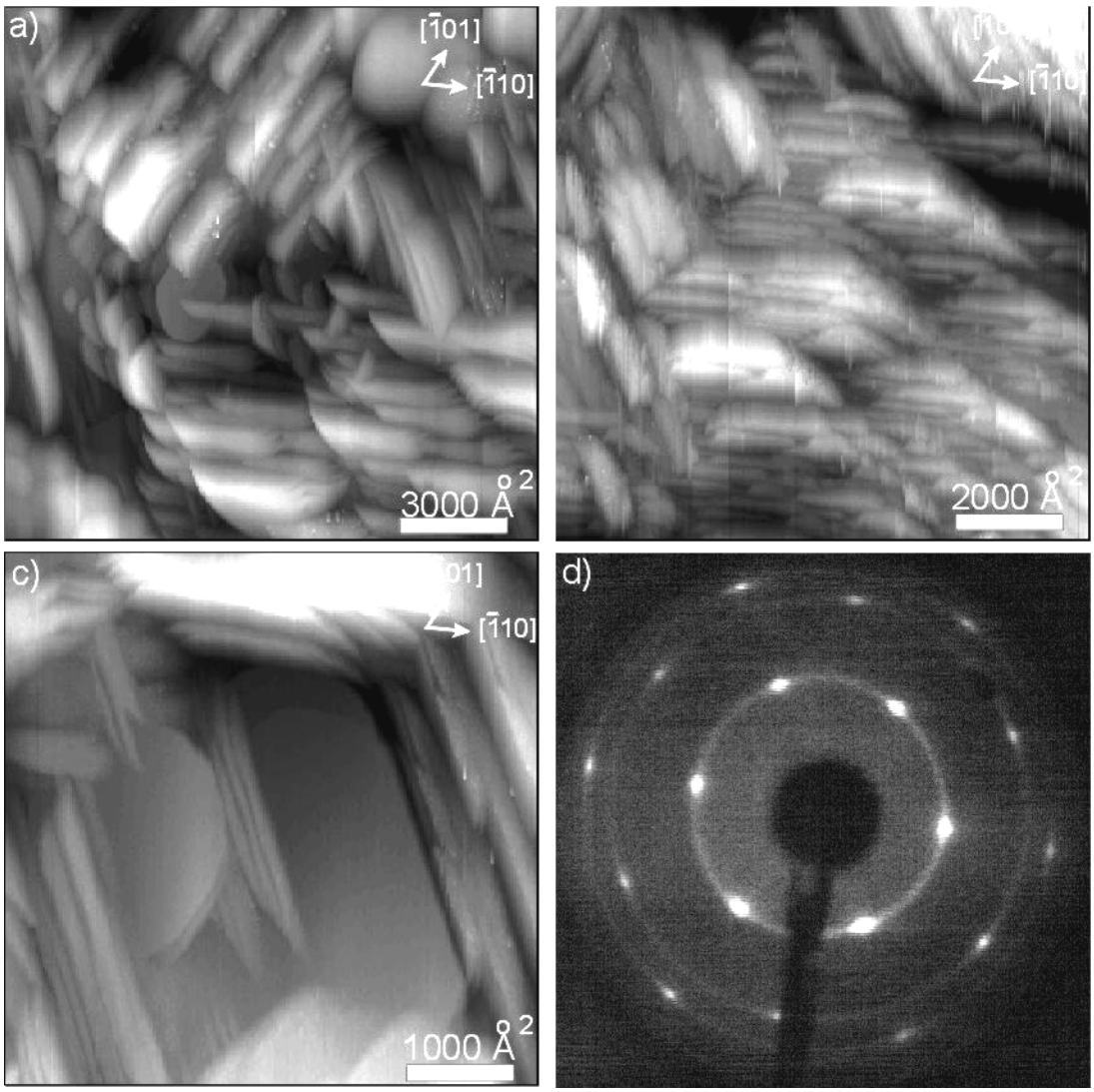


Abb. 4.4.7: *Polykristalline Fe_3O_4(111)-Filme auf Ru(0001).* **(a)** *1.5x1.5 µm^2 STM-Bild (V_B = +1.3 V, I_t = 1.0 nA);* **(b)** *1.0x1.0 µm^2 STM-Bild (V_B = +1.3 V, I_t = 1.0 nA);* **(c)** *5000x5000 Å^2 STM-Bild (V_B = +1.3 V, I_t = 1.0 nA);* **(b)** *LEED-Beugungsbild (60 eV).*

Der Film ist sehr dick und zeigt sich bereits mit dem bloßen Auge durch eine intensive rotbraune Farbe. Die einzelnen Kristalle haben eine hexagonale Kristallform mit einem Durchmesser von 1000-4000 Å. Sie sind durch stark gestufte Facetten und eine flache, über mehrere 1000 Å ausgedehnte (111)-Fläche terminiert. Die einzelnen Kristalle sind gegeneinander verdreht und z.T. verkippt gegen die Oberflächennormale. Dabei ist die azimutale Verdrehung vorzugsweise an den Atomreihen des Substrates ausgerichtet.

LEED und atomar aufgelöste STM-Bilder auf den ausgedehnten Terrassen zeigen die wohlbekannte 6x6 Å Periodizität von (111)-terminierten Fe_3O_4(111)-Filmen (Abb. 4.4.7d, 4.4.8a) [258]. Zusätzlich sind in dem LEED-Beugungsbild Beugungsringe zu sehen ähnlich wie sie bei pulverisierten Debye-Scherrer-Aufnahmen in der Röntgenbeugung auftreten. Dies zeigt die azimutale Verdrehung der einzelnen Kristalle. Gleichzeitig zeigt das LEED-Bild, dass alle Kristalle

mit der (111)-Ebene senkrecht zum Substrat terminiert sind. Die Kristalle sind bevorzugt an den kristallografischen Richtungen des Substrat ausgerichtet, wie sich an den sechs scharfen Beugungsreflexen in jedem Ring erkennen lässt. Die verkippten Kristalle, die in Abb. 4.4.7 gezeigt sind, zeigen regelmäßig angeordnete Stufenstrukturen von ~20-30 Å breiten (111)-Terrassen (Abb. 4.4.8b). Die Ausrichtung der Stufenkanten ist wieder azimutal verdreht wie es die großflächigere Morphologie bereits wiedergespiegelt hat.

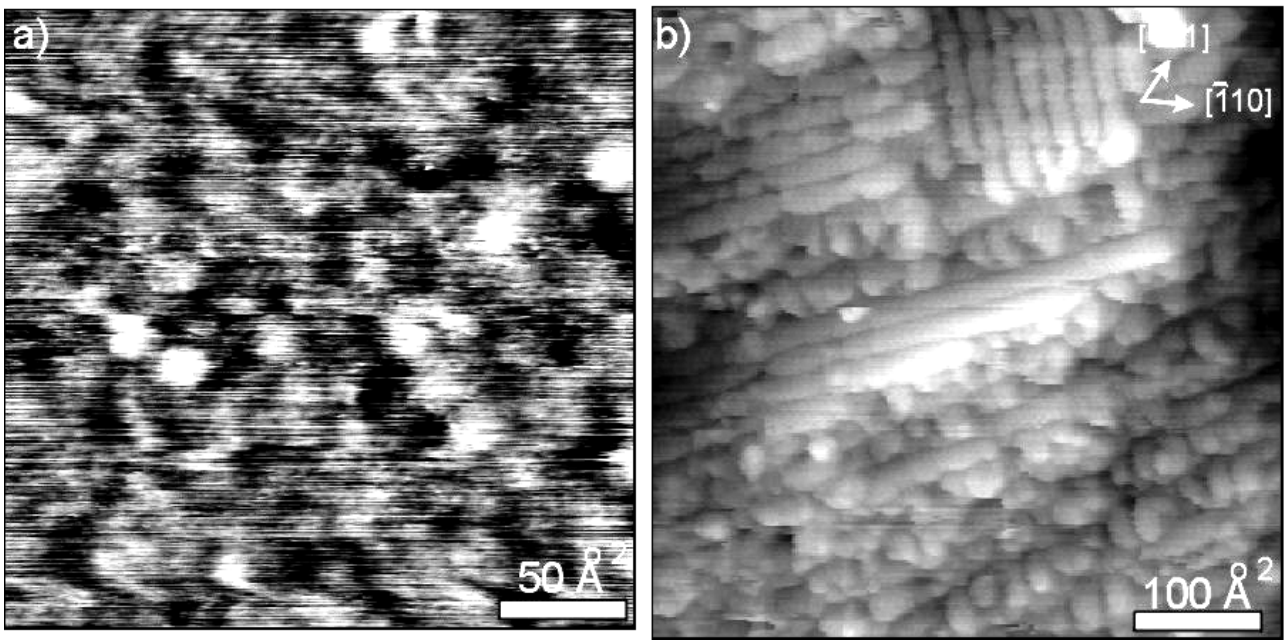


Abb. 4.4.8: (a) *250x250 Å² STM-Bild (V_B = +1.3 V, I_t = 1.0 nA) der ausgedehnten Fe_3O_4(111)-Terrassen mit einer Periodizität von 6x6 Å.* **(b)** *500x500 Å² STM-Bild (V_B = +1.3 V, I_t = 1.0 nA) der facettierten Fe_3O_4(111)-Bereiche.*

Bei Oxidationen unter kinetischen Bedingungen verhindern Diffusionsbarrieren oder langsame Diffusionsraten die Ausbildung der thermodynamischen Gleichgewichtsphase oder –morphologie. Dies kann durch drei Parameter realisiert werden: Hohe Aufdampfrate, niedrige Substrattemperatur oder hoher Sauerstoffpartialdruck. In unseren Experimenten wird zunächst Eisen aufgedampft und anschließend oxidiert. Da nicht in Sauerstoff aufgedampft wird, gibt es keine Oxid-Aufdampfrate, die Gleichgewichtseinstellung des wachsenden Oxidfilms wird daher durch die Fe-Aufdampfrate bzw. -menge und die Dauer der anschließenden Oxidation bestimmt. Der Sauerstoffpartialdruck führt in dem abgeschiedenen Eisen zu einem Gradienten von der Oberfläche zur Fe/Ru(0001)-Grenzfläche. Die Oberfläche der abgeschiedenen Eisenpartikel ist also Angriffspunkt für die Oxidation.

Da die Eisenoxidfilme durch Abscheidung und einer anschließenden Oxidation erhalten werden, seien ein paar Worte zur Theorie der Metall-Oxidation und dessen Einfluss auf die Morphologie des

oxidierten Films angefügt. Es können zwei Fälle unterschieden werden, die Oxidation bei hohen Temperaturen (Theorie von Wagner, Triebkraft: Ionendiffusion aufgrund des chemischen Potential des Sauerstoffs) und bei niedrigen Temperaturen (Theorie von Cabrera-Mott, Triebkraft: ein elektrisches Feld) [304].

Nach der Theorie von Wagner [305,306] gehorcht die Hochtemperatur-Oxidation von Metallen einer parabolischen Wachstumsgleichung: $x^2 = k_p t$ (mit x: Dicke des wachsenden Oxidfilms, k_p: parabolische Geschwindigkeitskonstante). Oxidation von dicken Filmen bei hohen Temperaturen kann dabei häufig zu polykristallinene Filmen führen. Das Wachstum des Oxidfilmes auf dem Metall geschieht hier aufgrund eines Gradienten des chemischen Potentials von Sauerstoff durch den Film, der mit wachsender Filmdicke proportional kleiner wird. Das Wachstum kann durch wandernde Metallkationen von der Oxid-Metallgrenzfläche nach aussen oder durch Sauerstoffanionen-Diffusion von der Oxid-Gas-Grenzfläche zur Oxid-Metall-Grenzfläche geschehen (Abb. 4.4.9a). Da in der Theorie von Wagner keine elektrischen Netto-Ströme durch den Film auftreten, müssen gleichzeitig Elektronen oder „Löcher“ wandern. Weiterhin wird angenommen, dass der Film lokal stets im chemischen Gleichgewicht ist, und keine elektrischen Felder auftreten. Die einzige Triebkraft ist das chemsiche Potential des Sauerstoffs.

In der Cabrera-Mott-Theorie für Oxidation bei niedrigen Temperaturen [307,308] wird angenommen, dass adsorbierter Sauerstoff elektronische Zustände an der Oxid-Sauerstoff-Grenzfläche erzeugt, die Elektronen einfangen können, welche sich frei durch den Oxidfilm bewegen können (z.B. aufgrund von Tunneln, oder eine ausreichende Leitfähigkeit, die beispielsweise durch Verunreinigungen erzeugt wird, o.ä.) (Abb. 4.4.9b). Bei niedrigen Temperaturen ist die Triebkraft zur Bildung eines Oxidfilmes ein elektrisches Feld aufgrund der Potentialdifferenz zwischen dem adsorbierten Sauerstoff und dem Metall. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist der Einbau eines Metallkations auf einen interstitiellen Platz des Oxids. Dies geschieht am leichtesten von Stufen- oder Eckenplätzen des Metalls (Abb. 4.4.9c). Dementsprechend haben Stufen (bzw. die Rauhigkeit des abgeschiedenen Metalls) bei kinetischen Wachstumsbedingungen (niedrige Oxidations-Temperaturen) einen großen Einfluss auf den wachsenden Oxidfilm, und je weniger gut geordnet das abgeschiedene Metall ist, umso schneller geht die Oxidation, so dass sich auch bei niedrigen Temperaturen homogene, aber möglicherweise polykristalline Filme erhalten lassen.

Ähnlich betrachtet die allgemeinere Fromhold-Cook Theorie einen wachsenden Oxidfilm an der Oxid-Sauerstoff-Grenzfläche. Dies benötigt den Transport von Metallionen und Elektronen durch den Oxid-Film, die Ströme sind gekoppelt, und es treten keine elektrischen Netto-Ströme über den Film auf. Für das Wachstum von dünnen Eisenoxidfilmen auf einem Fe(100)-Einkristall wurde nun

gezeigt, dass das Filmwachstum in Übereinstimmung mit der Fromhold-Cook Theorie geschieht [309,310]. Unterhalb von 150°C ist die Metallionen-Diffusion geschwindigkeitsbestimmend, oberhalb von 150°C bestimmt die thermionische Emission von Elektronen die Oxidationsgeschwindigkeit.

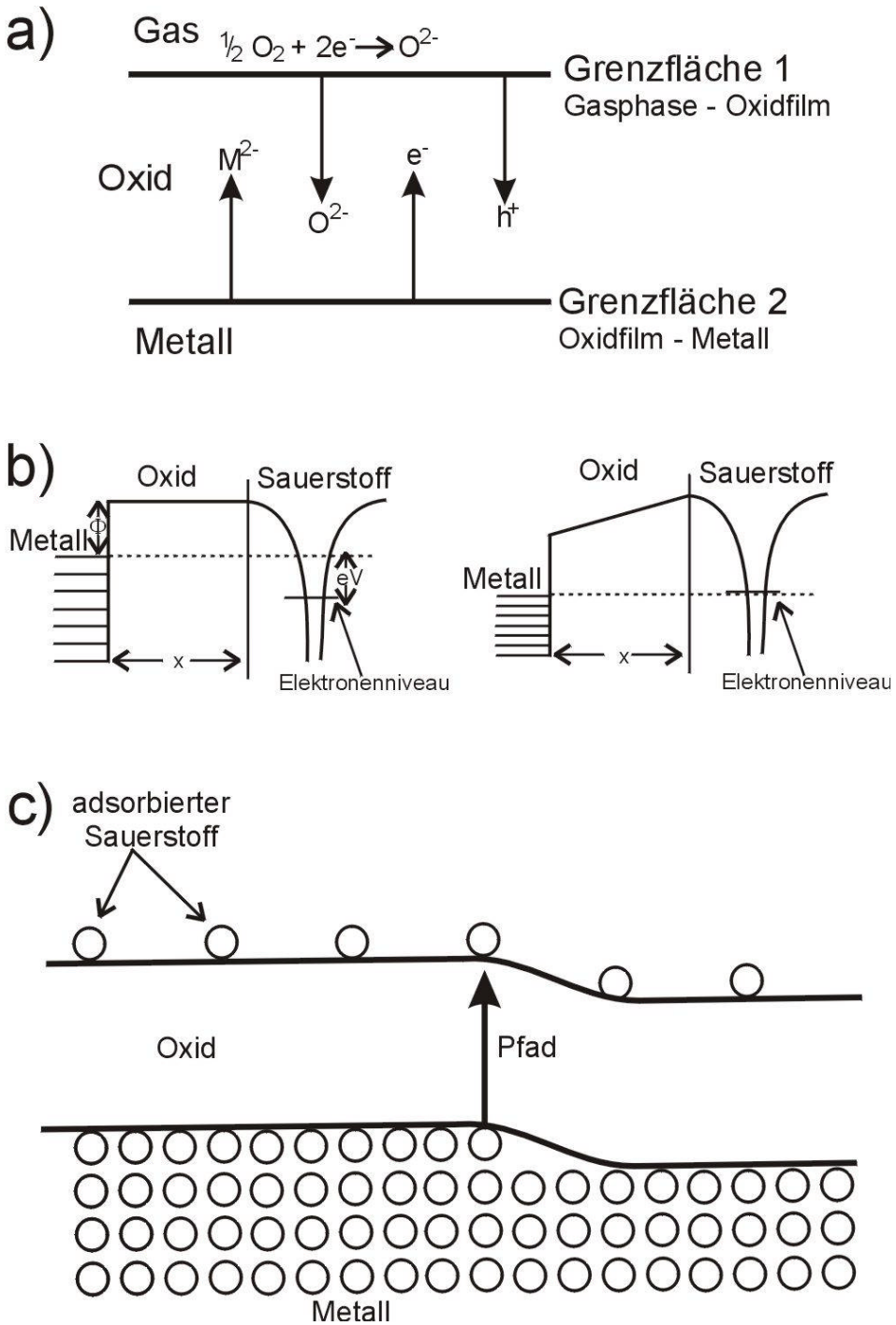


Abb. 4.4.9: (a) *Transport von Ionen, Elektronen und Löchern in dem Gradienten der Sauerstoffaktivität und eines elektrischen Potentials durch einen wachsenden Oxidfilm.* **(b)** *Elektronische Energieniveaus in einem Metall, einem Oxidfilm und adsorbiertem Sauerstoff: Bevor Elektronen durch den Oxidfilm gelangt sind (links) und nachdem ein Gleichgewichtszustand erreicht wurde (rechts).* **(c)** *Cabrera-Mott Mechanismus, durch den Kationen von einer Stufe der Metalloberfläche durch den Oxidfilm gelangen. (aus: [304])*

Die polykristalline Morphologie der von uns präparierten Eisenoxidfilme liegt in der großen Menge des abgeschiedenen Eisens mit einer hohen Defektdichte begründet. Viele Stufen- oder Eckenatome sind günstig nach der Cabrera-Mott Theorie (Abb. 4.4.9c). Grundsätzlich gibt die epitaktische Orientierung der Grenzfläche die Vorzugsorientierung der Kristalle an, so dass größtenteils flache (111)-Kristalle gebildet werden. Die stark exotherme Oxidation des Metalls stellt viel Energie für Diffusionsprozesse in dem Oxid zur Verfügung, die zu der einheitlichen Phasenzusammensetzung führen. Die Rauhigkeit des abgeschiedenen Metalls und Diffusionsbarrieren an der Substratgrenzfläche bedingen möglicherweise die polykristalline statt einkristalline Morphologie trotz des einkristallinen Substrats. Die Umwandlung zu dem bei niedrigen Temperaturen und hohen Sauerstoffpartialdrücken deutlich stabileren α-Fe_2O_3 [55] ist bei niedrigen Temperaturen kinetisch gehemmt. Es hat sich gezeigt, dass für die Präparation von Hämatitfilmen Temperaturen $\geq$1100 K notwendig sind [190,303].

Leider ist die Präparation der polykristallinen Fe_3O_4-Filme nicht sehr gut reproduzierbar. Die Herstellung von kinetisch gebildeten Strukturen ist ein empfindliches Zusammenspiel der verschiedenen Parameter, da eine ausreichende Ionenbeweglichkeit vorhanden sein muss, damit überhaupt eine Phase gebildet wird, gleichzeitig aber zu hohe Temperaturen und/oder zu lange Oxidationszeiten bereits thermodynamisch stabile Phasen ausbilden können.

4.4.3 Zusammenfassung: Defektreiche Eisenoxidfilme

Wir haben zwei verschiedene Ansätze benutzt, um gezielt Defekte in die Eisenoxid-Modellkatalysatorfilme einzuführen. Zum einen haben wir versucht, über ein defektreiches Substrat Defekte in die wachsenden Filme einzuführen. Das Wachstum von Eisenoxiden zeigt relativ instabile Oxid-Vicinalflächen und führt zunächst zu FeO(111)-Filmen mit einer verdreifachten Stufenbreite, bevor relativ defektarme Fe_3O_4-Inseln wachsen (Stranski-Krastanov Wachstum). Der andere Ansatz benutzt ein einkristallines, sauberes Substrat, die Einführung von Defekten wurde in diesem Fall durch die Wahl der Präparationsbedingungen versucht. Es hat sich gezeigt, dass in beiden Fällen kinetisch kontrollierte Präparationsbedingungen günstiger sind. So lassen sich durch hohe Eisenabscheidungsraten und kurze Oxidationszeiten gestufte Fe_3O_4-Partikel auf dem gestuften Substrat herstellen. Auf einem Ru(0001)-Einkristall konnten wir polykristalline Fe_3O_4-Kristalle mit einer Vorzugsorientierung entlang [111] abscheiden. Gleichzeitig bilden sich hier auch regelmäßig gestufte Vicinalflächen mit einer Terrassenbreite von 20-30 Å. Insbesondere hat sich die ungeordnete Abscheidung großer Mengen Eisen als günstig herausgestellt. Für eine homogene

Phasenzusammensetzung sind leicht erhöhte Sauerstoffpartialdrücke und nicht zu hohe Temperaturen günstig. Eine Kombination beider Vorgehensweise erscheint möglicherweise vielversprechend für eine geordnetere Einführung von regelmäßig angeordneten Stufendefekten.

Damit haben wir erste Schritte unternommen, um die Materiallücke bei katalytischen Modell-Systemen zu überwinden. Katalytische Untersuchungen können dann durch Vergleich mit einkristallinen, wohlgeordneten Filmen dazu beitragen, den Einfluss der einzelnen Defekte auf die katalytische Aktivität aufzuklären.

5. Präparation von Zirkoniumoxid-Modellkatalysatorfilmen

5.1 Einleitung

Epitaktische Eisenoxidfilme gehören mittlerweile neben TiO_2-Oberflächen zu den am besten untersuchten einkristallinen Oxidoberflächen. Demgegenüber gibt es eine Reihe von Oxiden, die trotz ihrer ebenfalls großen Bedeutung in einer Reihe technologischer Anwendungen kaum in Form von einkristallinen Modellsystemen präpariert und untersucht wurden. Ein Beispiel ist Zirkoniumoxid ZrO_2, das in elektrolytischen Zellen als Sauerstoffsensor und in Pumpen verwendet wird, in optischen Beschichtungen zum Einsatz kommt, und als heterogener Katalysator in sulfatierter Form eine außergewöhnlich hohe katalytische Aktivität für die n-Butan Isomerisierung bei ungewöhnlich niedrigen Temperaturen aufweist [311]. Yttrium-dotiertes Zirkoniumoxid ist zudem ein aussichtsreicher Kandidat für Brennstoffzellen [312-314]. Hochschmelzende Keramiken werden auch als thermische Barrieren-Beschichtungen (*thermal barrier coating*, TBC) verwendet, diese Schichten schützen die Legierungen, aus denen viele Turbinenkomponenten (z.B. in Flugzeugen) gefertigt sind, bei einer Treibstoffverbrennung bei maximalen Temperaturen [315]. Trotz all dieser Anwendungen bei denen die Oberflächen- und Grenzflächenchemie eine entscheidende Rolle spielt, sind nur sehr wenige brauchbare Modellsysteme entwickelt worden [29]. Dies liegt an der großen Gitterfehlanpassung mit nahezu allen Übergangsmetallen aufgrund der großen Gitterkonstante von ZrO_2 (~3.6 Å für die kubisch dichtest gepackte (111)-Terminierung, sowie für die energetisch stabilsten Terminierungen der tetragonalen und monoklinen Modifikationen [316]). In zwei Gruppen wurde versucht, heteroepitaktisch gewachsenes ZrO_2 zu präparieren, dabei wurde Pt(111) [317] und Au(111) [318] als Substrat verwendet. In beiden Fällen wurden kubische Filme mit einer (2x2)-Überstruktur und einer enormen Gitterfehlanpassung (25 bzw. 30%) erhalten. Ein weiteres Problem bestand in den Studien darin, dass alle Metalle mehr oder weniger zur Legierungsbildung mit Zirkonium neigen. Die Autoren haben auch die Wechselwirkung der einkristallinen Zirkoniumoxidfilme mit Diethylether und Ethanol untersucht [319,320].

Das einzige thermodynamisch stabile Zirkoniumoxid ist ZrO_2. Bis 1180°C ist die monokline Modifikation stabil, die auch Baddeleyit genannt wird [321]. Zirkonium-Atome in dieser Struktur sind siebenfach koordiniert. Von 1180°C bis 2370°C ist eine tetragonale Modifikation stabiler mit achtfacher Zr-Koordination. Oberhalb von 2370°C bis zum Schmelzpunkt ist eine kubische Modifikation vom Fluorittyp mit Gitterkonstanten von 5.07 Å stabil. Die Zirkoniumatome besetzen dabei ein fcc-Gitter, alle Tetraederlücken sind durch Sauerstoffanionen besetzt. Der Unterschied zwischen der tetragonalen und der kubischen Modifikation ist gering und besteht in einer

alternierenden Verzerrung der O-Reihen entlang der 4_2-Achsen und einer leichten Gitterkonstantenaufweitung in [001]-Richtung. Es zeigt sich, dass die tetragonal – monokline Phasenumwandlung bei kleinen Partikeln (<150 Å) wegen der Bildung von monoklinen Facetten mit hoher Oberflächenenergie ungünstig wird, und daher die tetragonale Phase stabilisiert werden kann [322]. Garvie hat als Ursache für eine kritische Korngrenze für eine Phasenumwandlung einen endothermen Effekt aufgrund von Unterschieden der Oberflächenenergien diskutiert [323]. Dabei ist die kritische Korngrenze für die Phasenumwandlung bei einer gegebenen Temperatur in Gegenwart von Spannungen erhöht. Moulzolf und Lad konnten unabhängig von dem verwendeten Substrat eine kritische Korngrenze von ~10 nm für die Stabilisierung der kubischen Phase ermitteln [324]. Auch die kubische Phase kann durch Fremdatome (z.B. Dotierung mit Y_2O_3) bei tiefen Temperaturen stabilisiert werden. Ziel dieser Arbeit sollte sein, ZrO_2 als epitaktischen Modellkatalysatorfilm auf einem leitenden Substrat zu präparieren und mit STM und LEED zu charakterisieren. Dabei sollte ein Substratsystem entwickelt werden, dass die angesprochenen Probleme mindert.

5.2 Wachstum einkristalliner ZrO_2(111)-Filme

5.2.1 Ein neues Substratsystem für die Metalloxid-Heteroepitaxie: FeO(111)/Ru(0001)

Ultradünne Filme besitzen oft vollkommen neue, ungewöhnliche Eigenschaften, für die es keine Entsprechung im Festkörper gibt, z.B. der sogenannte „*Giant Magnetoresistence (GMR) Effect*“ [148,325,326] oder die an anderer Stelle dieser Arbeit bereits besprochenen Selbstorganisationsphänomene. Wie in dieser Arbeit bereits mehrfach gezeigt wurde, besitzen FeO(111)-Filme mit einer Dicke von wenigen Monolagen eine Reihe besonderer Eigenschaften: Sie lassen sich entgegen der Festkörperthermodynamik präparieren, sie verhalten sich wie eine Art „Puffer“, der den wachsenden thermodynamisch stabilen Eisenoxidfilm vom Substrat trennt, und sie benetzen Pt- oder Ru-Substrate vollständig [55,129,130]. Die Gitterkonstante ist stark expandiert, auf einem Ru(0001)-Substrat bis auf 3.08 Å (0-2 ML) oder sogar 3.58 Å (3-4 ML). Diese Eigenschaften legen nahe, einen ultradünnen FeO(111)-Film auf Ru(0001) als Substratsystem für das Wachstum epitaktischer Zirkoniumoxide auszuprobieren. Die große Gitterkonstante der FeO(111)-Filme ermöglicht eine geringere Gitterfehlanpassung als beim Wachstum von Zirkoniumoxid direkt auf einem Übergangsmetall. Die „Puffer“-Funktion legt nahe, dass die Legierungsbildung erschwert wird, da das Metallsubstrat räumlich von dem wachsenden Film getrennt ist. Ein bekanntes Problem ist die Grenzflächensegregation an Metall-Zirkoniumoxid-Grenzflächen [315]. Die Transportmechanismen in FeO(111) und ZrO_2 sind sehr unterschiedlich

(bevorzugte Kationenwanderung in FeO vs. hohe Anionenbeweglichkeit in ZrO_2), daher blockiert die FeO(111)-Schicht möglicherweise den Materieaustausch zwischen Substrat und Zirkoniumoxidfilm. Zudem ermöglichen sauerstoffterminierte FeO(111)-Filme das Wachstum autokompensierter O-Zr-O Lagen, wie in Abb. 5.2.1 für die kubische Modifikation gezeigt. Dies gilt genauso für die anderen beiden Modifikationen, da die Unterschiede in der Schichtfolge der stabilsten Terminierungen aller drei Modifikationen abgesehen von einer Bucklung der Schichten in der tetragonalen und monoklinen Modifikation gering sind. Eine mögliche Diffusion von Fe ist kein Nachteil, da die hier vorgestellten Filme als Modellkatalysatoren verwendet werden sollen, und Fe als Promotor die Aktivität des Modellkatalysators erhöhen kann [327].

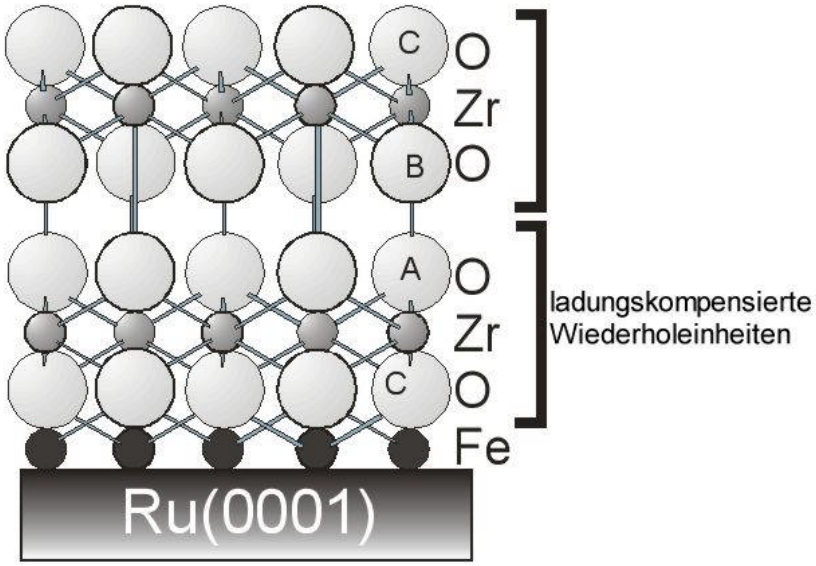


Abb. 5.2.1: *Schematische Seitenansicht von kubischen ZrO_2(111) auf einem FeO(111)-vorbedeckten Ru(0001)-Substrat. Die Sauerstoffterminierung des FeO(111)-Films ermöglicht das Wachstum von ladungskompensierten O-Zr-O Lagen. Die Sauerstoffterminierung bildet bereits die erste Sauerstofflage des wachsenden Films.*

5.2.2 Wachstum von einkristallinen ZrO_2(111)-Filmen auf FeO(111) vorbedecktem Ru(0001)

Auf einen ca. 1 ML dicken FeO(111)-Film wie in Kapitel 4.1 gezeigt, wurde in mehreren Zyklen Zirkoniummetall abgeschieden und anschließend in 10^{-6} mbar O_2 bei 800 K oxidiert. Nach etwa acht Zyklen erhielten wir ein Augerspektrum wie in Abb. 5.2.2 gezeigt.

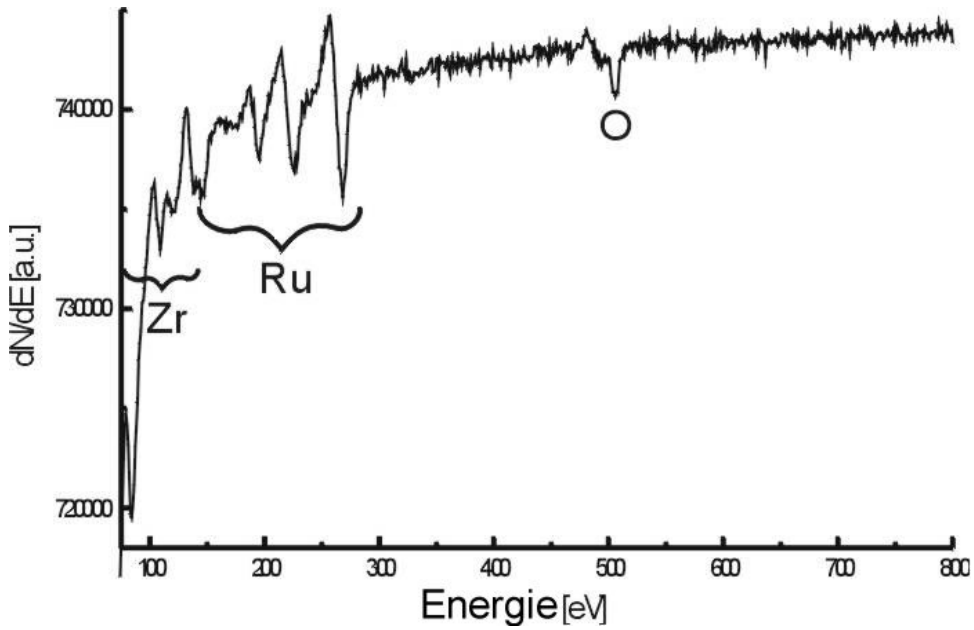


Abb. 5.2.2: *Auger-Spektrum eines Zirkoniumoxidfilmes auf FeO(111)-vorbedeckten Ru(0001).*

Die Eisensignale sind sehr schwach, was zeigt, dass das Eisen nicht an die Oberfläche segregiert ist, sondern sich noch an der Grenzfläche befindet oder ins Ru-Substrat diffundiert ist. Nach einem kurzen Heizen bei 1150 K in 10^{-6} mbar Sauerstoff erhielten wir ein scharfes LEED-Beugungsbild wie in Abb. 5.2.3a gezeigt. Das LEED-Beugungsbild zeigt eine Überlagerung der wohlbekannten O/Ru(0001)-(2x2)-Phase (vgl. Kapitel 4.1) mit einem neuen hexagonalen Muster mit einer Gitterkonstante von etwa 7.2 Å. Das LEED-Muster entspricht demnach einer (2x2)-Überstruktur von ZrO_2(111), wie es ebenfalls in den beiden genannten Arbeiten auf Pt(111) und Au(111) beobachtet wurde [317,318].

Das in Abbildung 5.2.3b gezeigte STM-Bild zeigt einen relativ flachen Film mit charakteristischen, runden Löchern mit einer Tiefe von etwa 6-20 Å und einem relativ einheitlichen Durchmesser von 500-700 Å. Die Löcher sind immer Mehrfache von 3 Å tief, was mit der Stufenhöhe von energetisch equivalenten Terminierungen von kubischem ZrO_2(111) übereinstimmt (d = 2.9 Å). Aus der Tiefe der Löcher können wir abschätzen, dass der Film mindestens 6-20 Å dick ist. Wir konnten aufgrund der geringen Leitfähigkeit des Filmes keine atomare Auflösung auf den flachen Bereichen erhalten, und es waren generell hohe Tunnelspannungen notwendig, um stabile STM-Bilder zu erhalten. Die beiden unterschiedlichen Strukturen (Löcher und flacher, umgebender Film) lassen sich den beiden überlagerten LEED-Beugungsbildern zuordnen: In den Löchern befinden sich die O/Ru(0001)-(2x2)-Regionen, während der flache Film kubischem ZrO_2(111)-(2x2) entspricht (wie ebenfalls durch die Stufenhöhen bzw. Löchertiefe unterstützt wird).

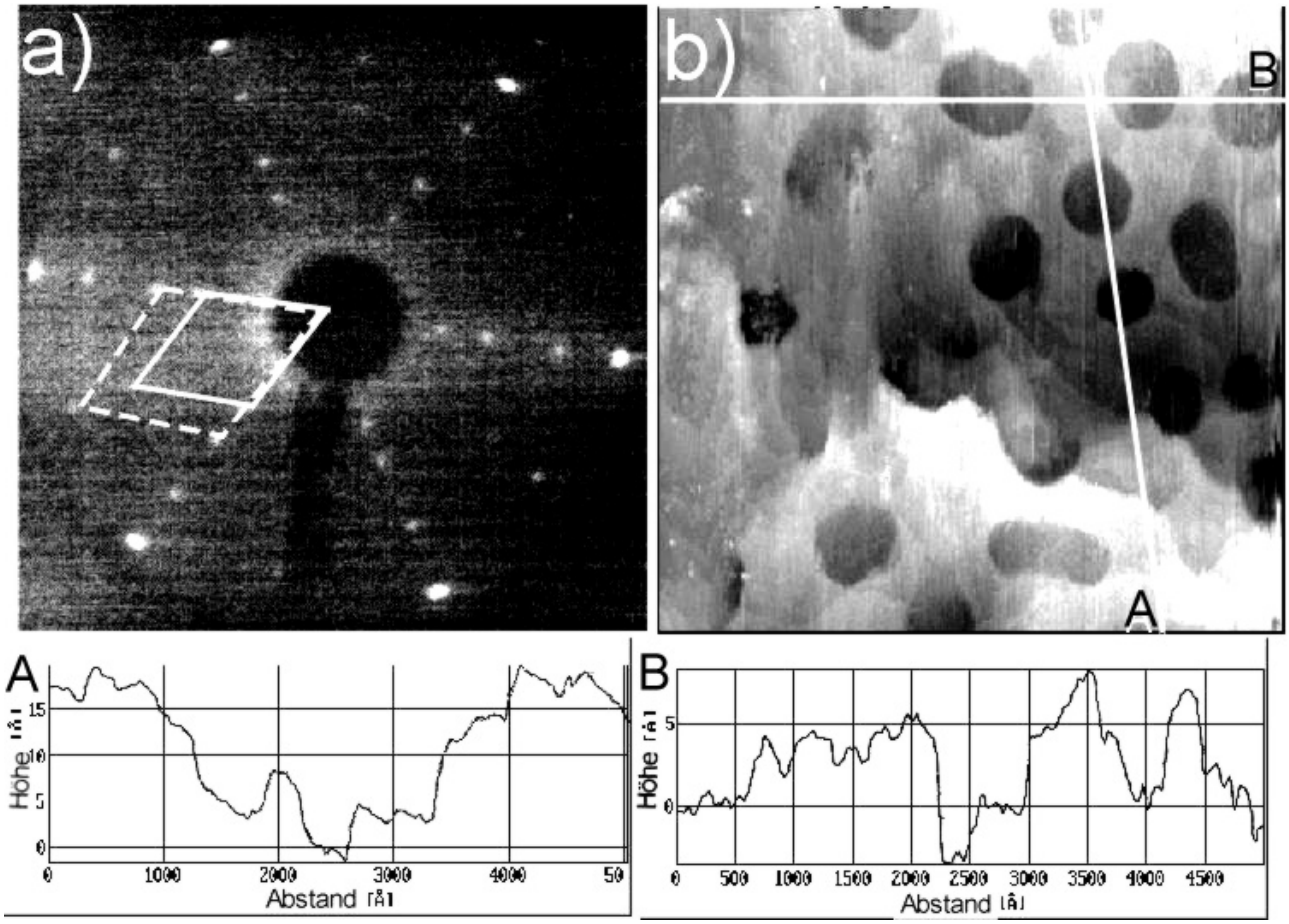


Abb. 5.2.3: (a) *LEED-Beugungsbild (70eV) und* **(b)** *5000x5000 Å^2 STM-Bild (I_t=0.9nA, V_B=+3.5V) eines kubischen ZrO_2(111)-Filmes mit (2x2)-Überstruktur (durchgezogene Raute) auf FeO(111)-vorbedecktem Ru(0001). Die O/Ru(0001)-(2x2)-Phase ist durch die gestrichelte Raute angegeben.*

Der ursprünglich vorhandene FeO(111)-Film ist in den Löchern nicht mehr vorhanden. Ein Submonolagen-FeO(111)-Film besitzt eine andere Morphologie als die runden Löcher in dem Zirkoniumoxidfilm (vgl. Abb. 4.1.5). Selbst wenn der FeO(111)-Film nicht ganz geschlossen gewesen ist, müssen daher Diffusionsprozesse des FeO(111)-Films statt gefunden haben, die die Oberfläche der Seitenfacetten des Films minimieren, wie die einheitliche Größe und Form der Löcher nahelegt. Dies würde eine schlechte Benetzung des Substrates zur Folge haben wie für Zirkoniumoxidfilme auf Ag(100) mit STM beobachtet wurde [328]. In diesem Fall müssten sich allerdings Partikel mit einer großen Oberfläche bilden, dies ist bei dem hier gezeigten Film nicht der Fall, denn mit Ausnahme der Löcher ist der Film außerordentlich flach. Dies deutet darauf hin, dass der Film dort durch einen zusätzlichen Beitrag an das Substrat gebunden wird, und die einfachste Erklärung wäre die vermittelnde Wirkung eines FeO(111)-Filmes, der wie bekannt Metallsubstrate vollständig benetzt und durch seine Sauerstoffterminierung den Zirkoniumoxidfilm gleichmäßig auf das Substrat ausbreitet. Wir können allerdings nicht ausschließen, dass Fe in das Ru Substrat

diffundiert ist. Eine Diffusion in den Zirkoniumoxidfilm ist aufgrund der geringen Auger-Signal-Intensitäten weniger wahrscheinlich.

Der Zirkoniumoxidfilm wurde sodann auf Temperaturen geheizt, bei denen zuvor Legierungsbildung mit dem Substrat beobachtet wurde. Nach 60-minütigem Heizen auf 1200 K beobachteten wir ein neues LEED-Beugungsbild wie in Abb. 5.3.4a gezeigt. Neben dem O/Ru(0001)-(2x2)-Beugungsmuster sind sehr schwache (10) Reflexe von FeO(111) und um 15° rotierte Reflexe mit der gleichen Gitterkonstante von 3.08 Å zu sehen. Selbst nach zweistündigem Heizen bei 1200 K in Vakuum verändert sich die Morphologie des Filmes nicht (Abb. 5.3.4b). Die unveränderte Morphologie weist auf keine wesentlichen strukturellen Veränderungen des Filmes hin. Die LEED-Gitterkonstanten deuten auf das Vorhandensein eines FeO(111)-Films, der in verschiedenen Rotationsdomänen vorliegt. Es scheint also, als ob der FeO(111)-Film unter dem Zirkoniumoxidfilm immer noch vorhanden ist, und in der Tat wie eine „Puffer"-Schicht wirkt, die zwischen dem Zirkoniumoxidfilm und dem Ru-Substrat „schwimmt".

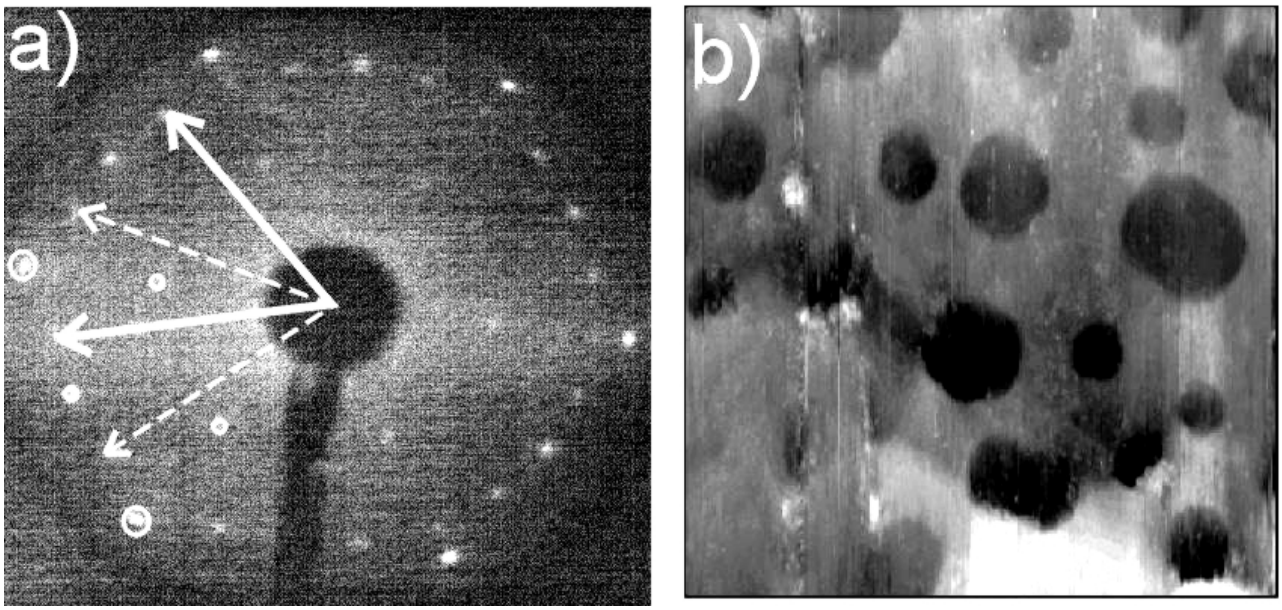


Abb. 5.2.4: (a) *LEED-Beugungsbild (70eV) und* (b) *5000x5000 Å^2 STM-Bild (I_t=0.9nA, V_B=+3.5V) eines kubischen ZrO_2(111)-Filmes nach Heizen für 1-2 Stunden. Die Pfeile geben die rotierten Reflexe mit einer Gitterkonstanten von 3.08 Å an. Die eingekreisten Reflexe zeigen die O/Ru(0001)-(2x2)-Phase.*

5.2.3 Diskussion

Ein theoretischer Vergleich der verschiedenen Oberflächenterminierungen für die verschiedenen Zirkoniumoxid-Modifikationen hat ergeben, dass die unrelaxierte, kubische (111)-Terminierung die geringste Energie besitzt [322]. Lässt man Relaxationen zu, so werden die tetragonale (111)- und die monokline $(\bar{1}11)$-Oberfläche stabiler, die Energiedifferenzen sind aber sehr gering. ZrO_2-Filme sollten aufgrund elektrostatischer Kriterien sauerstoffterminiert sein. Alle polymorphen Formen besitzen eine ähnliche, autokompensierte (111)-Schichtfolge mit unterschiedlich gebuckelten Schichten. Aufgrund der hohen Sauerstoffbeweglichkeit können daher alle Modifikationen stabilisiert werden. In Gegenwart einer Grenzfläche entscheiden daher die spezifischen geometrischen und elektronischen Details, welche Struktur stabiler sein sollte. Die Aktivierungsenergie für die Sauerstoffwanderung bei der tetragonalen Verzerrung der kubischen Struktur beträgt weniger als 40 meV pro O-Atom, während die Bindungsenergie der Metall-Sauerstoffbindungen an der Grenzfläche >500 meV beträgt [330]. Der Übergang von der kubischen zur tetragonalen zur monoklinen Modifikation ist mit einer Volumenzunahme verbunden, die zu einer Zunahme an Verspannungsenergie an der Grenzfläche führen kann.

Für dünne Filme ist die monokline von der tetragonalen Modifikation kaum unterscheidbar, da die Ausbildung der charakteristischen siebenfachen Zr-Koordination eine gewisse Mindestschichtdicke erfordert [329]. Auf einem Ni(111)-Substrat zeigt sich eine Abhängigkeit der adaptierten Zirkoniumoxidstruktur von der Schichtdicke: Die erste ZrO_2-Schicht besitzt eine kubische Filmstruktur, während dickere Schichten eine Struktur besitzen, die eher monoklinem Zirkoniumoxid entspricht [330]. Hartree-Fock Rechnungen haben gezeigt, dass die äußersten Zr-Kationen in einer sauerstoffterminierten (111)-Oberfläche von kubischem ZrO_2 bereits eine siebenfache Koordination wie die monokline Modifikation aufweisen [332]. Für Zirkoniumoxidfilme auf einem (0001)- und $(01\bar{1}2)$-Al_2O_3-Substrat wurden epitaktische Zirkoniumoxidfilme der kubischen Phase gewachsen, die sich erst oberhalb einer kritischen Filmdicke von ~40 nm in die monokline Phase umwandeln [333]. Auf amorphen Si-Substraten konnte eine substratunabhängige Stabilisierungsgrenze von ~10 nm ermittelt werden [324]. Es scheint also eine schichtdickenabhängige Stabilisierung der kubischen Phase zu geben, ähnlich der partikelgrößenabhängigen Stabilisierung der tetragonalen gegenüber der monoklinen Modifikation. Erst oberhalb einer bestimmten Schichtdicke wird die thermodynamisch stabilere monokline (oder tetragonale) Modifikation gebildet. Der Energiegewinn von ~0.06 eV pro Ion (entsprechend 90 mJ/m^2 pro Å Schichtdicke [330]) bei der Umwandlung von der kubischen zu der monoklinen Modifikation kann durch eine damit einhergehende ungünstigere Grenzflächenenergie für dünne

Schichten leicht ausgeglichen werden. Dies ist möglicherweise der Grund, warum die heteroepitaktisch gewachsenen dünnen Filme auf Au(111) und Pt(111) stets kubische Symmetrie besaßen [317,318]. Das von uns untersuchte Ru(0001)/FeO(111)-Substratsystem stellt einen vielversprechenden Kandidaten für die Herstellung dickerer Filme dar, und damit bietet sich möglicherweise eine Möglichkeit, die katalytisch relevantere monokline oder tetragonale Phase herzustellen.

Die Oberflächenenergie von Zirkoniumoxid (~1.2 J/m^2 [259,329]) ist deutlich kleiner als die von Ru (2.93 J/m^2 [236]), aber deutlich größer als die von FeO (0.6 J/m^2 [259]). Demnach würde man eine gute Benetzung des Metallsubstrates und eine schlechte Benetzung des FeO(111)-Filmes erwarten. Genau umgekehrt wird eine schlechte Benetzung von Metallsubstraten wie Pt(111) und Ag(100) experimentell beobachtet [328], während die Zirkoniumoxidfilme auf FeO(111) außerordentlich flach sind. Es muss darauf hingewiesen werden, dass die Monolagen-FeO(111)-Filme nicht einer Festkörperphase entsprechen und vermutlich eine vollkommen andere Oberflächenenergie besitzen. Nichtsdestotrotz zeigen die Befunde, dass im Fall des Wachstums von Zirkoniumoxid die Grenzflächenenergie von großem Einfluss ist. Die Grenzflächenregion von ZrO_2 mit Ni(111) und α-$Al_2O_3(1\bar{1}02)$ ist theoretisch ausführlich untersucht worden [329,330] und kann als Modellsystem für die Wechselwirkung mit einem Metall- bzw. einem Oxidsubstrat diskutiert werden.

Die erste ZrO_2-Wiederholeinheit auf Ni(111) wird relativ stark gebunden, während die Bindung an das Ni-Substrat bei dickeren Filmen schwächer wird [330]. Dies impliziert ein Stranski-Krastanov-artiges Wachstum von Zirkoniumoxid auf Ni(111). Für dieses System wird keine Legierungsbildung vorhergesagt, was bedeutet, dass die Grenzflächenenergie größer als 0 ist. Auch die Wechselwirkung mit einem α-Al_2O_3-Substrat ist relativ schwach [329], so dass Zirkoniumoxid-Inseln gebildet werden [331]. Es scheint so, als ob Zirkoniumoxid generell keine starke Tendenz zum Benetzen zeigt, wie es die STM-Untersuchungen von K. Meinel auf Pt(111) und Ag(100) ebenfalls nahe legen [328]. Die Wechselwirkung mit dem α-Al_2O_3-Substrat ist aber deutlich stärker, wenn eine Sauerstoffterminierung des Substrates angenommen wird [329]. Auch auf einem Ni(111)-Substrat wurde als günstigste Grenzflächenkonfiguration ein Ni-O-Substrat gefunden, auf dem sich O-Zr-O-Wiederholeinheiten abscheiden [330]. Dies ist bemerkenswert, da NiO(111) isostrukturell zu FeO(111) ist. Generell scheint ein sauerstoffterminiertes Substrat günstig für das epitaktische Wachstum von Zirkoniumdioxid.

5.2.4 Zusammenfassung

Wir konnten in ersten Experimenten zeigen, dass sich relativ flache, einkristalline kubische ZrO_2(111)-Filme mit einer (2x2)-Überstruktur auf einem FeO(111)-vorbedecktem Ru(0001)-Substrat herstellen lassen. Wie in den beiden anderen erfolgreichen Arbeiten auf Pt(111) und Au(111) [317,318] erhalten wir kubische ZrO_2(111)-Filme mit einer (2x2)-Überstruktur. Unsere Filme zeichnen sich durch eine relativ flache Oberfläche und eine geringe Tendenz zur Legierungsbildung aus. Dies wird durch die Verwendung eines FeO(111)-Filmes ermöglicht, der günstig auf die Stabilität des Zirkoniumoxidfilmes wirkt, indem er (1) eine geringere Gitterfehlanpassung aufgrund seiner expandierten Gitterkonstante besitzt, (2) durch seine Sauerstoffterminierung eine elektrostatisch günstigere Stapelfolge ermöglicht (ladungskompensierte Wiederholeinheiten) und (3) als eine „Puffer-Schicht“ den Zirkoniumoxidfilm vom Metallsubstrat trennt und damit die Tendenz zur Legierungsbildung unterdrückt. FeO(111)-vorbedeckte Metallsubstrate sollten sich demnach auch zum heteroepitaktischem Wachstum anderer (polarer) Oxide mit großen Gitterkonstanten oder hoher Reaktivität eignen.

Das von uns vorgestellte Modellsystem ist als katalytisches Modellsystem interessant, da sich prinzipiell auch dickere ZrO_2-Filme herstellen lassen sollten, die für größere Schichtdicken in die stabilere und katalytisch interessantere monokline oder tetragonale Modifikation relaxieren sollten [329,330].

Zudem ist die Verwendung von Monolagen-FeO(111)-Pufferschichten interessant für die Verwendung in TBCs. Der Nachteil bei der Verwendung von Zirkoniumoxid für derartige Beschichtungen besteht in der suboptimalen Haftung aufgrund der Gitterexpansion bei der monoklinen-zu-tetragonalen Phasenumwandlung und einer Oxidation der TBC-Metall-Grenzfläche. Daher wird oft zwischen TBC und Metall eine haftende Schicht eingesetzt. Aufgrund unserer Untersuchungen bietet sich hierfür eine ultradünne FeO(111)-Schicht an, die sich auf mehreren Materialien (Pt, Ru, Al_2O_3) leicht herstellen lässt [100,129,130], und die Keramik effektiv von dem jeweiligen Werkstoff separieren sollte.

6. Diskussion: Heteroepitaktische Oxidfilme für die Modellkatalyse

6.1 Epitaktische Oxidfilme: Anorganische Festkörper mit ungewöhnlichen Eigenschaften

6.1.1 Einleitung

Heteroepitaktische Filme besitzen zwei Grenzflächen, eine Fest-Fest-Grenzfläche und eine Fest-Gas-Grenzfläche (Abb. 6.1.1). Die Struktur und Eigenschaften von sehr dünnen Filmen wird entscheidend durch diese beiden Grenzflächen bestimmt. Während die Fest-Gas Grenzfläche auch bei Einkristallen eine Rolle spielt, ist die Fest-Fest-Grenzfläche inherenter Bestandteil von Filmen. Dies kann besondere Eigenschaften oder Strukturen von Filmen im Vergleich zu Einkristallen bedingen. Maßgeblichen Einfluss auf die Struktur und Eigenschaften von heteroepitaktischen Filmen lässt sich nehmen, indem die Parameter verändert werden, die die beiden Grenzflächen beeinflussen. Diese sind an der Fest-Gas-Grenzfläche z.B. Art und Konzentration (Druck) der Gasatmosphäre. An der Fest-Fest-Grenzfläche spielen beispielsweise die Substrattemperatur T und die geometrische und elektronische Struktur des Substrats eine Rolle (Gittervektoren G, elektronische Zustandsdichten (DOS), Abb. 6.1.1). Auch die Schichtdicke der Filme ist ein weiterer Parameter: So können sich bei sehr dünnen Filmen die Einflüsse beider Grenzflächen überlagern. Mit zunehmender Filmdicke nimmt der Einfluss der Grenzflächen ab, und das Festkörperinnere wird dann u.a. durch die Festkörperthermodynamik und -kinetik bestimmt.

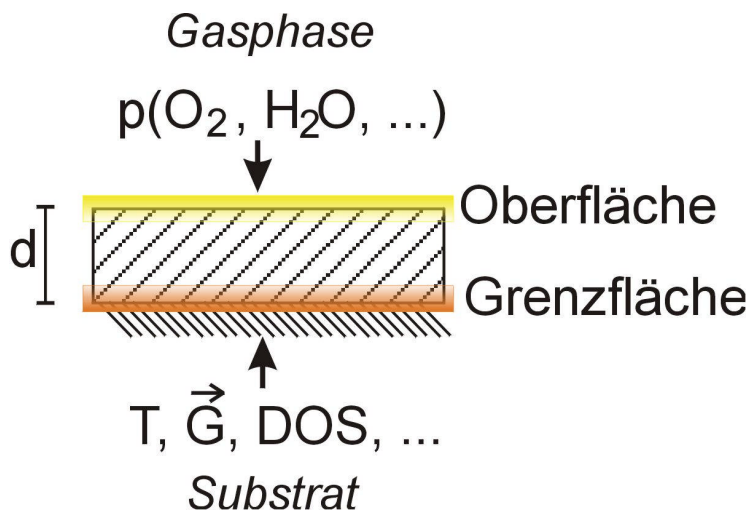


Abb. 6.1.1: *Schematische Darstellung der verschiedenen Einflussgrössen auf die elektronische und geometrische Struktur von epitaktisch gewachsenen Filmen.*

Die Prinzipien, die der Chemie dünner Oxidfilme zugrunde liegen, werden im folgenden im Rahmen einer abschließenden Diskussion dieser Arbeit noch einmal zusammen gefasst.

6.1.2 Prinzipien der Oberflächenstrukturchemie von Oxidfilmen

Epitaktisches Wachstum im Gleichgewicht wird, wie in Kapitel 2.4 dargelegt, durch die Oberflächenenergien von Film und Substrat und die Grenzflächenenergie bestimmt. Die Anwendung dieser Prinzipien konnte das lagenweise Wachstum von FeO(111)-Filmen in den ersten Wachstumsschritten auf Ru(0001), Pt(111) und Pt(9 11 11) erklären [240,334]. Es hat sich aber gezeigt, dass das weitere Wachstum der Eisenoxidfilme auch durch andere Größen bestimmt wird.

Die Stöchiometrie und Phasenzusammensetzung von Festkörpern wird im Gleichgewicht durch die Thermodynamik bestimmt. In Abb. 6.1.2 sind die Eisenoxidfilme, die sich in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks und der Substrattemperatur bilden, in das berechnete Phasendiagramm aus Abb. 2.3.1 eingezeichnet. **Die Bildung der verschiedenen Eisenoxidfilme stimmt für ausreichend hohe Temperaturen und Schichtdicken relativ gut mit den Stabilitätsbereichen der unterschiedlichen Eisenoxidphasen überein.** Ausnahmen bestehen entlang Phasengrenzlinien, wo sich besondere Oberflächenphasen ausbilden. FeO-Filme konnten nur in sehr dünner Schichtdicke präpariert werden (s. o.). Der Stabilitätsbereich von FeO beginnt erst bei sehr hohen Temperaturen, bei denen die Eisenoxide im Vakuum bereits desorbieren (~1300 K). In dem Stabilitätsbereich B‘ bildet sich eine eisenreichere Zweiphasen-Ordnungsstruktur von Fe_3O_4(111) mit einer FeO(111)-Oberflächenphase.

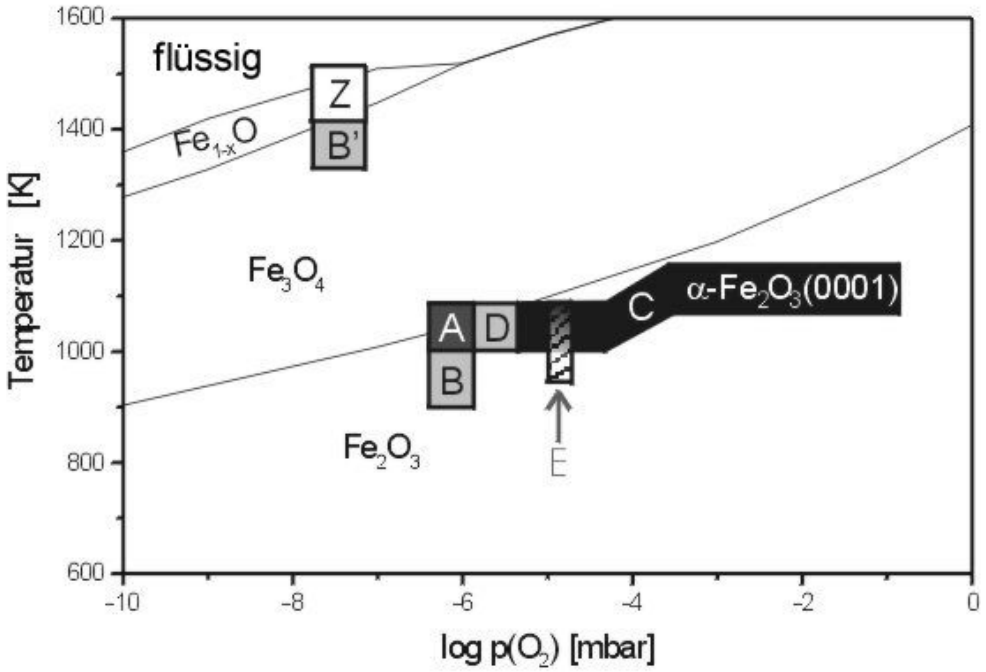


Abb. 6.1.2: *Eisenoxid-Phasendiagramm (aus Abb. 2.3.1), in das die experimentell präparierten Eisenoxidfilme mit ihren Präparationsbedingungen eingetragen wurden. A: Defektfreie Fe_3O_4(111)-Filme; B, B': Zweiphasen-Ordnungsstrukturen von Fe_3O_4(111)-Defektstrukturen mit FeO(111); C: a-Fe_2O_3(0001); D: Zweiphasen-Ordnungsstrukturen von FeO(111) mit Fe_3O_4(111) (Oxidation von Fe_3O_4) oder a-Fe_2O_3(0001) (Reduktion von Fe_2O_3). E: √3x√3R30°-Rekonstruktion von g-Fe_2O_3(111); Z: Desorption von Eisenoxiden.*

Die thermodynamisch stabilen Phasen können in ihrer Oberflächenstruktur in Abhängigkeit der Umgebungsvariablen stark variieren wie die Oberflächenstruktur von α-Fe_2O_3(0001) zeigt [303] (vgl. Kapitel 4.2). Die Oberflächenstruktur, die sich in 1 mbar (sauerstoffterminiert, stark relaxiert) und 10^{-5} mbar Sauerstoff (hydroxiliert) bildet, ist stark unterschiedlich, obwohl beide Bedingungen innerhalb des gleichen Stabilitätsbereiches von α-Fe_2O_3(0001) liegen. Je mehr man sich der Phasengrenzlinie zu der stärker reduzierten Phase nähert (10^{-5} mbar Sauerstoff), desto mehr Sauerstofffehlstellen bilden sich, die den Ausgangspunkt für die Hydroxilierung bilden. **Durch Veränderung des Umgebungsvariablen lässt sich also die Oberflächenstruktur entscheidend verändern**, diese Ergebnisse sind wichtig für ein Verständnis der Vorgänge, die im Bereich der „Drucklücke“ auftreten. Dies zeigt, dass eine einfache Extrapolation von modellkatalytischen Studien auf realkatalytische Bedingungen nicht ohne weiteres möglich ist.

Aufgrund einer thermodynamischen Betrachtung lässt sich aber nicht verstehen, warum sich (unter Gleichgewichtsbedingungen) in den ersten Wachstumsstadien überhaupt FeO(111) bildet, obwohl diese Phase bei den verwendeten Wachstumsbedingungen überhaupt nicht stabil sein sollte [55].

Auch Zirkoniumoxidfilme nehmen in dünnen Schichten eine kubische Struktur an, und nicht die thermodynamisch stabilere tetragonale oder monokline (vgl. Kapitel 5). Wie in Kapitel 4.1 dargelegt wurde, liegt dies daran, dass die kritische Keimgröße für die thermodynamisch stabilste Phase überschritten werden muss. **Bei Oxiden entspricht die kritische Schichtdicke meist einer stöchiometrischen Wiederholungseinheit oder sogar Einheitszelle.** Bei Verbindungen mit einer entsprechend großen Wiederholeinheit können für geringere Schichtdicken metastabile Phasen gebildet werden, deren kritische Keimgröße kleiner ist. Bei FeO(111) ist dies eine Fe-O-Bilage, während Fe_3O_4(111) eine Wiederholeinheit von mindestens 5¼ Fe- und 5 O-Schichten benötigt (vgl. Kapitel 4.1). Die Keimbildungswahrscheinlichkeit der thermodynamisch stabilen Phase steigt mit zunehmender Schichtdicke an. Entsprechend wäre es unter Umständen angemessener, das Wachstum von Oxiden nicht als ein Lage-für-Lage Wachstum, sondern als **ein Wachstum von Einheiten** (z.B. FeO-Bilagen, Fe_3O_4-Wiederholungseinheiten) zu beschreiben, die Kriterien wie chemische Zusammensetzung oder elektrostatische Neutralität (vgl. dazu Kapitel 2.5) erfüllen [111,335].

Die laterale Ausdehnung der kritischen Oxidkeime ist schwieriger zu bestimmen. Bei den selbstorganisiert angeordneten Fe_3O_4-Nanodomänen lassen sich auch Strukturen beobachten, die nur aus einem einzigen Intensitätsmaximum, eingebettet in die FeO-Matrix, bestehen, entsprechend einem Fe-Kation einer terminierenden Eisenschicht in Fe_3O_4. Freie Fe_3O_4-Inseln sind lateral in der Regel deutlich ausgedehnter (vgl. Abb. 4.1.6 und 4.1.9). Für metallische Keime wurden „magische“ laterale Partikelgrößen („*magic clusters in two dimensions*“) von 3, 7 und 10 Atomen vorhergesagt, die besonders stabil sein sollten, da zu bei Entfernung eines Atoms mindestens drei Bindungen gebrochen werden müssen [336]. Die kritische Keimgröße von Oxiden ist vermutlich lateral deutlich größer als eine Oxid-Einheitszelle, da ein aus wenigen Moleküleinheiten bestehender Festkörper aufgrund des hohen Ladung-zu-Radius-Verhältnisses elektrostatisch nicht stabil sein sollte. Zudem sind die Seitenfacetten der Fe_3O_4–Oxidkeime deutlich instabiler als die terminierende (111)- oder eine (110)-Fläche [240]. Kleine Keime wie bei den Fe_3O_4–Nanostrukturen beobachtet, lassen sich nur durch die umgebende FeO-Matrix stabilisieren, die zu einer elektrostatisch stabileren Anordnung führt [136]. Hier wären detaillierte Messungen der ersten Wachstumsstadien mit sehr geringen Oxidmengen hilfreich, um die laterale Ausdehnung der kritischen Keime zu bestimmen.

Das Wachstum von Oxiden ist durch das Auftreten verschiedener Stöchiometrien (Phasen) mit unterschiedlichen Kristallgittern und Oberflächenenergien gekennzeichnet. Eine **potentielle Phasenumwandlung** zu einer Verbindung mit anderer Stöchiometrie und Kristallstruktur, und damit verbunden auch anderen Oberflächen- und Grenzflächenenergien, kann einen immensen

Energiegewinn verursachen und zu einem veränderten Wachstumsmodus führen, z.B. wenn die thermodynamisch stabilste Verbindung eine größere kritische Keimgröße besitzt als ein kinetisch gebildeter ultradünner Film. So ist das Wachstum der Eisenoxide nicht als ein Stranski-Krastanov Wachstum anzusehen, sondern als ein Frank-Van der Merwe Wachstum von FeO(111), das aufgrund einer Phasenumwandlung schichtdickenabhängig nach Überschreiten der kritischen Keimgröße in ein Volmer-Weber Wachstum von Fe_3O_4(111) übergeht. Der hohe Energiegewinn der stark exothermen Oxidation zu Fe_3O_4 stellt genügend Energie für die erforderlichen Diffusionsprozesse zur Verfügung, die die flachen Eisenoxidfilme zu kompakteren Fe_3O_4-Inseln umwandeln.

Ein Spezialfall stellt die Phasenumwandlung zu selbstorganisierten Fe_3O_4(111)-Nanodomänen in 4 ML-dicken FeO(111)-Filmen auf Ru(0001) dar. In diesem Fall ist die kritische Keimgröße für die Phasenumwandlung homogen über ausgedehnte Bereiche erreicht, und die Vorstrukturierung (FeO-Moiré) und elektrostatische Instabilität der FeO(111)-Filme führt zu einer periodischen Keimbildung von Fe_3O_4(111)-Nanodomänen. Es kombinieren sich also ein thermodynamischer und elektrostatischer Energiegewinn. Auch die periodische Anordnung von Verbindungen mit unterschiedlicher Austrittsarbeit ermöglicht nach Vanderbilt [136] einen Energiegewinn.

Die zunächst gebildeten ultradünnen FeO(111)-Filme auf den Metall-Substraten zeigen eine ungewöhnlich starke Expansion der Gitterkonstanten [129,130,334]. Dies lässt sich nicht mehr alleine durch die Wechselwirkung mit dem Substrat erklären, da in diesem Fall auch 3 oder 4 Monolagen dicke FeO(111)-Filme die weniger stark expandierte „7 auf 8“-Koinzidenzstruktur auf Ru(0001) einnehmen könnten. Im Fall polarer, ionischer Verbindung ergibt sich vielmehr zusätzlich **ein elektrostatischer Beitrag (Madelungterm $g_{M,n}$), der von der Schichtdicke abhängt** (vgl. Kapitel 2.5, 4.1):

$$\Delta\gamma = \gamma_{f,n} + \gamma_{in} + \gamma_{M,n} - \gamma_s \qquad (33)$$

Es zeigt sich, dass die FeO(111)-Filme relativ „weich“ sind und die Filmstrukturen je nach Dicke und Umgebungsvariablen spezifische Strukturen mit sehr variablen Gitterkonstanten bilden, die die Energie des Gesamtsystems minimieren. Im Gegensatz dazu stehen Untersuchungen an MgO-Filmen auf Ag(001) [98], bei denen sich gezeigt hat, dass die Filme sehr „hart“ sind und die Gitterkonstanten relativ starr sind. Die Anpassung an das Substrat erfolgt hier durch Mosaikbildung der geschlossenen ersten MgO-Monolage an Korngrenzen. Wie lässt sich dieses vollkommen unterschiedliche Verhalten von Oxidfilmen verstehen? Entscheidend für das unterschiedliche Verhalten der beiden Beispiele ist wieder die unterschiedliche Polarität der beiden Filme: Im Fall von FeO(111) handelt es sich um polare Filme, während MgO(001) eine elektrostatisch stabile Terminierung der Kochsalzstruktur darstellt. Dementsprechend braucht bei MgO(001) das System

nicht auf die instabile Situation reagieren, die aus dem partiell ionischen Charakter der Oxidbindungen resultiert. Zusätzlich ist die Wechselwirkung mit dem inerten Ag-Substrat schwach. Die Filme reagieren nur aufgrund ihres kovalenten Bindungsanteils auf die Gitterfehlanpassung wie andere kovalente Verbindungen auf einem schlecht wechselwirkenden, fehlangepassten Substrat. Bei polaren FeO(111)-Filmen dominiert die Ionizität und damit der Madelungbeitrag $\gamma_{M,n}$ die Filmstruktur. Generell lässt sich also sagen, dass die Filmstruktur von Oxiden durch das Wechselspiel von ionischen und kovalenten Bindungsanteil bestimmt wird: **Bei polaren Filmen erfordert die Stabilisierung eine Berücksichtigung elektrostatischer Kriterien und die Ionizität bestimmt das Wachstum. Bei unpolaren Filmen spielt die Elektrostatik eine untergeordnete Rolle und Fehlanpassungen und Verspannungen bestimmen das Wachstum.**
Bemerkenswert ist, dass sämtliche Eisenoxidfilme polare Filme sind, obwohl derartige Strukturen eigentlich nicht stabil sein sollen. Im Limit ultradünner FeO(111)-Filme lässt sich noch erklären, dass Relaxationen in der Lage sind, die Filme zu stabilisieren, da aufgrund der begrenzten Schichtdicke das Dipolmoment noch nicht sehr stark angestiegen ist. Obwohl Relaxationen alleine nie in der Lage sind, das Dipolmoment vollständig auszugleichen [140], so ist die verbleibende Oberflächenenergie möglicherweise immer noch günstiger als z.B. eine unpolare (001)-Terminierung, die aufgrund der ungünstigen epitaktischen Beziehung (quadratische Symmetrie des wachsenden Films auf einem hexagonalen Substrat) eine hohe Grenzflächenenergie aufweisen müsste. Mit zunehmender Schichtdicke steigt das Dipolmoment der FeO(111)-Filme an. Oberhalb von 3 ML kommt es daher zu einer starken Expansion der Gitterkonstanten, die eine Verringerung der Lagenabstände und damit des Dipolmomentes ermöglicht. Die Phasenumwandlung zu Fe_3O_4(111) oberhalb von einer Schichtdicke von 4 ML reduziert zusätzlich das Dipolmoment der Filme.
Im Fall von dickeren Oxidfilmen lässt sich aber aufgrund des immens angestiegenen Dipolmoments der polaren Filme eine Stabilisierung allein aufgrund von Relaxationen nicht mehr erklären. Für die Stabilisierung von polaren Oxiden wurden eine Reihe von Mechanismen vorgeschlagen, die eine Umverteilung der elektronischen Zustandsdichte oder Veränderungen der Oberflächenstöchiometrie (durch Adsorbate oder Defekte) beinhalten [139,141,143]. Relaxationen oder eine Reduzierung des ionischen Bindungsanteils allein sind nicht in der Lage, polare Oberflächen zu stabilisieren. Bei Filmen ist die Situation aber anders, da zusätzlich auch die Terminierung zum Substrat beachtet werden muss [141]. Wie in den Kapiteln 2.5 und 4.2 ausführlich dargelegt, lässt sich so das endliche Oberflächendipolmoment der Sauerstoffterminierung von α-Fe_2O_3(0001) durch die starken Relaxationen durchaus ausgleichen. Die OH-terminierten α-Fe_2O_3(0001)-Filme, die sich in 10^{-5} mbar Sauerstoff bilden, stellen entsprechend Abb. 2.5.2b autokompensierte Filme dar. **Für die**

Stabilisierung von polaren Oxidfilmen sind die Terminierungen von beiden Grenzflächen des Filmes zum Substrat und zu der Gasphase von entscheidendem Einfluss. Die Terminierung an der Substrat-Grenzfläche ist dabei wegen der räumlichen Isolierung von der Gasphase inerter gegen Veränderungen von Umgebungsvariablen. Alle polaren Oxidfilme zeigen starke Relaxationen, die zusätzlich stabilisierend wirken.

Für die Präparation einphasiger, wohlgeordneter Eisenoxidfilme, die ihren Festkörperphasen vergleichbar sind, sind demnach im wesentlichen drei Bedingungen ausschlaggebend: Erstens muss man sich in dem entsprechenden thermodynamisch bestimmten Stabilitätsbereich befinden [55]. Zweitens muss die Filmdicke des Eisenoxidfilmes die Dicke einer Wiederholeinheit der Festkörperstruktur überschreiten [229]. Schließlich muss die Temperatur ausreichend hoch sein, damit die Phasenumwandlung zu der thermodynamisch stabilen Phase in dem jeweiligen Druck- und Temperaturbereich schnell genug abläuft. Die stark exotherme Oxidation zu der jeweilig stabilen Oxidphase stellt in der Regel genügend Energie für die erforderlichen Diffusionsprozesse zur Verfügung.

Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so bilden sich neuartige Filmstrukturen. Diese können außerordentlich wohlgeordnet sein wie unter Gleichgewichtsbedingungen gewachsene ultradünne FeO(111)-Filme auf Pt(111) oder Ru(0001) zeigen [129,130,334]. In Grenzbereichen der drei genannten Bedingungen erhält man meist „Zweiphasen-Ordnungsstrukturen“ (*biphase ordering*) [55,254], sowie vermehrt Defekte: Im Grenzbereich der Schichtdicke einer Fe_3O_4(111)-Wiederholeinheit auf Ru(0001) wachsen periodisch angeordnete Fe_3O_4(111)-Nanostrukturen in dem ca. 4 ML dicken FeO(111)-Film [33] (vgl. Kapitel 4.1). Entlang der Grenzlinien der thermodynamischen Stabilitätsbereiche bilden sich „Zweiphasen-geordnete“ FeO(111)-Oberflächenschichten auf Fe_3O_4(111)-Filmen [55,254]. α-Fe_2O_3(0001) bildet entsprechend dem von uns aufgestellten Modell in der Nähe der Phasengrenzlinie zu Fe_3O_4(111) (10^{-5} mbar O_2) O-Fehlstellen als Ausgangspunkt für eine Hydroxilierung. Genauso zeigen Fe_3O_4(111)-Filme in der Nähe zur Phasengrenze zur höher oxidierten α-Fe_2O_3-Phase vermehrt Defekte, nämlich Eisenfehlstellen [55]. Es werden also generell umso mehr Defekte gebildet, je näher man sich einer Phasengrenzlinie nähert.

Bei zu niedrigen Temperaturen oder hohen Aufdampfraten und kurzen Oxidationszeiten können sich Zwischenstufen der Oxidation wie γ-Fe_2O_3(111) bilden [55]. Auch polykristallines Fe_3O_4(111) lässt sich so präparieren (vgl. Kapitel 4.4). Der Nachteil bei der Präparation derartig kinetisch stabilisierter Strukturen besteht in der relativ geringen Reproduzierbarkeit, da die gebildeten Strukturen stark von der Substratmorphologie, Filmdicke und der Oxidationszeit abhängen und zu langes Oxidieren immer zu der thermodynamisch stabilen Phase führen sollte.

6.1.3 Substrateinfluss bei der Metalloxid-Heteroepitaxie

In dieser Arbeit wurden Eisenoxidfilme auf drei unterschiedlichen Substraten präpariert. Dabei wurden unterschiedliche Metalle (Pt vs. Ru) und unterschiedliche Defektkonzentrationen (Pt(111) vs. Pt(9 11 11)) eingesetzt. Dies ermöglicht eine vergleichende Diskussion des Substrateinflusses auf die Metalloxid-Heteroepitaxie.

Als Grundlage für die Diskussion greifen wir Gleichung (8) auf (vgl. Kapitel 2.4). Für die Diskussion des Substrateinflusses auf das Filmwachstum ist vor allem die Grenzflächenenergie γ_{in} von Bedeutung. γ_{in} ist die Energie zur Schaffung einer Grenzfläche. Sie beinhaltet die Wechselwirkung des Filmes mit dem Substrat an der Grenzfläche. Für $\gamma_{in} < 0$ ist die Wechselwirkung stark attraktiv und das abgeschiedene Filmmaterial sollte sich im Substrat lösen. Für $\gamma_{in} = 0$ ist keine Energie mit der Schaffung einer Grenzfläche verbunden, dies sollte streng nur für homoepitaktisches Wachstum gelten. Je näher die Grenzflächenenergie bei Null liegt, umso mehr ähnelt das Wachstumsverhalten unverspanntem, homoepitaktischem Wachstum.

Wie ausführlich in Kapitel 4.1 diskutiert, ist die Wechselwirkung von Ru mit Fe und O deutlich stärker als von Pt mit Fe und O. Da sich die FeO-Filme deutlich räumlich von beiden Substraten separieren, ist γ_{in} in beiden Fällen positiv, aber im Fall von FeO/Ru vermutlich deutlich kleiner. Entsprechend findet man ein unterschiedliches Verhalten der FeO-Filme auf beiden Substraten: Auf Pt(111) bilden sich vier unterschiedliche Koinzidenzstrukturen, die unterschiedliche Rotationen und Expansionen der Gitterkonstanten beinhalten. Auf Ru(0001) finden sich einfache Koinzidenzbeziehungen, bei denen der wachsende FeO-Film auf dem Substrat an bestimmten Stellen „einrastet“ („6 auf 8“- bzw. „7 auf 8“-Koinzidenzstrukturen). Aufgrund der ungünstigeren Wechselwirkung von Pt mit FeO „schwimmt“ der Film eher auf dem Substrat, und die Filme sind mit zunehmender Schichtdicke auch deutlich instabiler als auf Ru(0001), wo sich sogar bis zu 4 ML stabilisieren lassen. In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, dass FeO-Filme auf Pt(100) ebenfalls in der polaren (111)-Terminierung aufwachsen [337]. Pt(100)-Filme rekonstruieren normalerweise in eine Oberflächenschicht mit hexagonaler Symmetrie, allerdings zeigt sich, dass unter dem Einfluss der FeO(111)-Filme diese Rekonstruktion ausbleibt, und hexagonale FeO(111)-Filme auf einem quadratischen Pt(100)-(1x1)-Substrat wachsen. Shaikhutdinov et al. haben daraus gefolgert, dass die Substrat-Film-Fehlanpassung keine große Rolle für die Eisenoxid-Filmstruktur spielt. Diese Aussage muss nun eingeschränkt werden, da dies offensichtlich nur für das System FeO/Pt gilt, und vielmehr spezifisch durch die jeweilige Wechselwirkung von Metalloxid und

Substrat definiert wird. Wachstum auf einem quadratischen Ru-Substrat führt möglicherweise zu vollkommen anderen Strukturen.

Die unterschiedlichen Grenzflächenenergien von beiden Substraten zeigen sich auch in dem Einfluss von Stufen auf die Keimbildung. Wie in Kapitel 2.4 dargelegt, gilt generell, dass für $\gamma_{in} > \gamma_s + \gamma_f$ Keimbildung bevorzugt auf Terrassen stattfindet und bei $\gamma_{in} < \gamma_s + \gamma_f$ Stufen oder Hohlecken bevorzugt sind [68]. So konnten wir auf Ru(0001) tatsächlich eindeutig einen Einfluss von Stufen auf die Bildung von Fe_3O_4(111)-Inseln beobachten (vgl. Kapitel 4.1), während ein derartiger Einfluss bei einem Pt(111)-Substrat nicht beobachtet werden konnte [240]. Auch auf dem Pt(9 11 11)-Substrat mit einer hohen Stufendichte konnte im Prinzip das gleiche Stranski-Krastanov Wachstum wie auf Pt(111) beobachtet werden (vgl. Kapitel 4.4), d.h. auf Pt-Substraten ist die Grenzflächenenergie kleiner als auf Ru, und somit findet die Keimbildung bevorzugt auf Terrassen statt.

Von großer Bedeutung ist auch die elektronische Natur des Substrates. So ist zu erwarten, dass ein Metallsubstrat aufgrund der relativ „verschmierten“ elektronischen Zustandsdichte an der Oberfläche auf einen wachsenden Film leicht reagieren kann und unter dem Einfluss des Filmes rekonstruiert, um seine Zustandsdichte bestmöglich anpassen zu können, wie dies ja für Pt(100) auch beobachtet wurde [337]. Dies zeigt sich ebenfalls für das Wachstum von FeO(111) auf Pt(9 11 11), wo unter dem Einfluss des Eisenoxidfilms die Terrassenbreite verdreifacht wird (vgl. Kapitel 4.4). Demgegenüber besitzt ein Oxidsubstrat aufgrund des kovalenten Bindungsanteils gerichtetere Bindungen, was zu stärkeren Verspannungen und Fehlversetzungsstellen führen kann [101]. Aufgrund des ionischen Bindungsanteils ist aber gleichzeitig die elektrostatische Stabilität der wachsenden Filme zu berücksichtigen (s.o.). Das Oxidsubstrat kann Metall-, Sauerstoff- oder gemischt terminiert sein. Dementsprechend lässt sich je nach Substratterminierung eine für den jeweilig zu wachsenden Oxidfilm günstige Grenzflächenwechselwirkung erreichen. Dies haben wir für das Wachstum von einkristallinen ZrO_2-Filmen ausgenutzt, indem wir ein Ru(0001)-Substrat mit einem sauerstoffterminierten FeO(111)-Film vorbedeckt haben. Autokompensierte Wiederholeinheiten von polarem ZrO_2(111) bestehen aus O-Zr-O-Einheiten und erfordern eine O-Schicht an der Grenzfläche, die durch den FeO(111)-Film bereit gestellt wird. Polare Fe_3O_4(111)- und Fe_2O_3(0001)-Filme bestehen aus Fe_x-O-Fe_x-Wiederholeinheiten, und die entsprechend erforderliche Eisenterminierung an der Grenzfläche zum Substrat wird auf Pt(111) erreicht [273], so dass sogar ein als instabil geltender sauerstoffterminierter α-Fe_2O_3(0001)-Film erhalten werden kann (s. o.). Die Wechselwirkung von Zirkonium mit den meisten Metallen ist sehr stark (Legierungsbildung!), so dass möglicherweise erst die Verwendung eines FeO(111)-Films eine Grenzflächenenergie > 0 ermöglicht.

6.1.4 Zusammenfassung

Eine Reihe von Parametern bestimmen das Wachstum und die Struktur von Metalloxidfilmen. Die Umgebungsvariablen p,T geben die Phasenzusammensetzung vor. Dicke Filme bilden sich entsprechend der Festkörperthermodynamik. Bei dünnen Filmen dominiert der Einfluss der beiden Grenzflächen, und es können sich je nach Umgebungsvariablen unterschiedliche Oberflächenstrukturen und –terminierungen ausbilden. Diese beinhalten eine reiche Vielfalt an möglichen Strukturen, von selbstorganisierten potentiell magnetischen Fe_3O_4(111)-Nanodomänen über Fe-, O- und OH-terminierte Oberflächendomänen bis zu ultradünnen FeO(111)-Gleichgewichtsphasen ohne Festkörperanalogon. Die erforderliche Ionendiffusion zur Bildung der entsprechenden Phasen wird durch erhebliche Energiegewinne der stark exothermen Oxidationsprozesse und durch elektrostatisch günstigere Anordnungen ermöglicht.

Das ausgewählte Substrat bestimmt ganz entscheidend die Struktur des wachsenden Films. Die Grenzflächenenergie sollte größer Null sein, um eine Legierungsbildung zu vermeiden. Eine kleine Grenzflächenenergie bevorzugt tendenziell eher lagenweises Wachstum und zeigt einen größeren Einfluss von Stufen (oder anderen Defekten) auf die Keimbildung. Die Terminierung an der Grenzfläche kann das Wachstum von bestimmten Strukturen fördern und als instabil geltende polare Terminierungen stabilisieren. Dies alles muss berücksichtigt werden, wenn Ergebnisse aus Strukturuntersuchungen an Filmen, Einkristallen oder theoretische Rechnungen verglichen werden.

6.2 Strukturmerkmale und katalytische Funktion von Eisenoxidmodellkatalysatoren für die Dehydrierung von Ethylbenzol

6.2.1 Einleitung

Die katalytische Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol wird bei Temperaturen um 870 K in einem Ethylbenzol-Wasser Gasgemisch mit einem Verhältnis von etwa 1:5 bis 1:12 mit kaliumpromotierten Eisenoxidkatalysatoren durchgeführt. Modellkatalytische Studien, die ein tiefgehendes Verständnis dieser Reaktion erzielen sollen, erfordern es, die Komplexität der Wechselwirkungen der Gasatmosphäre mit dem Modellkatalysator schrittweise zu erhöhen. Dazu sind zunächst die Oberflächenstruktur und Reaktivität von unpromotierten, einphasigen und einkristallinen Eisenoxiden charakterisiert worden [26,338] (vgl. auch Kapitel 4.1, 4.2). Dabei hat sich gezeigt, dass auch unpromotiertes Fe_2O_3 katalytische Aktivität für die Dehydrierung von Ethylbenzol besitzt [35]. Binäre Eisenoxid-Filme wurden weiterhin mit Kalium promotiert und unter UHV-Bedingungen strukturell charakterisiert [28,35,294]. Es hat sich herausgestellt, dass je nach Temperatur zwei unterschiedliche ternäre Kaliumeisenoxide gebildet werden: $KFeO_2$ bei etwa 700 K, sowie $K_xFe_{22}O_{34}$(0001) bei etwa 970 K. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass der Katalysator bei technisch relevanten Temperaturen eine komplexe Oberflächenstruktur besitzt, die beide ternäre Verbindungen an der Oberfläche exponiert (vgl. Kapitel 4.3). Dabei bildet sich ein kaliumreicher $KFeO_2$-Film, der den größten Teil eines darunter gebildeten $K_xFe_{22}O_{34}$(0001)-Films bedeckt.

Obwohl in den in dieser Arbeit gezeigten Strukturuntersuchungen an Modellkatalysatorfilmen schon ein relativ hohes Maß an Komplexität erreicht ist, sind Untersuchungen des Einflusses der Gasatmosphäre unabdingbar. Der nächste Schritt in der Annäherung an katalytisch relevante Bedingungen besteht daher in einer Berücksichtigung der umgebenden Wasserdampf/Ethylbenzol-Gasatmosphäre. Die modellkatalytischen Studien werden daher in der weiteren Diskussion durch eine theoretische (thermodynamische) Betrachtung der umgebenden Wasseratmosphäre erweitert.

Im folgendem werden zunächst Berechnungen zu möglichen Gasphasenreaktionen in Ethylbenzol-Wasser Gemischen mit und ohne Sauerstoff durchgeführt, die Nebenreaktionen der oxidativen oder nicht-oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol simulieren. Die Zusammensetzung einer Gasatmosphäre aus Ethylbenzol, Wasser und Sauerstoff lässt sich durch die Equitherm-Software simulieren [53]. Dabei wird analog wie in Kapitel 2.3 für die Berechnung von Phasendiagrammen beschrieben eine Gasatmosphäre aus möglichen Reaktionsgasen definiert, diese besteht aus CO, CO_2, H_2, H_2O, O_2, Ethylbenzol (EB), Toluol, Benzol, CH_4, Ethan, Propan, Butan, CH_2O, Methanol, Ethanol, HCOOH, Acetaldehyd und Essigsäure. Alle Gase wurden in einer Gasphase zusammengefasst, und eine feste Phase aus C wurde definiert, um eine mögliche Verkokung zu

simulieren. Verschiedene Mengen H_2O und Ethylbenzol und gegebenenfalls O_2 wurden vorgegeben. Für komplexere Phasen wie chinoide Kohlenstoffphasen oder auch Styrol besitzt das Programm keine ausreichenden thermodynamischen Daten, diese können daher nicht berücksichtigt werden. Aufgrund der Gleichgewichtseinstellung der endothermen Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol lässt sich aus thermodynamischen Gründen unterhalb von 630°C eine maximale Umwandlung von 50% erhalten [30]. Derartige Gleichgewichtseinstellungen sind in den Rechnungen nicht berücksichtigt, die zeigen, dass Ethylbenzol gegenüber den gezeigten Verbindungen instabil ist und vollständig umgesetzt werden sollte. Die Ergebnisse dieser Simulationen sind in Abb. 6.2.1 zusammengefasst und die Kurven geben demanch lediglich einen Eindruck davon, welche stabilen Nebenprodukte bei der Dehydrierung zu Styrol auftreten können.

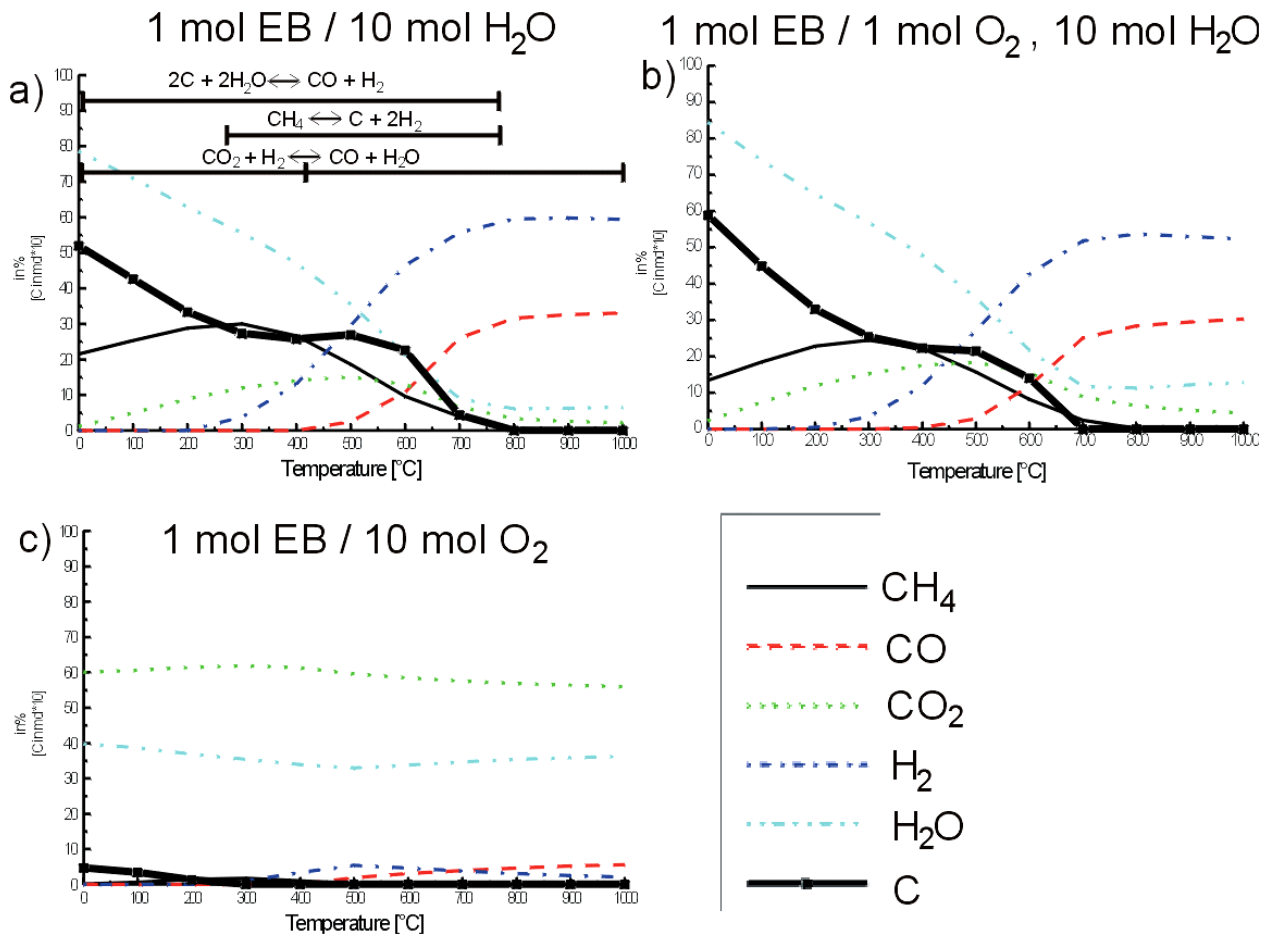


Abb. 6.2.1: *Thermodynamische Simulation der Gasphasenzusammensetzung, die sich aus einem Ethylbenzol-Wassergemisch* **(a)**, *aus einem Ethylbenzol-Wasser-Sauerstoffgemisch* **(b)** *und aus einem Ethylbenzol-Sauerstoffgemisch bildet* **(c)**. *Die Bildung von Styrol wird nicht berücksichtigt, daher geben die Kurven nur einen Eindruck möglicher Nebenprodukte der Dehydrierung von Ethylbenzol.*

Die in Abb. 6.2.1 gezeigten Kurven sind eine Überlagerung von drei Reaktionsgleichgewichten, die sich in Abhängigkeit der Temperatur verschieben:

$$C + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2H_2 \quad (34)$$

$$CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2 \quad (35)$$

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O \quad (36)$$

Zunächst einmal wird das Ethylbenzol zu Kohlenstoff, Methan und Wasser zersetzt. Bei niedriger Temperatur wird Kohlenstoff durch den Wasserdampf nach Gleichung (34) verbrannt (Kohlevergasung). Ab etwa 200°C zersetzt sich Methan zu Wasserstoff und Kohlenstoff, der wie bereits erwähnt nach den Gleichgewichten (34) und (36) oxidiert wird. Ab ~400°C wird die Wassergasshift-Reaktion (36) zunehmend stark auf die Seite von CO und Wasser verschoben, so dass bei ~900°C ein stabiler Gleichgewichtszustand erreicht wird. Es zeigt sich, dass bis ~650°C erhebliche Mengen Kohlenstoff gebildet werden, der die Katalysatoroberfläche verkoken und deaktivieren könnte. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt wird die Kohlenstoffbildung stark unterdrückt (Abb. 6.2.1b,c). In Anwesenheit von Sauerstoff kommt noch die Gleichung (37) hinzu.

$$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O \quad (37)$$

In reinem Sauerstoff dominiert über den gesamten Temperaturbereich die Totaloxidation der Kohlenwasserstoffe zu Kohlendioxid und Wasser. Das Abknicken der Kurven bei etwa 500°C zeigt einen leichten Einfluss der Wassergasshiftreaktion (36) bei hohen Temperaturen.

Interessanterweise wird die technische Dehydrierung von Ethylbenzol bei Temperaturen durchgeführt (~600°C), bei der ein zunehmender Einfluss der Wassergasshiftreaktion zu verzeichnen ist, während gleichzeitig die Kohlenstoffbildung stark abnimmt. Es wird also eine schnelle Verkokung der Oberfläche vermieden. Zudem wird das Katalysatorgift CO_2 aufgrund der Wassergasshiftreaktion bei diesen Temperaturen weitgehend dem Gasgleichgewicht entzogen. Aus thermodynamischer Sicht sollten leicht höhere Temperaturen (700°C) oder eine leichte Sauerstoffzugabe (10-20%) sogar günstiger sein, wie sich auch in kürzlich durchgeführten katalytischen Messungen herausgestellt hat [339]. In Sauerstoffatmosphäre können niedrigere Temperaturen verwendet werden, allerdings erfolgt dann eine oxidative Dehydrierung.

6.2.2 Mögliche Struktur-Reaktivitätsbeziehungen der katalytischen Dehydrierung von Ethylbenzol mit unpromotierten Fe_2O_3

Die katalytische Aktivität der binären Eisenoxide lässt sich aus den Adsorptionseigenschaften von Ethylbenzol und Styrol mit den spezifischen Eisenoxidoberflächen abschätzen. Abbildung 6.2.2 zeigt schematisch den Zusammenhang zwischen der Oberflächenstruktur, der Adsorptionsgeometrie und den spezifischen Desorptionsenergien von Ethylbenzol und Styrol auf den drei unterschiedlichen unpromotierten Eisenoxidoberflächen. Die Werte für die Fe-O Abstände wurden

aus dynamischen LEED-Rechnungen bzw. Photoelektronenbeugung ermittelt [258,272,303] (vgl. Kapitel 4.2), die Adsorptionsgeometrien wurden mit NEXAFS bestimmt [36,340] und die Desorptionsenergien wurden aus TDS und einer isosteren Auswertung von UPS-Isobaren erhalten [341,342]. Es zeigt sich, dass vor allem die Wechselwirkung der Eisenkationen mit den π-Elektronen des Phenylrings von Bedeutung ist, da die Eisenkationen den stärksten Beitrag zu der lokalen elektronischen Zustandsdichte an der Oberfläche besitzen [189,293]. Für einen bestimmten Abstand des Phenylringes zu der Oberfläche sollte eine attraktive Wechselwirkung bestehen und die bevorzugte flache Adsorptionsgeometrie über einen η^6-Komplex kann sich ausbilden [36]. Für sauerstoffterminierte Oberflächen ist die Wechselwirkung nur sehr schwach, und je tiefer die Eisenkationen unterhalb der O-Terminierung liegen, umso schwächer ist die Wechselwirkung. Dies führt zu geringeren Desorptionsenergien beider Moleküle ohne chemisorbierte Zustände auf FeO(111) und zu einer verkippten Adsorptionsgeometrie. Für eisenterminiertes Fe_3O_4(111) bilden sich stark gebundene chemisorbierte Adsorptionskomplexe, was ebenfalls ungünstig für die katalytische Aktivität ist, da Oberflächenplätze blockiert werden und für weitere Reaktionen zunehmend weniger Reaktionsplätze zur Verfügung stehen. Auf α-Fe_2O_3(0001) ist die attraktive Wechselwirkung mit Eisenkationen der zweiten Lage gerade noch stark genug, um chemisorbierte Komplexe zu bilden, aber zu schwach für eine zu starke Chemisorption und damit eine Deaktivierung der Oberfläche durch blockierte Oberflächenplätze. Der Eisen-Sauerstoffabstand bestimmt gewissermaßen die Acidität und damit die Reaktivität der jeweiligen Oberfläche gegenüber der Chemisorption von (basischen) Adsorbaten. Tatsächlich nimmt die katalytische Aktivität in der Reihe FeO(111) (inaktiv) < Fe_3O_4(111) < Fe_2O_3(0001) zu [35,339].

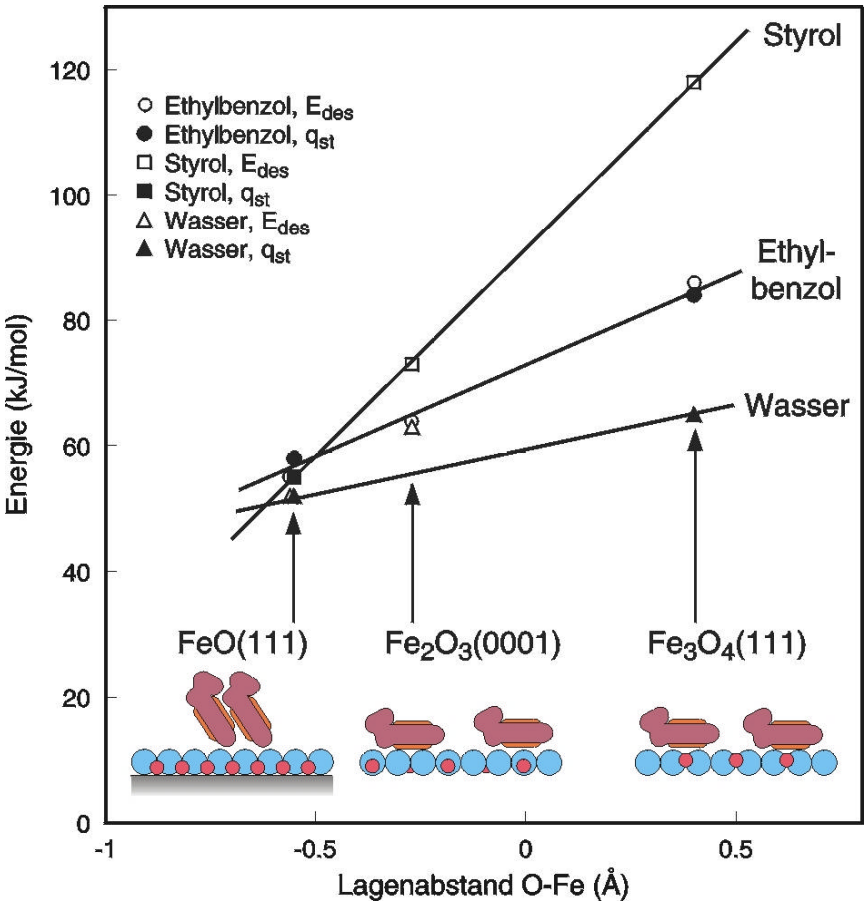


Abb. 6.2.2: *Schematische Darstellung des Zusammenhangs der geometrischen Oberflächenstruktur und der Adsorptionsgeometrie mit den Desorptionsenergien von Ethylbenzol und Styrol.*

Wie in Abschnitt 2.3.3 bereits diskutiert, verschieben sich die Stabilitätsbereiche der binären Eisenoxide in Wasseratmosphäre entsprechend des Wasserdissoziationsgleichgewichtes. Dabei hat das Wasser eine oxidierende (oder gegebenenfalls reduzierende) Wirkung allein entsprechend dem Sauerstoffpartialdruck, der sich aus dem Wasser bei einem bestimmten Druck-/Temperaturpaar bildet. Wie aus Abb. 2.3.2b ersichtlich ist demnach α-Fe_2O_3 die thermodynamisch stabilste Phase in 1 bar Wasser bei 870 K. In Abwesenheit von Wasser (modelliert durch Wasserpartialdrücke $<10^{-10}$ mbar) werden stark reduzierte Eisenoxidphasen gebildet (Fe, FeO, Fe_3O_4, vgl. Abb. 2.3.2b). Dieses Verhalten wurde kürzlich auch durch Untersuchungen an unpromotierten Fe_2O_3(0001) Filmen in einem Einkristallflussreaktor bestätigt [339]: In Abwesenheit von Wasser werden die Eisenoxidfilme schnell schrittweise unter Bildung von Fe_3O_4 reduziert. Möglicherweise findet also eine stöchiometrische Reduktion unter diesen Bedingungen statt. Die katalytische Aktivität konnte reinem Fe_2O_3 zugeordnet werden, eine schrittweise Reduzierung der Aktivität findet über Bildung von Fe_3O_4 statt [339]. Schließlich konnte eine noch geringere Aktivität auf einem Kohlenstofffilm beobachtet werden, der sich langsam auf dem Fe_3O_4 bildet und diesen deaktiviert.

In Wasseratmosphäre sind die Filme wesentlich länger stabil gegen eine Reduktion, die Filme werden also entsprechend der Thermodynamik durch die Wasseratmosphäre zu der bei diesen Bedingungen stabilen Phase oxidiert. Eine Rolle des Wassers kann also darin identifiziert werden, dass es die Reduktion des Eisenoxidfilmes verlangsamt. Die Rückoxidation des Katalysators erfolgt über den umgebenden Wasserdampf.

In vorhergehenden Untersuchungen hat sich gezeigt, dass die Oberfläche nach der Reaktion weitgehend sauber ist, aber viele Defekte gebildet werden [35,343]. *Batch*-Reaktorexperimente zeigen ebenfalls höhere Umsätze auf defektreichen Fe_2O_3-Filmen [343]. Entsprechend wurde ein Defektmechanismus postuliert, der Stufen des sauberen Fe_2O_3-Films als aktive Zentren enthält [35,36]. Dieses Modell ist in Abbildung 6.2.3 durch die im Rahmen dieser Arbeit nun vorliegenden Strukturinformationen ergänzt. Die LEED-Strukturuntersuchungen an Fe_2O_3(0001) haben gezeigt, dass die Oberfläche bereits bei relativ hohen Sauerstoffpartialdrücken hydroxiliert vorliegt (vgl. Kapitel 4.2). Vermutlich sind Sauerstofffehlstellen an der Oberfläche der Ausgangspunkt für diese Hydroxilierung [291]. Mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit ist Fe_2O_3 unter katalytischen Bedingungen zumindest teilweise hydroxiliert. Die Bildung von Sauerstofffehlstellen ist vermutlich mit einer relativ geringen freien Energie verbunden, und in der Tat sind Sauerstofffehlstellen der dominierende Defekttyp in Hämatit [344]. Möglicherweise liegen hydroxilierte und nicht-hydroxilierte Oberflächenbereiche nebeneinander in Domänen vor, wie es in STM-Untersuchungen beobachtet wurde [188,189] (vgl. Abb. 4.2.6). Die Domänen sind durch scheinbar 1.5 Å hohe Stufen getrennt, die im wesentlichen die unterschiedliche elektronische Struktur an der Fermi-Kante wiedergeben (durch die grauen Kästen veranschaulicht). Unter Berücksichtigung der ermittelten Oberflächenstruktur ergeben sich verschiedene mögliche Reaktionswege wie in Abbildung 6.2.3 dargestellt.

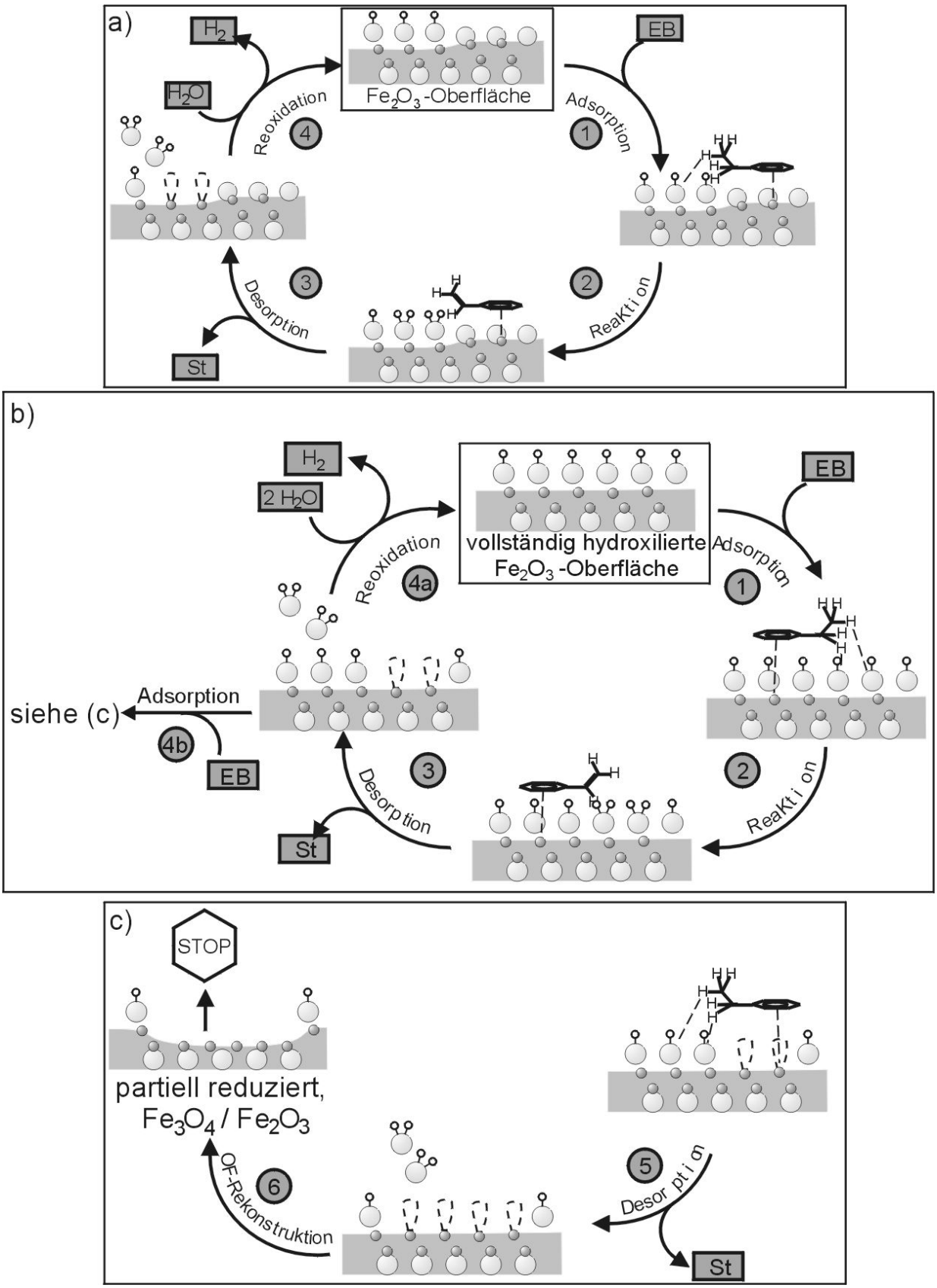


Abb. 6.2.3: *Mögliche Mechanismen für die katalytische Dehydrierung von Ethylbenzol an unpromotierten Fe_2O_3(0001) Domänengrenzen zwischen hydroxilierten und sauerstoffterminierten Domänen* **(a)**, *und auf hydroxilierten Domänen* **(b)**. **(c)** *Mögliche Nebenreaktion (Mechanismus der Deaktivierung) nach der Bildung von Sauerstofffehlstellen unter Bildung partiell reduzierter Fe_3O_4-Oberflächenbereiche. Die verschiedenen Modelle sind im Text erläutert.*

Im wesentlichen lassen sich drei potentielle Reaktionszentren unterscheiden: Saubere, sauerstoffterminierte Domänen (s.u.), hydroxilierte Domänen (Abb. 6.2.3b) sowie die dazwischen auftauchenden Domänengrenzen (Abb. 6.2.3a, s.u.).

Auf hydroxilierten Bereichen oder an der Domänengrenze zu unhydroxilierten Domänen kann ein Ethylbenzol über die Wechselwirkung mit den Eisenkationen in einer flachen Geometrie adsorbieren (Abb. 6.2.3a,b). Nach der Abstraktion von zwei Wasserstoffatomen bilden sich unter Desorption von zwei Wasseratomen zwei benachbarte Sauerstofffehlstellen, die durch die umgebende Wasseratomosphäre schnell wieder hydroxiliert werden sollten. Damit ist der katalytische Kreislauf geschlossen, und weitere Ethylbenzol-Moleküle können umgesetzt werden. Es ist wahrscheinlich, dass sich in Wasseratmosphäre in einem dynamischen Gleichgewicht ständig solche Fehlstellen bilden. Es ist also auch der Fall denkbar, dass ein Ethylbenzol an einer derartigen Fehlstelle, wo Eisenkationen direkt exponiert sind, adsorbiert (Abb. 6.2.3c). Wie ein Vergleich der Desorptionsenergien in Abb. 6.2.2 mit eisenterminierten Fe_3O_4(111) zeigt, sollte die Wechselwirkung an einem exponierten Eisenkation wesentlich stärker sein. Aus diesem Grund ist eine Ethylbenzol-Adsorption an diesen Defektplätzen möglicherweise sogar bevorzugt. Dementsprechend ist die Weiterreaktion wie in Abb. 6.2.3c unter Ausdehnung partiell reduzierter Defektbereiche unter Umständen schneller, als die Hydroxilierung der Fehlstellen. Auch Dieckmann hat darauf hingewiesen, dass bei hohen Defektkonzentrationen aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen ausgedehnte Defektcluster entstehen können [345]. Aufgrund der reduzierten Koordination ist es wahrscheinlich, dass derartig ausgedehnte Defektbereiche instabil sind (vgl. die Diskussion der Mechanismen von Rekonstruktionen in Kapitel 2.5). Um einen stabilen Oberflächenzustand zu bilden, wäre eine Rekonstruktion der elektronischen Oberflächenzustände notwendig, und aufgrund des reduzierten Charakters dieser Oberflächenregion wäre die Bildung von Fe_3O_4-Domänen eine Möglichkeit, um einen stabileren Oberflächenzustand zu erreichen. Dies wäre eine Erklärung dafür, dass in der Tat eine partielle Reduktion der Oberfläche im Laufe der Reaktion beobachtet wird [339], obwohl Fe_3O_4 in der Wasseratmosphäre aufgrund thermodynamischer Argumente zu Fe_2O_3 aufoxidiert werden müsste. Eine derartige Umstrukturierung der Oberflächenregion beinhaltet einen Wechsel in der Kristallstruktur von einem hexagonalen Gitter zu einer kubischen Spinellstruktur und sollte mit einer zunehmenden Rauhigkeit verbunden sein. Eine derartig aufgerauhte, partiell reduzierte Oberfläche ist in Abb. 6.2.4b gezeigt und mit einer typischen Morphologie direkt nach der Präparation vor katalytischen Messungen verglichen (Abb. 6.2.4a). Der in Abb. 6.2.4b gezeigte Film ist zudem durch kohlenstoffhaltige Ablagerungen bedeckt, die sich durch vorsichtiges Heizen in Sauerstoff entfernen lassen. Das dann

erhältliche LEED-Bild zeigt eine Überlagerung der Reflexe von Fe_2O_3 und Fe_3O_4. Der Reaktionsmechanismus ist also eine plausible Erklärung für die beobachtete Deaktivierung der Katalysatoroberfläche durch eine Reduktion zu Fe_3O_4.

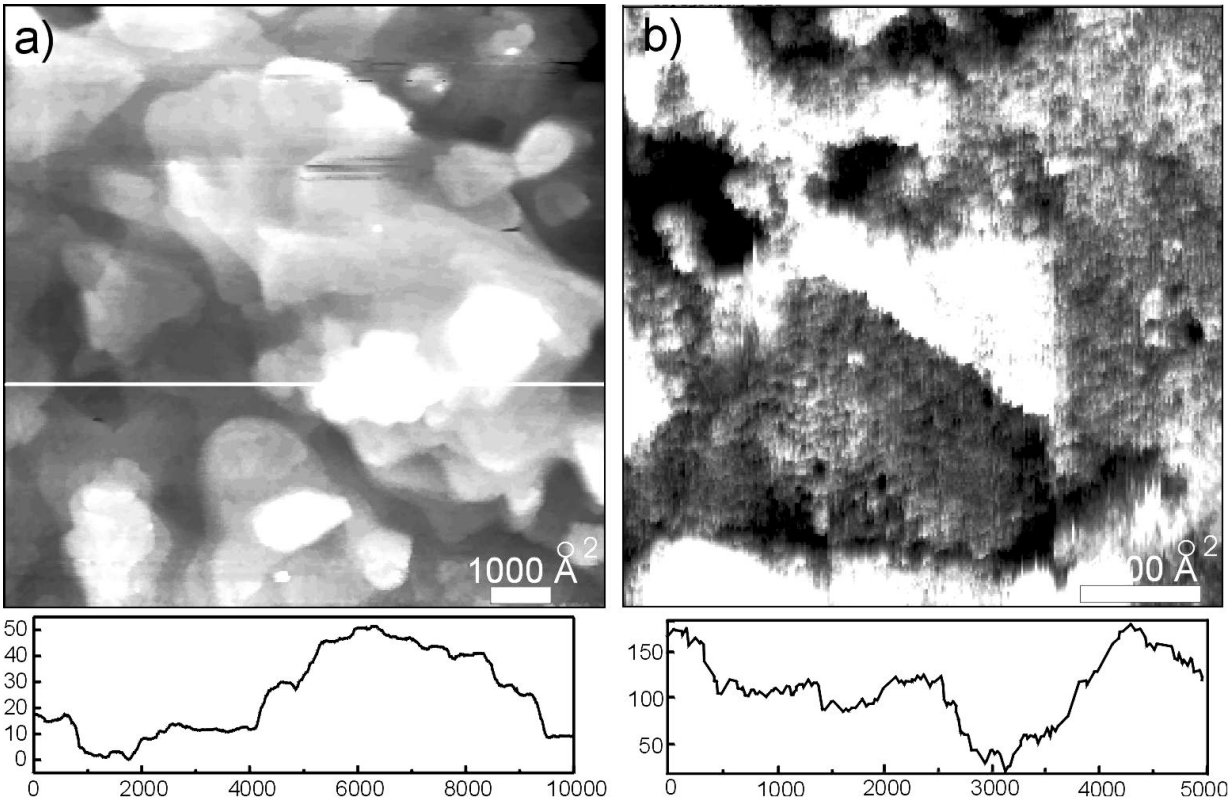


Abb. 6.2.4: *Typische Oberflächenmorphologie* **(a)** *vor (aus [239]) und* **(b)** *nach der katalytischen Dehydrierung von Ethylbenzol an unpromotierten Fe_2O_3. Nach der Reaktion ist der Film deutlich rauher, z. T. von Kohlenstoff bedeckt und besteht aus partiell reduzierten Fe_3O_4–Bereichen.*

Es sind noch weitere Reaktionsmechanismen denkbar, die allerdings nicht zu einem geschlossenen katalytischen Kreislauf mit einer unverändert vorliegenden Oberfläche führen, sondern eine fortschreitende Hydroxilierung der Oberfläche zur Folge haben. Da hydroxlierte Bereiche aber nach dem Mechanismus in Abb. 6.2.3b auch aktiv sein können, führt eine fortschreitende Hydroxilierung nicht zu einer Deaktivierung des Katalysators, und die in Abb. 6.2.5 gezeigten Mechanismen tragen ebenfalls zur katalytischen Aktivität bei. Auf noch nicht hydroxilierten Bereichen adsorbieren in einem ersten Schritt Ethylbenzol-Moleküle über eine attraktive Wechselwirkung des Phenylringes mit den Eisenkationen in einer flachen Adsorptionsgeometrie (Abb. 6.2.5a). Wasserstoffatome binden an demselben oder an zwei benachbarten Sauerstoffatomen der Oberfläche. Nach Desorption des Styrolmoleküls bleibt im zweiten Fall eine partiell hydroxilierte Oberfläche zurück, die selbst bei hohen Temperaturen stabil bleibt (vgl. Diskussion in Kapitel 4.2). Sterisch ungünstiger ist die Adsorption beider Wasserstoffatome an demselben Sauerstoffoberflächenatom,

in diesem Fall würde sich möglicherweise unter Desorption von H_2O eine Sauerstofffehlstelle bilden, die in einer Wasseratmosphäre instabil ist (vgl. Kapitel 4.2), und ebenfalls schnell hydroxiliert werden sollte, und somit ebenfalls zu einer im Reaktionsverlauf zunehmend hydroxilierten Oberfläche führen sollte.

Auch die Adsorption an einer Domänengrenze kann zu einer fortschreitenden Hydroxilierung führen (Abb. 6.2.5b). Die Adsorption des Ethylbenzolmoleküls kann auf beiden Seiten der Domänengrenzen geschehen, ist aber auf nicht-hydroxilierten Bereichen aufgrund elektrostatischer Kriterien wahrscheinlicher, da das Oberflächendipolmoment der polaren Fe_2O_3-Terminierungen selbst durch starke Relaxationen nie vollkommen ausgeglichen werden kann, während dies bei einer OH-Terminierung durchaus möglich ist [141] (vgl. Kapitel 2.5, 4.2, 6.1). Nach der Abstraktion der Wasserstoffatome bilden sich je nach den eingenommenen Adsorptionsplätzen nach Desorption von Wasser eine (Abb. 6.2.5b) oder zwei (Abb. 6.2.3a) Sauerstofffehlstellen. Die Weiterreaktion erfolgt wie bereits in Abb. 6.2.3 diskutiert, und entsprechend kommt es im weiteren Reaktionsverlauf zu einer unverändert vorliegenden Domänengrenze (Abb. 6.2.3a) oder einer Ausdehnung der hydroxilierten Bereiche (Abb. 6.2.5b). Gleichzeitig kann als Nebenreaktion die Ausdehnung der reduzierten Sauerstofffehlstellenbereiche wie in Abb. 6.2.3c diskutiert erfolgen.

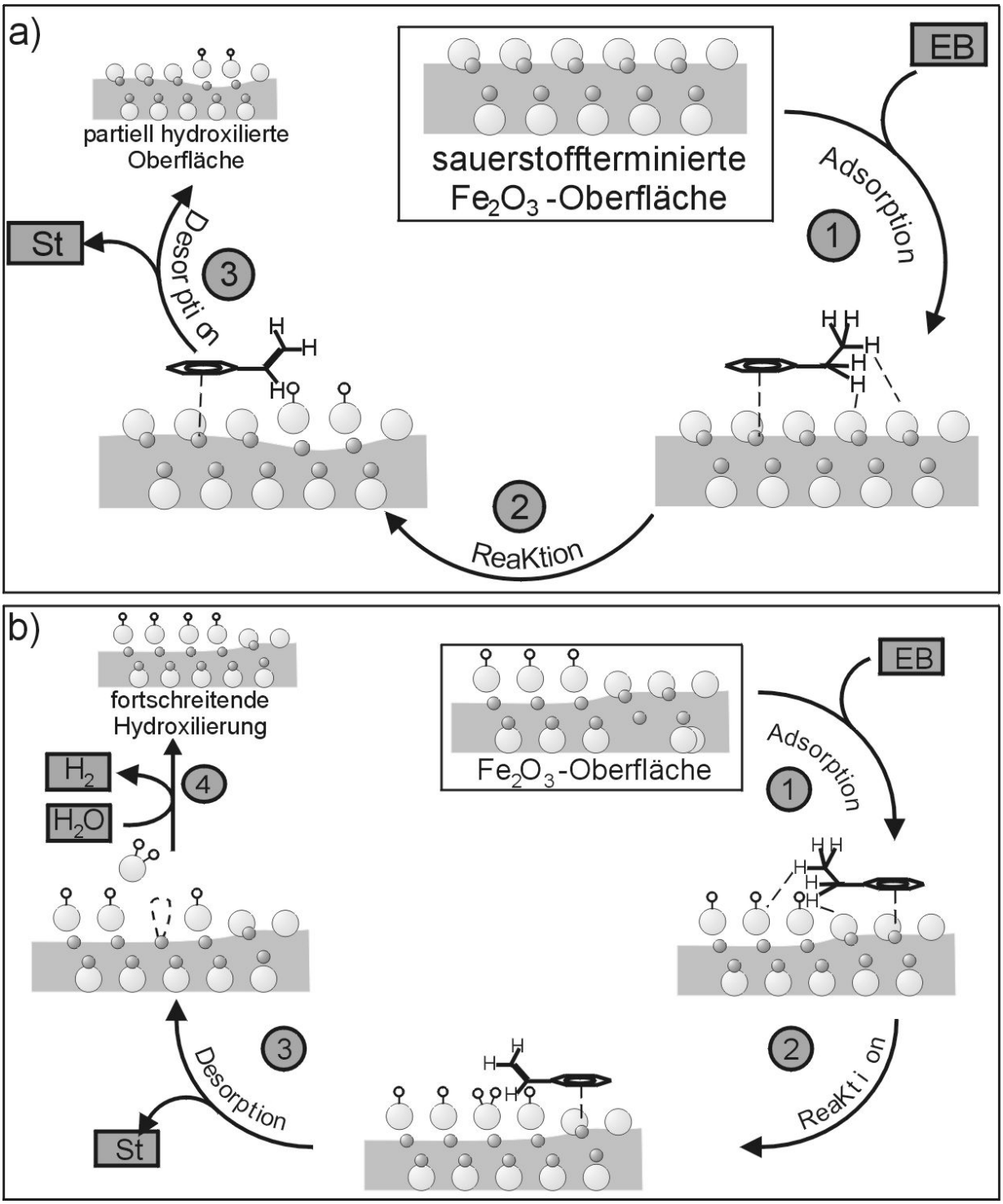


Abb. 6.2.5: *Mögliche Mechanismen für die Dehydrierung von Ethylbenzol auf einer sauerstoffterminierten* **(a)** *Oberfläche und an einer Domänengrenze* **(b)**, *die zu einer fortschreitenden Hydroxilierung von Fe_2O_3(0001) führen. Die beiden Modelle sind im Text erläutert.*

In katalytischen Messungen in einem Einkristallflussreaktor an unpromotierten Fe_2O_3(0001) Filmen hat sich gezeigt, dass keine Induktionsperiode auftaucht und dass die Aktivität nach einer gewissen Zeit abrupt um eine Größenordnung absinkt [339]. Die Oberfläche besteht dann (zumindest) partiell aus reduzierten Fe_3O_4-Bereichen. Das Fehlen einer Induktionsperiode zeigt, dass bereits zu Beginn

eine katalytisch aktive Oberfläche vorliegt, d.h. dass sauberes Fe_2O_3 katalytisch aktiv ist. Der abrupte Wechsel der Aktivität unter Bildung einer reduzierten Phase spricht gegen eine kontinuierliche Veränderung der Katalysatoroberfläche. Zunächst kann die reduzierte Oberfläche durch Sauerstoffdiffusion aus dem Fe_2O_3-Festkörperinneren zurück oxidiert werden. Erst wenn die reduzierten Domänen eine kritische Größe erreichen oder die Sauerstoffdiffusion zu langsam wird, dehnen sich die reduzierten Fe_3O_4-Bereiche schnell aus. Dies würde bedeuten, dass der Mechanismus aus Abb. 6.2.3c besonders schnell an Domänengrenzen von Fe_3O_4 und Fe_2O_3 statt findet, wo sich die reduzierten Bereiche sehr schnell ausdehnen können: An den Domänengrenzen besteht eine sehr starke Wechselwirkung des Phenylrings mit den Eisenkationen der partiell reduzierten Bereiche, gleichzeitig können die Wasserstoffatome der Ethylgruppe über Wasserstoffbrückenbindungen gut mit der hydroxilierten Fe_2O_3-Oberfläche wechselwirken, so dass in der Tat eine besonders günstige Reaktionsandordnung an derartigen Domänengrenzen besteht. Eine Erhöhung des Wasser/Ethylbenzol-Verhältnisses sollte sich nach dem Modell in Abb. 6.2.3 günstig für eine Reoxidation des Katalysators auswirken (Abb. 6.2.3b), ein höherer Anteil Ethylbenzol-Moleküle sollte die Reduktion bevorzugen (Abb. 6.2.3c).

Über die hier gemachten Spekulationen eines Reaktionsmechanismusses hinaus können auch weitere Strukturmerkmale (z.B. gleichartig terminierte Stufen wie zuvor postuliert [35]) einen Einfluss auf die Aktivität besitzen. Hierfür wäre es beispielsweise interessant, wenn es gelänge, gleichartig terminierte, gestufte Fe_2O_3(0001)-Filme zu präparieren, wie es für Fe_3O_4 in Kapitel 4.4 in Ansätzen geschehen ist.

6.2.3 Mögliche Struktur-Reaktivitätsbeziehungen bei der katalytischen Dehydrierung von Ethylbenzol mit kaliumpromotierten Eisenoxiden

Abbildung 6.2.6 fasst den Stand der Strukturuntersuchungen an kaliumpromotierten Eisenoxidmodellkatalysatoren zusammen. Ausgehend von den binären Eisenoxiden wurden die Modellkatalysatorfilme hinsichtlich ihrer strukturellen Komplexität dem Katalysator angenähert, indem zunächst ternäre, einphasige promotierte Verbindungen charakterisiert wurden. Schließlich konnte die komplexe Oberflächenstruktur, die sich bei Temperaturen der technischen Katalyse bildet, erschlossen werden. Unter diesen Bedingungen werden zwei ternäre Verbindungen an der Oberfläche exponiert, nämlich ein kaliumreicherer $KFeO_2$-Film, der den größten Teil einer darunter gebildeten $K_xFe_{22}O_{34}$(0001)-Phase bedeckt.

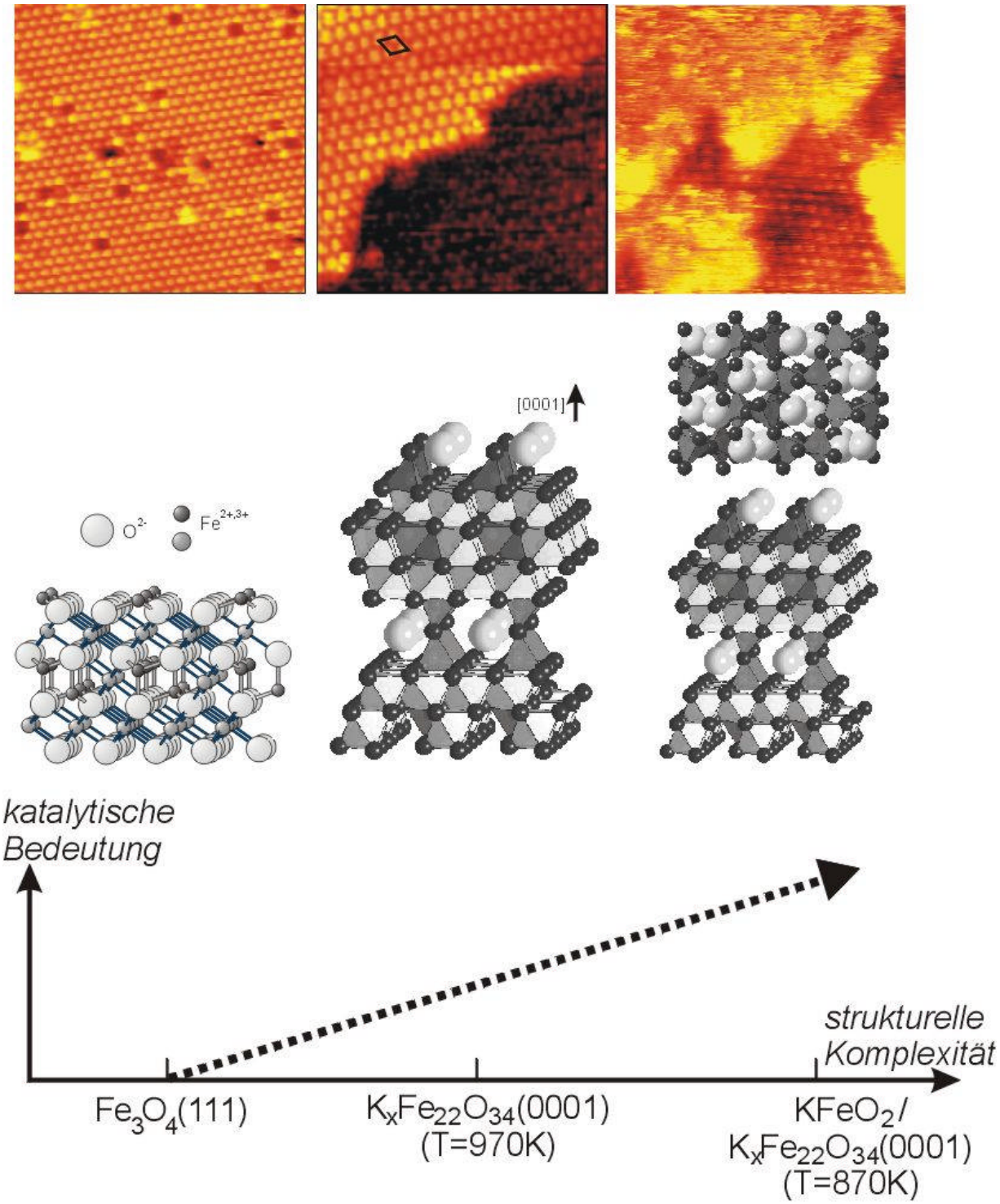


Abb. 6.2.6: *Schematische Übersicht über den Stand der Charakterisierung der katalytisch aktiven Oberfläche von kaliumpromotierten Eisenoxidfilmen.*

Damit konnten früher gemachte Untersuchungen an technischen Katalysatorproben bestätigt werden [31]. Als aktiver Zustand des Katalysators wird eine $KFeO_2$-Verbindung diskutiert, die sich auf einem Kern bildet, der aus $K_2Fe_{22}O_{34}$ besteht [31]. Eine Langzeitdeaktivierung geschieht durch die Bildung und räumliche Segregation von Fe_3O_4 und KOH. Das $K_2Fe_{22}O_{34}$ dient als ein Kaliumspeicher für die aktive $KFeO_2$-Phase. Eine Kurzzeitdeaktivierung durch eine Verkokung der

Oberfläche wird durch das Wasser im Reaktionsgas (Kohlevergasung, Wassergasshiftreaktion) vermindert. Ein entsprechendes Modell ist in Abb. 1.3.2 dargestellt.

Das dort gemachte Modell kann nun durch die Beobachtung ergänzt werden, dass möglicherweise auch unter katalytisch relevanten Bedingungen beide Phasen an der Oberfläche exponiert sein können und möglicherweise unterschiedliche Funktionen in der Katalyse ausüben könnten.

Die Ähnlichkeiten mit technischen Katalysatorproben legen nahe, dass die Druck- und Materiallücke für die Kaliumeisenoxid-Modellkatalysatorproben überbrückt ist. Aufgrund der hohen Reaktivität von Kaliumverbindungen gegenüber Wasser sollte die Gasatmosphäre jedoch sehr entscheidend auf den Katalysator wirken. Die gleichen ternären Eisenoxidphasen bilden sich auch in 10^{-8} mbar Wasseratmosphäre [38]. Der unter katalytischen Bedingungen vorhandene Wasserdampf führt aber mit hoher Wahrscheinlichkeit zu einer Reaktion mit den Kaliumverbindungen unter Bildung von KOH. Eine derartige Zersetzung der Kaliumeisenoxidfilme durch Restgaswasser wurde mit XPS beobachtet und wird auch thermodynamisch erwartet [38]. Erhöhte Temperaturen führen zur Desorption des KOH. Die Bildung der kaliumreichen $KFeO_2$ Oberflächenphase konkurriert unter Reaktionsbedingungen mit der KOH-Bildung und -Desorption, daher hängt die Bildung dieser Phase von der Bildungsrate ab. Die Bildung von KOH muss in einem dynamischen Prozess durch Segregation von K aus dem darunterliegenden $KFe_{22}O_{34}$ kompensiert werden. Auf diese Weise agiert der darunterliegende $KFe_{22}O_{34}$-Film als ein Kaliumreservoir für die Bildung der kaliumreichen $KFeO_2$-Oberflächenphase. Die erforderliche Kaliumdiffusion ist ein sehr schneller Prozess, wie sich in XPS-Messungen zeigt, da bereits bei 300 K Kaliummetall schnell unter Bildung von KO_2 oxidiert wird [38]. Es ist aber nicht ganz klar, wie ein vollständiger Kaliumaustrag unter katalytischen Bedingungen verhindert wird. Die Deaktivierung des Katalysators durch Zersetzung zu Fe_3O_4 und KOH ist ein langsamer Prozess [31]. Möglicherweise dient ein kohlenstoffhaltiger Film als schützende Schicht, die einen Kaliumaustrag durch die räumliche Trennung von der Gasphase erschwert. Zudem ist bekannt, dass Alkalimetallpromotoren die Kohlevergasung katalysieren [346]. Es besteht auch die Möglichkeit, dass der sich bildende Kohlenstofffilm die eigentlich katalytisch aktive Spezies enthält, und dass der Kaliumeisenoxidfilm zur Bildung dieser aktiven Kohlenstoffspezies notwendig ist [35]. Allerdings wurde in den Experimenten von Kuhrs et al. möglicherweise die oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol untersucht. Tatsächlich konnte gezeigt werden, dass verschiedene Kohlenstoffspezies (Russ, Graphit, „Nanozwiebeln“, „Nanofilamente“) eine ausgezeichnete Aktivität und Ausbeute zeigen [40,41]. Zur Zeit werden Experimente durchgeführt, die klären sollen, ob bei der nicht-oxidativen Dehydrierung auch kohlenstoffhaltige Ablagerungen oder der komplexe Kalium-Eisenoxid Katalysator die katalytisch aktive Phase ist.

Weitere Erkenntnisse über die katalytische Dehydrierung von Ethylbenzol an kaliumpromotierten Eisenoxiden sollten sich durch *in-situ* Studien der Korrelation der katalytischen Aktivität mit der Kohlenstoffbildung auf kaliumpromotierten Modellkatalysatorfilmen und durch Untersuchung von kohlenstoffhaltigen Modellsystemen ergeben.

6.2.4 Zusammenfassung: Die katalytische Dehydrierung von Ethylbenzol

Katalytisch aktiv sind hydroxilierte Fe_2O_3-Oberflächenbereiche bzw. Domänengrenzen zwischen hydroxilierten und nicht-hydroxilierten Bereichen. Aufgrund von Dehydrierungsreaktionen an nicht-hydroxilierten Domänen und Domänengrenzen sollte im Laufe der Reaktion der Anteil hydroxilierter Oberflächenbereiche zunehmen. Gleichzeitig können sich auf bereits hydroxilierten Domänen Sauerstofffehlstellen bilden, die schnell zu ausgedehnten partiell reduzierten Defektbereichen weiterreagieren, was schließlich zu der Bildung von reduzierten Fe_3O_4-Oberflächenregionen und einer zunehmenden Rauhigkeit der Oberfläche führt. In Abwesenheit von Wasser wurde eine deutlich schnellere Reduktion zu Fe_3O_4 beobachtet. Dies ist in Übereinstimmung mit den diskutierten Mechanismen, da eine Rückoxidation der Fehlstellen durch Hydroxilierung in diesem Fall ungünstiger wird und der Reduktionsmechanismus durch den sich bildenden Wasserstoff an Bedeutung gewinnt. Zusätzlich ist unter diesen Bedingungen Fe_3O_4 auch thermodynamisch stabiler als Fe_2O_3 (vgl. Abb. 2.3.2b für niedrige Wasserpartialdrücke).

Für den aktiven Zustand des promotierten Eisenoxidkatalysators konnte das Hülle-Kern Modell von Muhler et al. durch die modellkatalytischen Studien bestätigt werden [31]. Es bildet sich demnach ein dünner kaliumreicher $KFeO_2$-Film auf einem $K_xFe_{22}O_{34}$-Substrat. Wasser führt zur Desorption von KOH und einer Langzeitdeaktivierung des Katalysators. Die $K_xFe_{22}O_{34}$-Phase dient als Kaliumreservoir zur dynamischen Rückbildung der $KFeO_2$-Phase. Beide Phasen sind an der Oberfläche exponiert und können möglicherweise unterschiedliche katalytische Funktionen ausüben. Unklar bleibt, ob sich ein katalytisch aktiver Kohlenstofffilm auf der kaliumhaltigen Oberfläche bildet, der nachgewiesenermaßen außerordentlich gute Ausbeuten und Selektivitäten bei der oxidativen Dehydrierung besitzt [40,41], oder ob die kohlenstoffhaltigen Ablagerungen nur einen schnellen Kaliumaustrag verhindern. Entsprechende Untersuchungen sind zur Zeit im Gange.

Zum Abschluss sei darauf hingewiesen, dass die vorgestellten Untersuchungen die Limitierungen des UHV-Ansatzes in der Katalyseforschung deutlich machen. Der postulierte Reaktionsmechnanismus an unpromotiertem Fe_2O_3 beinhaltet als wesentliches Element die Bildung hydroxilierter Oberflächenbereiche. Diese konnten erst durch systematische Strukturuntersuchungen über einen weiten Bereich der Drucklücke mit LEED identifiziert werden

(vgl. Kapitel 4.2). Letzten Endes sind modellkatalytische Studien und theoretische Betrachtungen alleine nur eingeschränkt in der Lage, die Vorgänge bei der katalytischen Dehydrierung von Ethylbenzol zu beschreiben. Ohne die Anwendung von *in-situ* Techniken wird es äusserst schwierig sein, die Synergien der komplexen Wechselwirkung der Gasatmosphäre bei katalytisch relevanten Temperaturen und Drücken mit der thermodynamisch und kinetisch unter diesen Bedingungen dynamisch gebildeten Oberflächenmorphologie und -struktur zu identifizieren. Allerdings zeigen Parallelen zu Experimenten an technischen Katalysatorproben, dass die Ergebnisse aus unseren modellkatalytischen Untersuchungen im Fall der katalytischen Dehydrierung von Ethylbenzol auf unpromotierten und promotierten Eisenoxiden sehr gut mit realkatalytische Messungen korrelieren lassen [31,347].

Literatur:

[1] *Handbook of heterogenous catalysis*, Eds.: G. Ertl, H. Knötzinger, J. Weitkamp, Wiley-VCH (1997).

[2] P. Marcus, Electrochim. Acta **43** (1998), 109.

[3] C. Stampfl, M. V. Ganduglia-Pirovano, K. Reuter, M. Scheffler, Surf. Sci. **500** (2002), 368.

[4] J. P. Ferris, A. R. Hill, R. H. Liu, L. E. Orgel, Nature **381** (1996), 59.

[5] W. M. Heckl, S. J. Sowerby, *Theorien zur Entstehung des Lebens*, in: Genwelten, Du Mont Verlag, Köln (1998).

[6] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides*, VCH Weinheim 1996.

[7] E. H. Lee, Catal. Rev. **8** (1975), 285.

[8] J. W. Geus, Appl. Catal. **25** (1986), 313.

[9] M. Muhler, R. Schlögl, G. Ertl, J. Catal. **138** (1992), 413.

[10] J. E. Turner, M. Hendewerk, J. Parmeter, D. Neiman, G. A. Somorjai, J. Electrochem. Soc. **131** (1984), 1777.

[11] D. S. Toledano, V. E. Henrich, J. Phys. Chem. **B105** (2001), 3872.

[12] M. A. Van Hove, Prog. Surf. Sci. **64** (2000), 157.

[13] D.N. Denzler, Ch. Hess, S. Funk, G. Ertl, M. Bonn, Ch. Frischkorn, M. Wolf, *Surface femtochemistry: Ultrafast reaction dynamics driven by hot electron mediated reaction pathways.,* in Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Dynamics in Molecular Science, Eds. A. Douhal and J. Santamaria (World Scientific, Singapore, 2002), S. 652-662.

[14] R. Schlögl, A. Knop-Gericke, M. Hävecker, U. Wild, D. Frickel, T. Ressler, R. E. Jentoft, J. Wienhold, G. Mestl, A. Blume, O. Timpe, Y. Uchida; Top. Catal. **15**, 219 (2001)

[15] B.A. Sexton and G.A. Somorjai; J. Catal. **47** (1977) 167.

[16] D.J. Dwyer and G.A. Somorjai, J. Catal. **52**, 291 (1978)

[17] D.W. Goodman, R.D. Kelly, T.E. Madey, J.T. Yates; J. Catal. **63**, 226 (1980)

[18] J. A. Rodriguez, D. W. Goodman, Surf. Sci. Rep. **14** (1997), 1.

[19] G. Ertl; in *Catalytic Ammonia Synthesis*, Ed. J.R. Jennings, Plenum, New York, 1983.

[20] J.K. Norskov and P. Stoltze; Phys. Rev. Lett. **55**, 2502 (1985)

[21] T. Zambelli, J. Wintterlin, J. Trost, G. Ertl, Science **273** (1996), 1688.

[22] G. Ertl, J. Mol. Catal. **A182-183** (2002), 5.

[23] H. Over, Y. D. Kim, A. P. Seitsonen, S. Wendt, E. Lundgren, M. Schmid, P. Varga, A. Morgante, G. Ertl, Science **287** (2000), 1474.

[24] U. Diebold, J. Lehman, T. Mahmoud, M. Kuhn, G. Leonardelli, W. Hebenstreit, M. Schmid, P. Varga, Surf. Sci. **411** (1998), 137.

[25] M. Hendewerk, M. Salmeron, G. A. Somorjai, Surf. Sci. **172** (1986), 544.

[26] W. Weiss, R. Schlögl, Top. Catal. **13** (2000), 75.

[27] M. Bäumer, H.-J. Freund, *Prog. Surf. Sci.,* **61** (1999), 127.

[28] H.-J. Freund, Surf. Sci. **500** (2002), 271.

[29] F. C. Jentoft, A. Fischer, G. Weinberg, U. Wild, R. Schlögl, Stud. Surf. Sci. Cat. **130** (2000), 209.

[30] K. Kochloefl, *Handbook of heterogenous catalysis*, Eds.: G. Ertl, H. Knötzinger, J. Weitkamp, Wiley-VCH (1997).

[31] M. Muhler, J. Schütze, M. Wesemann, T. Rayment, A. Dent, R. Schlögl, G. Ertl, J. Catal. **126** (1990), 339.

[32] S. Carra, L. Forni, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. **4** (1965), 281.
[33] T. Hirano, Appl. Catal. **26** (1986), 65.
[34] K. Coulter, D. W. Goodman, R. G. More, Catal. Lett. **31** (1995), 1.
[35] C. Kuhrs, Y. Arita, W. Weiss, W. Ranke, R. Schlögl; Top. Catal. **14**, 111 (2001)
[36] Y. Joseph, M. Wühn, A. Niklewski, W. Ranke, W. Weiss, C. Wöll, R. Schlögl, Phys. Chem. Chem. Phys. **2** (2000), 5314.
[37] Sh. K. Shaikhutdinov, W. Weiss and R. Schlögl, Appl. Surf. Sci. **161** (2000), 497-507.
[38] Y. Joseph, G. Ketteler, C. Kuhrs, W. Ranke, W. Weiss, R. Schlögl, Phys. Chem. Chem. Phys. **3** (2001), 4141.
[39] N. Maksimova, G. Mestl, R. Schlögl, Stud. Surf. Sci. Catal. **133** (2001), 383.
[40] G. Mestl, N. I. Maksimova, N. Keller, V. V. Roddatis, R. Schlögl, Angew. Chem. **113** (2001), 2122.
[41] N. Keller, N. I. Maksimova, V.V. Roddatis, M. Schur, G. Mestl, Y. V. Butenko, V. L. Kuznetsov, R. Schlögl, Angew. Chem. Int. Ed. **41** (2002), 1885.
[42] C. Gleitzer, Key Eng. Mat. **125-126** (1997), 355.
[43] T. Katsura, B. Iwasaki, S. Kimura, J. Chem. Phys. **47** (1967), 4559.
[44] B. A. Wechsler, D. H. Lindsley, C. T. Prewitt, Am. Min. **69** (1984), 754.
[45] M. E. Fleet, J. Solid State Chem. **62** (1986), 75.
[46] R. Dieckmann, H. Schmalzried, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **81** (1977), 344.
[47] R. Dieckmann, H. Schmalzried, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **81** (1977), 414.
[48] E. J. Verwey, P. W. Haayman, F. C. Romeijn, J. Chem. Phys. **15** (1947), 4559.
[49] H. S. Shin, S.-J. Kwon, J. Korean Ceramic Soc. **30** (1993), 499.
[50] R. E. Newnham, Y. M. deHaan, Z. Kristallogr. **117** (1962), 235
[51] W. Weiss, Surf. Sci. **377-379** (1997), 943.
[52] J. Koehler, W. Urland, J. Solid State Chem. **124** (1996), 169.
[53] EQUITHERM, Version 3.0, VCH Scientific Software, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1993.
[54] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 1992.
[55] G. Ketteler, W. Weiss, W. Ranke, R. Schlögl, Phys. Chem. Chem. Phys. **3** (2001), 1114.
[56] A. Muan, Am. J. Sci. **256** (1958), 176.
[57] L. S. Darken, W. Gurry, J. Am. Chem. Soc. **67** (1945), 1398.
[58] J. A. Barbero, M. A. Blesa, A. J. G. Maroto, Z. Phys. Chem. Neue Folgen **124** (1981), 139.
[59] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, de Gruyter, Berlin 1985.
[60] H. H. Le, E. Ghali, J. Appl. Electrochem. **23** (1993), 72.
[61] I. Diakanov, I. Khodakovsky, J. Schott, E. Sergeev, Eur. J. Mineral. **6** (1994), 967.
[62] I. Eliezer, R. A. Howard, High Temp. Sci. **10** (1978), 1.
[63] G. Eriksson, P. Wu, A. D. Pelton, Calphad **17** (1993), 189.
[64] N. V. Dvoretskii, E. G. Stepanov, T. N. Sudzilovskaya, G. R. Kotelnikov, V. V. Yun, Inorg. Mater. **25** (1989), 242.
[65] T. Takahashi, K. Kuwabara, Y. Kase, Denki Kagaku **43** (1975), 273.
[66] C. J. M. Rooymans, C. Langereis, J. A. Schulkes, Solid State Commun. **4** (1965), 85.
[67] N. V. Dvoretskii, E. G. Stepanov, V. V. Yun, Inorg. Mater. **27** (1991), 1064.

[68] E. Bauer, Z. Kristallogr. **110** (1958), 372 und 395.
[69] J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. **74** (1995), 434.
[70] G. H. Gilmer, H. Huang, C. Roland, Comp. Mat. Sci. **12** (1998), 354.
[71] I. Daruka, A.-I. Barabási, Phys. Rev. Lett. **79** (1997), 3708-
[72] E. Pehlke, N. Moll, M. Scheffler, Appl. Phys. **A65** (1997), 525.
[73] I. M. Lifschitz, V. V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids **19** (1961), 35.
[74] C. Wagner, Z. Elektrochem. **65** (1961), 581.
[75] B. K. Chakraverty, J. Phys. Chem. Solids **28** (1967), 2401 und 2413.
[76] J. V. Barth, H. Brune, Phys. i. uns. Zeit **29** (1998), 251.
[77] E. Bauer, J. H. Van der Merwe, Phys. Rev. **B33** (1986), 3657.
[78] F. J. Himpsel, J. E. Ortega, G. J. Mankey, R. F. Willis, Adv. Phys. **47** (1998), 511.
[79] Z. Zhang, M. G. Lagally, Science **276** (1997), 377.
[80] M. G. Lagally, Z. Zhang, Nature **417** (2002), 907.
[81] R. Stumpf, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **72** (1994), 254.
[82] E. D. Williams, Surf. Sci. **299/300** (1994), 502.
[83] B. Lang, R. W. Joyner, G. A. Somorjai, Surf. Sci. **30** (1972), 440.
[84] E. Hahn, H. Schief, V. Marsico, A. Fricke, K. Kern, Phys. Rev. Lett. **72** (1994), 3378.
[85] C. Herring, Phys. Rev. **82** (1951), 87.
[86] J. Tersoff, Y. H. Phang, Z. Zhang, M. G. Lagally, Phys. Rev. Lett. **75** (1995), 2730.
[87] M. Yoon, S. G. J. Mochrie, D. M. Zehner, G. M. Watson, D. Gibbs, Surf. Sci. **338** (1995), 225.
[88] D. W. Blakely, G. A. Somorjai, Surf. Sci. **65** (1977), 419.
[89] G. Comsa, G. Mechtersheimer, B. Poelsma, Surf. Sci. **119** (1982), 159.
[90] E. Herrero, J. M. Orts, A. Aldaz, J. M. Feliu, Surf. Sci. **440** (1999), 259.
[91] J. A. Venables, Surf. Sci. **299/300** (1994), 798.
[92] H. Brune, Surf. Sci. Rep. **31** (1998), 121.
[93] A. G. Naumovets, Z. Zhang, Surf. Sci. **500** (2002), 414.
[94] G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, John Wiley & Sons, New York 1994.
[95] M. Bäumer, J. Libuda, H.-J. Freund, in: *Chemisorption and Reactivity on Supported Clusters and Thin Films*, R. M. Lambert, G. Pacchioni (Eds.), Kluwer Academic Press (1997), NATO ASI Series E Vol., S. 61-104.
[96] S. A. Chambers, T. Droubay, D. R. Jennison, T. R. Mattsson, Science **297** (2002), 827.
[97] S. A. Chambers, Surf. Sci. Rep. **39** (2000), 105.
[98] J. Wollschläger, D. Erdös, K.-M. Schröder, Surf. Sci. **402-404** (1998), 272.
[99] A. U. Mani, K. Shalini, A. Wohlfart, A. Devi, S. A. Shivashankar, J. Cryst. Growth **240** (2002), 157.
[100] S. Gota, E. Guiot, M. Henriot, M. Gautier-Soyer, Phys. Rev. **B60** (1999), 14387.
[101] C.-M. Wang, S. Thevuthasan, F. Gao, D. E. McCready, S. A. Chambers, Thin Solid Films **414** (2002), 31.
[102] Y. Gao, S. A. Chambers, J. Cryst. Growth **174** (1997), 446.
[103] S. Thevuthasan, W. Jiang, D. E. McCready, S. A. Chambers, Surf. Interf, Anal. **27** (1999), 194.
[104] R. A. McKee, F. J. Walker, E. D. Specht, G. E. Jellison Jr., L. A. Boatner, J. H. Harding, Phys. Rev. Lett. **72** (1994), 2741.
[105] T. Fujii, D. Alders, F. C. Voogt, T. Hibma, B. T. Thole, G. A. Sawatzky, Surf. Sci. **366** (1996), 579.

[106] S. Gota, E. Guiot, M. Henriot, M. Gautier-Soyer, Surf. Sci. **454-456** (2000), 796.

[107] Q. Guo, S. Lee, D. W. Goodman, Surf. Sci. **437** (1999), 38.

[108] M. Sambi, M. Della Negra, G. Granozzi, Thin Solid Films **400** (2001), 26.

[109] C. B. Eom, R. J. Cava, R. M. Fleming, J. M. Philips, R. B. van Dover, J. H. Marshall, J. W. P. Hsu, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., Science **258** (1992), 1766.

[110] M. G. Norton, C. B. Carter, Scann. Microscopy **6** (1992), 385.

[111] V. C. Matijasevic, B. Ilge, B. Stäuble-Pümpin, G. Rietveld, F. Tuinstra, J. E. Mooij, Phys. Rev. Lett. **76** (1996), 4765.

[112] S. Gan, Y. Liang, D. R. Baer, Phys. Rev. **B63** (2001), 121401(R).

[113] V. Maurice, H. Talah, P. Marcus, Surf. Sci. **304** (1994), 98.

[114] M. Bäumer, D. Cappus, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, G. Wilhelm, A. Brodde, H. Neddermeyer, Surf. Sci. **253** (1991), 116.

[115] P. W. Tasker, D. M. Duffy, Surf. Sci. **137** (1984), 91.

[116] J. R. Heffelfinger, C. B. Carter, Surf. Sci. **389** (1997), 188.

[117] B. Müller, Surf. Rev. Lett. **8** (2001), 169.

[118] C. Teichert, Phys. Rep. **365** (2002), 335.

[119] J. M. Moison, F. Houzay, F. Barthe, L. Leprince, E. André, O. Vatel, Appl. Phys. Lett. **64** (1994), 196.

[120] D. Leonard, M. Krishnamurthy, C. M. Reaves, S. P. Denbaars, P. M. Petroff, Appl. Phys. Lett. **63** (1993), 3203.

[121] R. Nötzel, J. Temmyo, T. Tamamura, Nature **369** (1994), 131.

[122] J. Tersoff, C. Teichert, M. G. Lagally, Phys. Rev. Lett. **76** (1996), 1675.

[123] P. Liu, Y. W. Zhang, C. Lu, Appl. Phys. Lett. **80** (2002), 3910.

[124] C. Günther, J. Vrijmoeth, R. Q. Hwang, R. J. Behm, Phys. Rev. Lett. **74** (1995), 754.

[125] J. C. Hamilton, S. M. Foiles, Phys. Rev. Lett. **75** (1995), 882.

[126] H. Brune, M. Gionannini, K. Bromann, K. Kern, Nature **394** (1998), 451.

[127] P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M. C. Malagoli, W. Eberhardt, K. Kern, C. Carbone, Nature **416** (2002), 301.

[128] D. D. Chambliss, R. J. Wilson, S. Chiang, Phys. Rev. Lett. **66** (1991), 1721.

[129] M. Ritter, W. Ranke, W. Weiss, Phys. Rev. **B57** (1998), 7240.

[130] W. Ranke, M. Ritter, W. Weiss, Phys. Rev. **B60** (1999), 1527.

[131] P. Gambardella, M. Blanc, H. Brune, K. Kuhnke, K. Kern, Phys. Rev. **B61** (2000), 2254.

[132] K. Kern, H. Niehaus, A. Schatz, P. Zeppenfeld, J. Goerge, G. Comsa, Phys. Rev. Lett. **67** (1991), 855.

[133] T. M. Parker, L. K. Wilson, N. G. Condon, F. M. Leibsle, Phys. Rev. **B56** (1997), 6458.

[134] R. Pascal, C. Zarnitz, M. Bode, R. Wiesendanger, Appl. Phys. **A65** (1997), 81.

[135] V. A. Shchukin, D. Bimberg, Rev. Mod. Phys. **71** (1999), 1125.

[136] D. Vanderbilt, Surf. Sci. Lett. **268** (1992), L300.

[137] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals*, Cornell University Press, 3rd Ed. 1960.

[138] C. Noguera, *Physics and Chemistry at Oxide Surfaces*, Cambridge University Press 1996.

[139] P. W. Tasker, J. Phys. C: Solid State Phys. **12** (1979), 4977.

[140] C. Noguera, J. Phys.: Cond. Matter **12** (2000), R367.

[141] C. B. Duke, Scanning Microscopy **8** (1994), 753-764.

[142] H.-J. Freund, Angew. Chem. **109** (1997), 444.

[143] V. E. Henrich, P. A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press, Cambridge 1994.

[144] A. Wander, F. Schedin, P. Steadman, A. Norris, R. McGrath, T. S. Turner, G. Thornton, N. M. Harrison, Phys. Rev. Lett. 86 (2001), 3811.

[145] K. Hermann, M. Witko, R. Druzinic, Faraday Discuss. **114** (1999), 53.

[146] I. Batyrev, A. Alavi, M. W. Finnis, Faraday Discuss. **114** (1999), 33.

[147] W. F. J. Fontijn, Proefschrift (Doktorarbeit), TU Eindhoven 1998.

[148] J. Shen, J. Kirschner, Surf. Sci. **500** (2002), 300.

[149] E. Ising, Z. Phys. **31** (1925), 253.

[150] N. D. Mermin, H. Wagner, Phys. Rev. Lett. **17** (1966), 1133.

[151] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friedrich, J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. **61** (1988), 2472.

[152] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, W. Zinn, Phys. Rev. B**39** (1989), 4828.

[153] T. A. Sorenson, S. A. Morton, G. D. Waddill, J. A. Switzer, J. Am. Chem. Soc. **124** (2002), 7604.

[154] R. Wiesendanger, I. V. Shvets, D. Bürgler, G. Tarrach, H.-J. Güntherodt, J. M. D. Coey, S. Gräser, Science **255** (1992), 583.

[155] M. Horn-von Hoegen; Z. Kristall. **214**, 1 (1999)

[156] D. P. Woodruff, Surf. Sci. **500** (2002), 147.

[157] M. P. Seah and W. A. Dench; Surf. Int. Anal. **1** (1979), 2.

[158] M. A. Van Hove, W. H. Weinberg, C.-M. Chan; *Low Energy Electron Diffraction*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1986.

[159] J. L. Beeby, J. Phys. C **1** (1968), 83.

[160] A. Barbieri, M.A. Van Hove, *Symmetrized Automated Tensor LEED Package,* available from M. A. Van Hove, Lawrence Berkeley Laboratory, 94720 Berkeley, CA, USA.

[161] P. J. Rous, J. B. Pendry, D. K. Saldin, K. Heinz, K. Müller, N. Bickel, Phys. Rev. Lett. **57** (1986), 2951.

[162] P. J. Rous, J. B. Pendry; Comput. Phys. Commun. **54** (1989), 137.

[163] P. J. Rous, J. B. Pendry, Surf. Sci. **219** (1989), 355.

[164] J. B. Pendry, J. Phys. C: Solid State Phys. **13** (1980), 937.

[165] P. J. Rous, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai, Surf. Sci. **226** (1990), 15.

[166] W. C. Hamilton, Acta Cryst. **18** (1965), 502.

[167] E. Prince, *Mathematical Techniques in Crystallography and Materials Science*, Springer-Verlag, New York 1982.

[168] C. F. Walters, K. F. Mc Carthy, E. A. Soares, M. A. Van Hove, Surf. Sci. Lett. **464** (2000), L732.

[169] G. Binnig, H. Rohrer; Rev. Mod. Phys. **59** (1987), 615.

[170] G. Binnig, H. Rohrer; Helv. Phys. Acta **55** (1982), 726.

[171] O. Marti, G. Binnig, H. Rohrer, H. Salemink, Surf. Sci. **181** (1987), 230.

[172] H.-P. Rust, M. Doering, J. I. Pascal, T. P. Pearl, P. S. Weiss, Rev. Sci. Instr.**72** (2001), 4393.

[173] S. Kitamura, T. Sato, M. Iwatsuki, Nature **351** (1991), 215.

[174] E. Laegsgaard, L. Osterlund, P. Thostrup, P.B. Rasmussen, I. Stensgaard, F. Besenbacher, Rev. Sci. Instr. **72** (2001), 3537.
[175] R. Sonnenfeld, P. K. Hansma, Science **232** (1986), 211.
[176] K. Itaya, Prog. Surf. Sci. **58** (1998), 121.
[177] R. M. Feenstra, W. A. Thompson, A. P. Fein, Phys. Rev. Lett. **56** (1986), 608.
[178] J. Tersoff, D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **50** (1983), 1998.
[179] J. Tersoff, D. R. Hamann, Phys. Rev. **B31** (1985), 805.
[180] S. Onishi, M. Tsukada, Sol. State Comm. **71** (1989), 391.
[181] G. Doyen, in: *Scanning Tunneling Microscopy III*, Springer Series in Surface Science **29** (1993), 23.
[182] G. Doyen, D. Drakova, M. Scheffler, Phys. Rev. **B47** (1993), 9778.
[183] P. Sautet, J. Dunphy, D. F. Oggletree, M. Salmeron, Surf. Sci. **295** (1993), 347.
[184] P. Sautet, Chem. Rev. **97** (1997), 1097.
[185] D. Drakova, Rep. Prog. Phys. **64** (2001), 205.
[186] G. A. D. Briggs, J. A. Fisher, Surf. Sci. Rep. **33** (1999), 3.
[187] H. C. Galloway, P. Sautet, M. Salmeron, Phys. Rev. **B54** (1996), R11145.
[188] J. Libuda, F. Winkelmann, M. Bäumer, H.-J. Freund, Th. Bertrams, H. Neddermeyer, K. Müller, Surf. Sci. **318** (1994), 61.
[189] X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **81** (1998), 1038.
[190] Sh. K. Shaikhutdinov, W. Weiss, Surf. Sci. Lett. **432** (1999), L627.
[191] C. M. Eggleston, Am. Mineral. **84** (1999), 1061.
[192] F. M. Leibsle, P. W. Murray, N. G. Condon, G. Thornton, J. Phys. D: Appl. Phys. **30** (1997), 741.
[193] E. M. Gaigneaux, Curr. Opinion Sol. State & Mat. Sci. **3** (1998), 343.
[194] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, Phys. Rev. Lett. **56** (1986), 930.
[195] F. J. Giessibl, S. Hembacher, H. Bielefeldt, J. Mannhart, Science **289** (2000), 422.
[196] U. Hartmann, Ann. Rev. Mat. Sci. **29** (1999), 53.
[197] R. Wiesendanger, MRS Bulletin **22** (1997), 31.
[198] S. Heinze, M. Bode, A. Kubetzka, O. Pietzsch, X. Nie, S. Blügel, and R. Wiesendanger, Science **288** (2000), 1805.
[199] M. Bode, M. Dreyer, M. Getzlaff, M. Kleiber, A. Wadas, and R. Wiesendanger, J. Phys.: Cond. Matter **11** (1999), 9387.
[200] J. K. Gimzewski, C. Joachim, Science **283** (1999).
[201] B. C. Stipe, M. A. Rezai, W. Ho, Phys. Rev. Lett. **78** (1997), 4410.
[202] B. C. Stipe, M. A. Rezai, W. Ho, Science **279** (1998), 1907.
[203] B. C. Stipe, M. A. Rezai, W. Ho, Science **280** (1998), 1732.
[204] B. C. Stipe, Curr. Opin. Sol. State & Mat. Sci. **4** (1999), 421.
[205] J. I. Pascal, J. J. Jackiw, Z. Song, P. S. Weiss, H. Conrad, H.-P. Rust, Phys. Rev. Lett. **86** (2001), 1050.
[206] B. J. McIntyre, M. Salmeron, G. A. Somorjai, Science **265** (1994), 1415.
[207] J. A. Dagata, Science **270** (1995), 1625.
[208] P. Avouris, R. Martel, T. Hertel, R. Sandstrom, Appl. Phys. **A66** (1998), Suppl. S659.
[209] D. M. Kolb, R. Ullmann, R. Will, Science **275** (1997), 1097.

[210] R. Schuster, V. Kirchner, P. Allongue, G. Ertl, Science **289** (2000), 98.
[211] D. M. Eigler, E. K. Schweitzer, Nature **344** (1990), 524.
[212] L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, Phys. Rev. Lett. **79** (1997), 697.
[213] S.-W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, Phys. Rev. Lett. **85** (2000), 2777.
[214] C. A. Mirkin, MRS Bull. **26** (2001), 535.
[215] X. G. Liu, L. Fu, S. H. Hong, V. P. Dravid, C. A. Mirkin, Adv. Mater. **14** (2002), 231.
[216] R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. H. Hong, C. A. Mirkin, Science **283** (1999), 661.
[217] S. H. Hong, J. Zhu, C. A. Mirkin, Science **286** (1999), 523.
[218] S. C. Minne, J. D. Adams, G. Yaralioglu, S. R. Manalis, A. Atalar, C. F. Quate, Appl. Phys. Lett. **73** (1998), 1742.
[219] F. Besenbacher, Rep. Prog. Phys. **59** (1996), 1737.
[220] H. Neddermeyer, Rep. Prog. Phys. **59** (1996), 701.
[221] D. A. Bonnel, Prog. Surf. Sci. **57** (1998), 187.
[222] R. M. Nyffenegger, R. M. Penner, Chem. Rev. **97** (1997), 1195.
[223] S. Gauthier, Appl. Surf. Sci. **164** (2000), 84.
[224] W. Weiss, M. Ritter, D. Zscherpel, M. Swoboda, R. Schlögl, J. Vac. Sci. Technol. **A16** (1998), 21.
[225] J. Wintterlin, J. Trost, S. Renisch, R. Schuster, T. Zambelli, G. Ertl; Surf. Sci. **394** (1997), 159.
[226] T. E. Madey, H. A. Engelhardt, D. Menzel; Surf. Sci. **48** (1975), 304.
[227] K. Meinel, H. Wolter, Ch. Ammer, A. Beckmann, H. Neddermeyer; J. Phys.: Condens. Matter **9** (1997), 4611.
[228] Y. D. Kim, A. P. Seitsonen, S. Wendt, J. Wang, C. Fan, K. Jacobi, H. Over, G. Ertl; J. Phys. Chem. B **105** (2001), 3752.
[229] K. Reuter, M. Scheffler; Phys. Rev. **B65** (2002) , 035406.
[230] C. Egawa, K. Sawabe, Y. Iwasawa, J. Chem. Soc. Farad. Trans. I **84** (1988), 321.
[231] C. Egawa, T. Aruga, Y. Iwasawa; Surf. Sci. **188** (1987) , 563.
[232] D. Tian, H. Li, F. Jona, P. M. Marcus; Solid State Comm. **80** (1991) , 783.
[233] J. Kolaczkiewicz, E. Bauer; Surf. Sci. **423** (1999) , 292.
[234] R. C. Egeberg, S. Dahl, A. Logadottir, J. H. Larsen, J. K. Norskov, I. Chorkendorff; Surf. Sci. **491** (2001), 183.
[235] A.T. Price, A.H. Holl and A.P. Greenough; Acta Met**. 12** (1964), 49.
[236] H. A. Gasteiger, P. N. Ross, E. J. Cairns; Surf. Sci. **293** (1993), 67.
[237] R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley, D. D. Wagman; *Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys, American Society for Metals*, Metals Park, Ohio, (1973).
[238] L. J. Cabri, C. E. Feather, Can. Mineral. **13** (1975), 117.
[239] A. Guerrero-Ruiz, A. Sepulveda-Escribano, and I. Rodriguez-Ramos; Appl. Catal. A: Gen. **81** (1992), 81.
[240] W. Weiss, M. Ritter, Phys. Rev. **B59** (1999), 5201.
[241] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76th Ed. (CRC Press, Boca Raton FL,1995).
[242] C.T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, and J. Segner; Surf. Sci. **107** (1981), 207.
[243] D. H. Parker, M. E. Bartram, B. E. Koel; Surf. Sci. **217** (1989), 489.
[244] V. P. Zhdanov, B. Kasemo; Surf. Sci. **415** (1998), 403.
[245] Y. Wu, H.-S. Tao, E. Garfunkel, T. E. Madey, N. D. Shinn, Surf. Sci. **336** (1995), 123.

[246] M. Schmidt, H. Wolter, K. Wandelt, Surf. Sci. **307-309** (1994), 507.
[247] K. Kalki, M. Schick, G. Ceballos, K. Wandelt; Thin Solid Films **228** (1993), 36.
[248] C. Ammer, K. Meinel, A. Beckmann, H. Neddermeyer, K. Heinz, Surf. Sci. **482-485** (2001), 1298.
[249] C.S. Fadley, M.A. Van Hove, Z. Hussain and A.P. Kaduwela, J. Electron Spectrosc. **75** (1995) 273.
[250] Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, W. Weiss; Phys. Rev. **B62** (2000), 7535.
[251] M. Gsell, P. Jakob, D. Menzel, Science **280** (1998), 717.
[252] N. G. Condon, F. M. Leibsle, A. R. Lennie, P. W. Murray, D. J. Vaughan and G. Thornton; Phys. Rev. Lett. **75**, 1961 (1995)
[253] N. G. Condon, F. M. Leibsle, T. Parker, A. R. Lennie, D. J. Vaughan and G. Thornton; Phys. Rev. B **55**, 15885 (1997).
[254] Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, X.-G. Wang, H. Over, W. Weiss; Phys. Rev. **B60**, 11062 (1999)
[255] Sh. Shaikhutdinov, W. Weiss; J. Mol. Catal. A: Chemical **158** (2000), 129.
[256] Y. Joseph, C. Kuhrs, W. Ranke, M. Ritter, W. Weiss, Chem. Phys. Lett. **314** (1999), 195.
[257] Y. Joseph, W. Ranke and W. Weiss, J. Chem. Phys. B **104** (2000), 3224.
[258] M. Ritter, W. Weiss, Surf. Sci. **432** (1999), 81.
[259] S.H. Overbury, P.A. Bertrand and G.A. Somorjai; Chem. Rev. **75** (1975) 547.
[260] J.M. Blakely and H. Mykura; Acta Met. **10** (1962) 565.
[261] Y. J. Kim, C.Westphal, R. X. Ynznza, Z. Wang, H. C. Galloway, M. Salmeron, M. A. Van Hove, C. S. Fadley; Surf. Sci. **416** (1998), 68.
[262] S. Surnev, G. Kresse, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, Phys. Rev. Lett. **87** (2001), 086102.
[263] S. Y. Chou, P. R. Krauss, L. Kong, J. Appl. Phys. **79** (1996), 6101.
[264] K.-I. Aoshima, S. X. Wang, J. Appl. Phys. **91** (2002), 7146.
[265] F. Schedin, L. Hewitt, P. Morrall, V. N. Petrov, G. Thornton, S. Case, M. F. Thomas, V. M. Uzdin, Phys. Rev. **B58** (1998), R11861.
[266] F. Schedin, P. Morrall, V. N. Petrov, S. Case, M. F. Thomas, E. Dudzik, G. van der Laan, G. Thornton, J. Magn. Magn. Mat. **211** (2000), 266.
[267] D. T. Margulies, F. T. Parker, F. E. Spada, R. S. Goldman, J. Li, R. Sinclair, A. E. Berkowitz, Phys. Rev. **B53** (1996), 9175.
[268] F. C. Voogt, T. T. M. Palstra, L. Niesen, O. C. Rogojanu, M. A. James, T. Hibma, Phys. Rev. **B57** (1998), R8107.
[269] C. Teichert, J. Barthel, H. P. Oepen, J. Kirschner, Appl. Phys. Lett. **74** (1999), 588.
[270] T. Gloege, H. J. Meyerheim, W. Moritz, D. Wolf, Surf. Sci. Lett. **441** (1999), L917.
[271] J. Toofan, P. R. Watson, Surf. Sci. **401** (1998), 162.
[272] Y. J. Kim, C. Westphal, R. X. Ynzunza, H. C. Galloway, M. Salmeron, M. A. Van Hove, C. S. Fadley, Phys. Rev. **B55** (1997), R13448.
[273] V. V. Roddatis, D. Su, C. Kuhrs, W. Ranke, R. Schlögl, Thin Solid Films **396** (2001), 78.
[274] S. A. Chambers, S. I. Yi, Surf. Sci. **439** (1999), L785.
[275] C. Verdozzi, D. R. Jennison, P. A. Schultz, M. P. Sears, Phys. Rev. Lett. **82** (1999), 799.
[276] I. Manassidis, A. de Vita, M. J. Gillan, Surf. Sci. **285** (1993), L517.
[277] F. Rohr, M. Bäumer, H.-J. Freund, J. A. Mejias, V. Staemmler, S. Müller, L. Hammer, K. Heinz, Surf. Sci. **372** (1997), L291; **389** (1997), 391.

[278] P. Guénard, G. Renaud, A. Barbier, M. Gautier-Soyer, Surf. Rev. Lett. **5** (1997), 321.
[279] C. Rehbein, F. Michel, N. M. Harrison, A. Wander, Surf. Rev. Lett. **5** (1998), 337.
[280] E. Wassermann, J. R. Rustad, A: R. Felmy, B. P. Hay, J. W. Halley, Surf. Sci. **385** (1997), 217.
[281] S. Thevuthasan, Y. J. Kim, S. I. Yi, S. A. Chambers, J. Morais, R. Denecke, C. S. Fadley, P. Liu, T. Kendelewicz, G. E. Brown, Surf. Sci. **425** (1999), 276.
[282] X.-G. Wang, A. Chaka, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **84** (2000), 3650.
[283] P. J. Eng, T. P. Trainor, G. E. Brown Jr., G. A. Waychunas, M. Newville, S. R. Sutton, M. L. Rivers, Science **288** (2000), 1029.
[284] P. Liu, T. Kendelewicz, G. E. Brown, E. J. Nelson, S. A. Chambers, Surf. Sci. **417** (1998), 53.
[285] M. A. Henderson, S. A. Chambers, Surf. Sci. **449** (2000), 135.
[286] J. Ahn, J. W. Rabelais, Surf. Sci. **388** (1997), 121.
[287] J. M. Wittbrodt, W. L. Hase, H. B. Schlegel, J. Phys. Chem. **102** (1998), 6539.
[288] K. C. Hass, W. F. Schneider, A. Curioni, W. Anreoni, Science **282** (1998), 265.
[289] M. A. Nygren, D. H. Gay, R. A. Catlow, Surf. Sci. **380** (1997), 113.
[290] S. C. Parker, N. H. de Leeuw, S. E. Redfern, Farad. Discuss. **114** (1999), 381.
[291] F. Jones, A. L. Rohl, J. B. Farrow, W. van Bronswijk, Phys. Chem. Chem. Phys. **2** (2000), 3209.
[292] C. H. Rochester, S. A. Topham, J. Chem. Soc. Farad. Trans. **I75** (1979), 1073.
[293] X.-G. Wang, persönliche Mitteilung.
[294] Sh. K. Shaikhutdinov, Y. Joseph, C. Kuhrs, W. Ranke, W. Weiss, Faraday Discuss. **114** (1999), 363.
[295] G. H. Vurens, D. R. Strongin, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *Surf. Sci. Lett.* **199**, L387 (1988).
[296] B. Lang, R. W. Joyner, G. A. Somorjai, Surf. Sci. **30** (1972), 454.
[297] W. T. Lee, L. Ford, P. Blowers, H. L. Nigg, R. I. Masel, Surf. Sci. **416** (1998), 141.
[298] L. P. Ford, P. Blowers, R. I. Masel, J. Vac. Sci. Technol. **A17** (1999), 1705.
[299] C. Kroll, M. Abraham, W. Göpel, Surf. Sci. **253** (1991), 157.
[300] O. Kurnosikov, L. Pham Van, J. Cousty, Surf. Int. Anal. **29** (2000), 608.
[301] S. S. Kim, S. Baik, H. W. Kim, C. Y. Kim, Surf. Sci. Lett. **294** (1993), L935.
[302] M. W. Bench, P. G. Kotula, C. B. Carter, Surf. Sci. **391** (1997), 183.
[303] G. Ketteler, W. Weiss, W. Ranke, Surf. Rev. Lett. **8** (2001), 663.
[304] R. Franchy, Surf. Sci. Rep. **38** (2000), 195.
[305] C. Wagner, Z. Physik. Chem. **B21** (1933), 25.
[306] H. Schmalzried, *Chemical Kinetics of Solids,* VCH Weinheim 1995.
[307] N. Cabrera, N. F. Mott, Rep. Prog. Phys. **12** (1948/49), 163.
[308] N. F. Mott, Trans. Farad. Soc. **43** (1947), 429.
[309] A. T. Fromhold, *Theory of Metal Oxidation, 1: Fundamentals*, North Holland Publ. Amsterdam, 1976.
[310] S. J. Roosendaal, A. M. Vredenberg, F. H. P. M. Habraken, Phys. Rev. Lett. **84** (2000), 3366; Surf. Rev. Lett. **6** (1999), 1229.
[311] M. Hino, K. Arata, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1980), 851.
[312] J. Drennan, J. Mat. Synth. Proc. **6** (1998), 181.
[313] S. Primdahl, M. Mogensen, J. Appl. Electrochem. **30** (2000), 247.
[314] G. Y. Xie, C. Kun, X. L. Qian, Y. Q. Sun, Rare Met. Mat. Eng. **30** (2001), 531 (Suppl. S).
[315] E. A. A. Jarvis, A. Christensen, E. A. Carter, Surf. Sci. **487** (2001), 55.

[316] F. Haase, J. Sauer, J. Am. Chem. Soc. **120** (1998), 13503.
[317] V. Maurice, M. Salmeron, G. A. Somorjai, Surf. Sci. **237** (1990), 116.
[318] J. R. Lou, U. Hess, K. A. R. Mitchell, Appl. Surf. Sci. **62** (1992), 175.
[319] V. Maurice, K. Takeuchi, M. Salmeron, G. A. Somorjai, Surf. Sci. **250** (1991), 99.
[320] K. Takeuchi, S. S. Perry, M. Salmeron, G. A. Somorjai, Surf. Sci. **323** (1995), 30.
[321] J. D. McCullough, K. N. Trueblood, Acta Cryst. **12** (1959), 507.
[322] A. Christensen, E. A. Carter, Phys. Rev. **B58** (1998), 8050.
[323] R. C. Garvie, J. Phys. Chem. **82** (1978), 218.
[324] S. C. Moulzolf, R. J. Lad, J. Mater. Res. **15** (2000), 369.
[325] R. F. C. Farrow; IBM Journal of Research and Development **42**, (1998), 43.
[326] H. W. Zandbergen, S. Freisem, T. Nojima, J. Aarts; Phys. Rev. **B60** (1999), 10259.
[327] C.-Y. Hsu, C. R. Heimbuch, C. T. Armes, B. C. Gates, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1992), 1645.
[328] K. Meinel, K.-M. Schindler, H. Neddermeyer, Surf. Sci. **515** (2002), 226.
[329] A. Christensen, E. A. Carter, Phys. Rev. **B62** (2000), 16968.
[330] A. Christensen, E. A. Carter, J. Chem. Phys. **114** (2001), 5816.
[331] C. Mary, R. Guinebretière, G. Trolliard, B. Soulestin, P. Villechaize, A. Dauger, Thin Solid Films **336** (1998), 156.
[332] S. Gennard, F. Corà, C. R. A. Catlow, J. Phys. Chem. **B103** (1999), 10158.
[333] S. C. Moulzolf, Y. Yu, D. J. Frankel, R. J. Lad, J. Vac. Sci. Technol. **A15** (1997), 1211.
[334] G. Ketteler, W. Ranke, Phys. Rev. **B66** (2002), 033405.
[335] T. Terashima, Y. Bando, K. Iijima, K. Yamamoto, K. Hirata, K. Hayashi, K. Kamigaki, H. Terauchi, Phys. Rev. Lett. **65** (1990), 2684.
[336] G. Rosenfeld, A. F. Becker, B. Poelsma, L. K. Verheij, G. Comsa, Phys. Rev. Lett. **69** (2001), 917.
[337] Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, W. Weiss, Phys. Rev. **B62** (2000), 7535.
[338] W. Weiss, W. Ranke, Prog. Surf. Sci. **70** (2002), 1.
[339] Osama Shekhah, persönl. Mitteilung.
[340] M. Wühn, Y. Joseph, P. S. Bagus, A. Niklewski, R. Püttner, S. Reiss, W. Weiss, M. Martins, G. Kaindl, C. Wöll, J. Phys. Chem. **B104** (2000), 7694.
[341] D. Zscherpel, W. Ranke, W. Weiss, R. Schlögl, J. Chem. Phys. **108** (1998), 9506.
[342] W. Ranke, Y. Joseph, Phys. Chem. Chem. Phys. **4** (2002), 2483.
[343] W. Weiss, D. Zscherpel, R. Schlögl, Catal. Lett. **52** (1998), 215.
[344] R. Dieckmann, Phil. Mag. **A68** (1993), 725.
[345] R. Dieckmann, J. Phys. Chem. Solids **59** (1998), 507.
[346] P. G. Menon, J. Mol. Catal. **59** (1990), 207.
[347] A. Schühle, G. Kolios, persönl. Mitteilung.

Danksagung

An erster Stelle sei Werner Weiss gedankt für die gute (aber leider viel zu kurze) Betreuung, die über das rein wissenschaftliche Arbeiten hinausging. Er hat mich stets sehr gefördert und mir die ersten Schritte in wissenschaftliche Denkweisen und Strukturen sehr erleichtert. Unsere gemeinsame Zeit bei den 114. Faraday Discussions in Ambleside werden mir unvergessen bleiben.

Großes Lob und Dank an Wolfgang Ranke für die tolle Zusammenarbeit und Förderung und für eine sehr sehr schöne, motivierende und interessante Zeit in der Arbeitsgruppe Modellkatalyse!

Weiterhin möchte ich den beiden Gutachtern dieser Arbeit danken, Prof. Robert Schlögl, der durch die Bereitstellung des Themas und in zahlreichen hilfreichen Anmerkungen und Diskussionen die Qualität der vorliegenden Arbeit erst ermöglicht und verbessert hat, und Prof. Christmann, der durch seine freundliche Umgangsweise, seine klaren und sehr guten Vorlesungen und ein interessantes dreiwöchiges Praktikum bei BESSY als erster mein Interesse an der Oberflächenchemie geweckt hat. Beiden danke ich für die freundliche Betreuung und stetige Diskussionsbereitschaft.

Hervorheben möchte ich das gute Klima in der Arbeitsgruppe, das einen gerne zu neuen experimentellen Arbeiten motiviert hat und in zahlreichen Diskussionen mein Wissen um Oberflächenphysik und Katalyse erweitert hat. Dank besonders an Yvonne, Osama, Manfred, Christian, Shamil und Katja. Auch zahlreichen Chemie-Olympioniken, Jugend-Forschern und Schulpraktikanten danke ich für motivierende Zusammenarbeiten.

In wissenschaftlichen Diskussionen konnte ich von dem Wissen einiger Kollegen profitieren, hier möchte ich ganz besonders Maria Grillo, Herbert Over, Michel A. Van Hove, Klaus Meinel und Karl-Michael Schindler danken.

Meiner Familie danke ich für die Unterstützung in allen Lebenslagen. Ihr wart immer meine Lieblingsarbeitsgruppe!

Auch meinen witzboldigen Freunden und Kommilitonen sei Dank dafür, dass sie physikalische Chemie „am allerliebsten“ mögen, auch wenn sie manchmal Tage, Wochen, Monate dauert...

Last but not least gilt mein tiefer Dank Lori, die sich mit bewundernswerter Geduld für meine Ergebnisse begeistern konnte und mich durch ihr erfrischend biokomisches Nachbohren immer wieder auf den Teppich geholt hat, und natürlich für ihre permanente Unterstützung in allen wissenschaftlichen und unwissenschaftlichen Situationen.

Lebenslauf

Name:	Guido Ketteler
Geburtsdatum:	10.03.73
Geburtsort:	Rhede, Kreis Borken
Eltern:	Elisabeth und Hans Ketteler
Nationalität:	deutsch

1979-1983 Besuch der Klara-Grundschule in Bocholt, Kreis Borken

1983-1992 Besuch des St. Georg-Gymnasiums in Bocholt, Kreis Borken

13.06.1992 Abitur (Note 2.0)

10/92-12/92 Beginn Chemiestudium an der Freien Universität Berlin

01/93-03/93 Grundwehrdienst in Wesel

04/93-12/93 Grundwehrdienst in Dülmen

01/94-04/94 Aushilfskraft in der Malerei Weenink (in Bocholt und Düsseldorf)

04/94-09/99 Chemiestudium an der Freien Universität Berlin

25.09.96 Vordiplom in Chemie (Note: sehr gut)

06/95-05/97 Studentische Hilfskraft in der immunologischen HIV Schwerpunktpraxis Dr. Bauer

06/97-10/99 Studentische Hilfskraft am Fritz-Haber Institut der MPG

10/97-10/99 Tutor in Physikalischer Chemie (Quantenchemie und Thermodynamik) an der FU Berlin

14.09.99 Diplom in Chemie (Note: sehr gut), Diplomarbeit: *„Strukturbestimmung von sauerstoffdruckabhängigen* a-*Fe_2O_3(0001)-Oberflächenphasen mit dynamischen LEED-Rechnungen“*

seit 12/99 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fritz-Haber-Institut der MPG

Auszeichnungen:

1. **Posterpreis** (2001)- 13th ISSC, 02.-05.04.01 in London (GBR)
"Surface structure of α-Fe_2O_3(0001) phases determined by LEED crystallography"
G. Ketteler, D. Frickel, W. Weiss, W. Ranke

2. **Young Scientist Award** (2002) - E-MRS 2002 Spring Meeting, 18.-21.06.02 in Strasbourg (FRA)
"Self-assembled Fe_3O_4(111) nanostructures in ultrathin FeO(111) films on Ru(0001)"
G. Ketteler, W. Ranke

Publikationen:

1. G. Ketteler, A. Barbieri, M.A. Van Hove
"Multi-Termination Symmetrized Automated Tensor LEED program package (MSATLEED) program package (1999)",
(available from M. A. Van Hove, vanhove@lbl.gov)

2. G. Ketteler, W. Weiss, W. Ranke, R. Schlögl
"Bulk and surface phases of iron oxides in oxygen and water atmosphere at low pressure"
Phys. Chem. Chem. Phys. **3** (2001), 1114-1122.

3. Y. Joseph, G. Ketteler, C. Kuhrs, W. Weiss, W. Ranke, R. Schlögl
"On the preparation and composition of potassium promoted iron oxide model catalyst films"
Phys. Chem. Chem. Phys. **3** (2001), 4141-4153.

4. G. Ketteler, W. Weiss, W. Ranke
"Surface structures of α-Fe_2O_3(0001) phases determined by LEED crystallography"
Surf. Rev. Lett. **8** (2001), 661-683.

5. G. Ketteler, W. Ranke
"Self-assembled, periodic Fe_3O_4(111) nanostructures in ultrathin FeO(111) films on Ru(0001)"
Phys. Rev. **B66** (2002), 033405.

6. G. Ketteler, W. Ranke, R. Schlögl
"Potassium promoted iron oxide model catalyst films for the dehydrogenation of ethylbenzene: An example for complex model systems."
J. Catal. **212** (2002, im Druck).

7. G. Ketteler, W. Ranke
"Heteroepitaxial growth and nucleation of iron oxide films on Ru(0001)."
J. Phys. Chem. B (eingereicht am 21.10.02).