

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), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Maghemit) und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (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.

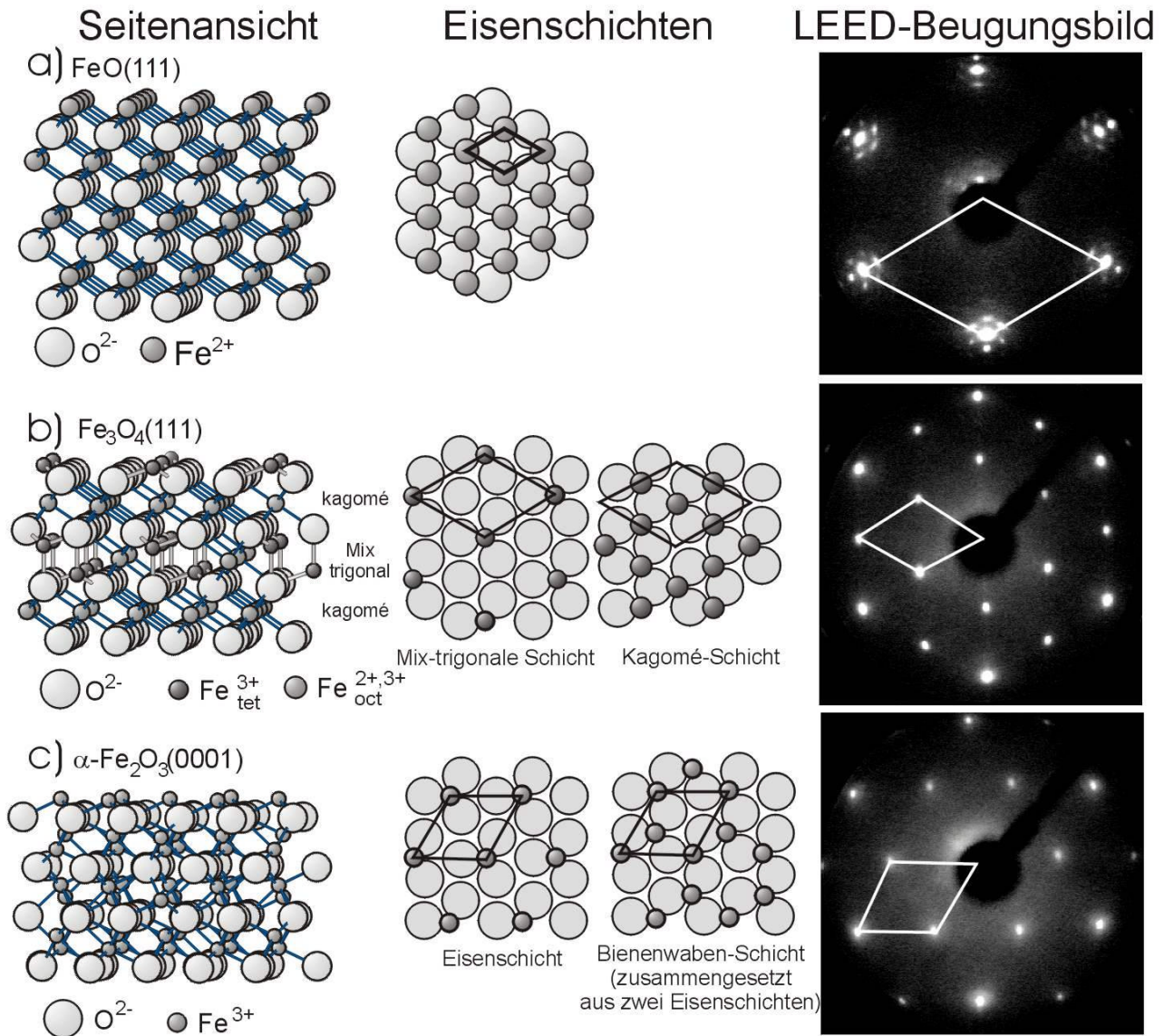


Abb. 2.2.1: (a) Seitenansicht, Draufsicht und LEED-Beugungsbild von Wüstit, $\text{FeO}(111)$. (b) Seitenansicht von Magnetit, $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$, Draufsicht auf die zwei unterschiedlichen Eisenschichten und LEED-Beugungsbild. Die Eisenschichten besitzen eine (2×2) -Überstruktur in Bezug auf das Sauerstoffgitter. (c) Seitenansicht von Hämatit, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$, Draufsicht auf die Eisenschichten und LEED-Beugungsbild. Die Eisenschichten bilden eine $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ -Überstruktur in Bezug auf das Sauerstoffgitter.

Magnetit (Fe_3O_4) kristallisiert als inverser (II,III)-Spinell. In einer kubisch-dichtesten Packung aus Sauerstoffatomen sind $\frac{1}{8}$ 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 $2/3$ oktaedrisch 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 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 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 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ existiert noch das metastabile $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (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 $21\frac{1}{3}$ Fe^{3+} -Ionen statistisch auf Tetraeder- und Oktaederlücken verteilt, $2\frac{1}{3}$ Leerstellen sind in den Oktaederlücken vorhanden [6]. Wie Magnetit ist $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 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 (Fe₃O₄(111)) und 5.03 Å (α-Fe₂O₃(0001)).

2.2.2 Thermodynamisch stabile ternäre Kaliumeisenoxide

Es existieren eine Reihe ternärer Kalium-Eisenoxid-Phasen, von denen die meisten in H₂O oder O₂ instabil sind. Die kaliumarmen K_xFe₂₂O₃₄-Phasen (auch K-β-Fe₂O₃ (x=2) und K-β''-Fe₂O₃ (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 Fe₃O₄(111) sind durch KO- oder K₂O-Schichten in ABAB-(K₂Fe₂₂O₃₄, Gitterkonstante c = 23.8 Å) oder ABCABC-Stapelfolge (K₄Fe₂₂O₃₄, Gitterkonstante c = 35.9 Å) getrennt. Die zweidimensionale Einheitszelle in den (0001)-Schichten ist hexagonal mit a=b= 5.9 Å. KFeO₂ 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.

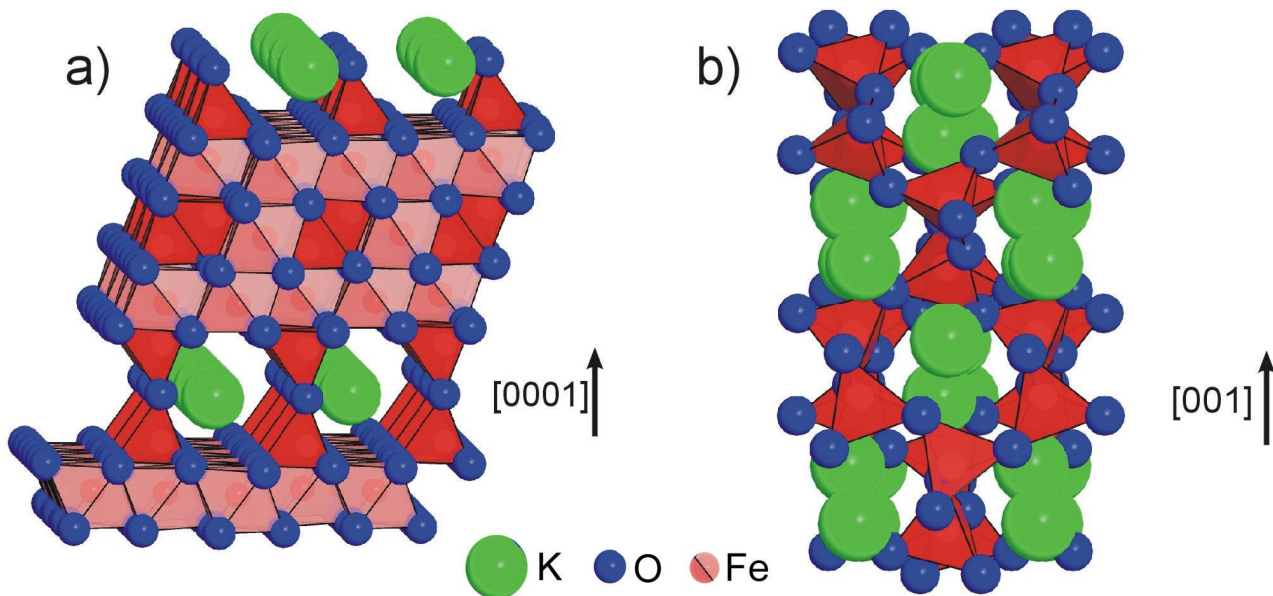


Abb. 2.2.2: Strukturmodelle von (a) K₂Fe₂₂O₃₄ und (b) KFeO₂.

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

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

mit m_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:

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

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 $j = 1, 2, 3, \dots, n$; n ist die Anzahl der Komponenten).

Das Programm benutzt nun eine Funktion

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

und löst diese durch Lagrange Multiplikatoren λ_j mit den Randbedingungen

$$\left[\frac{\partial F}{\partial m_i} \right]_{n_{k \neq i}, \lambda} = m_i - \sum_j N_{ij} \lambda_j = 0 \quad (4)$$

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

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

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

mit $m_i \geq 0$. Das Gleichgewichtssystem ist dann definiert durch die Gleichungen (2) und (4) mit den unbekannt 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

$$\sum_i X_i N_{ij} = \frac{b_j}{\sum_i m_i} \quad (6)$$

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 unbekannt Variablen (w unbekannt Werte X_i , n Lagrange-Multiplikatoren λ_j , 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-O₂-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-H₂O-Phasendiagramm wurde analog von 100 bis 1300 K mit Wasserpartialdrücken von 10⁻¹¹ bis 1 bar ermittelt.

2.3.2 Das System Fe-O₂

Abbildung 2.3.1 zeigt das Phasendiagramm für das System Fe-O₂ in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks und der Temperatur. Berücksichtigt wurde eine flüssige Phase aus Eisen, α -Fe₂O₃, Fe_{1-x}O, Fe₃O₄. 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.

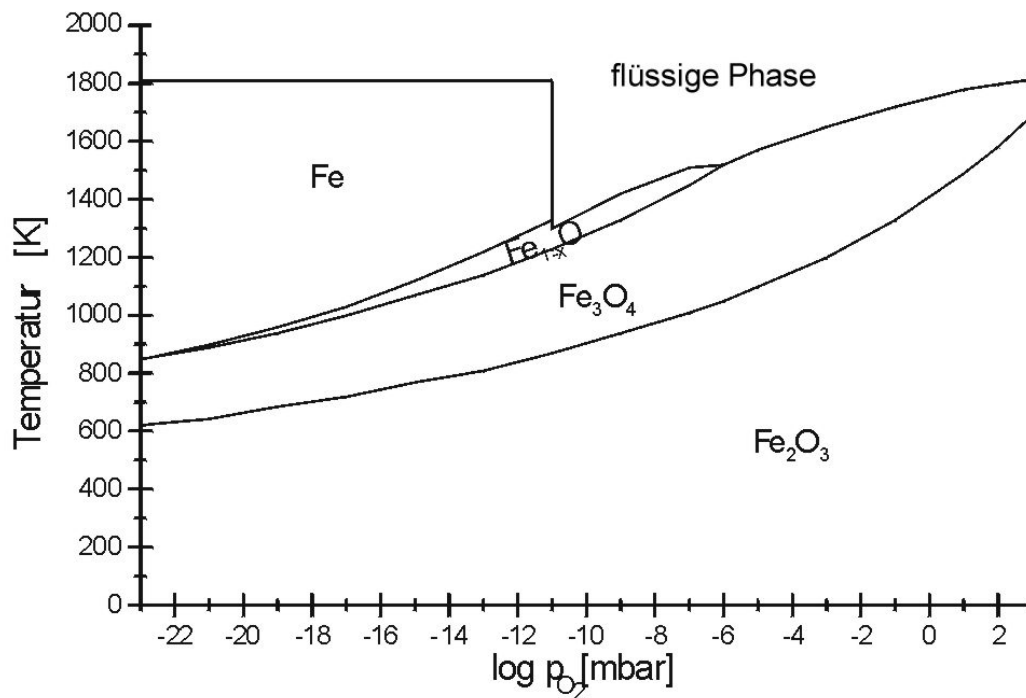


Abb. 2.3.1: Berechnetes Phasendiagramm im System Fe-O₂, das Stabilitätsbereiche der Eisenoxide in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck zeigt.

Das berechnete Phasendiagramm stimmt gut mit dem von A. Muhan bestimmten Phasendiagramm überein [56]. Bei tiefen Temperaturen ist α -Fe₂O₃, Hämatit, thermodynamisch am stabilsten. Bei Temperaturen oberhalb einer Phasengrenzlinie, die sich von 640 K bei 10⁻²³ mbar bis 1690 K bei 1 bar O₂ erstreckt, ist Fe₃O₄, Magnetit, die stabilste Eisenoxidphase. Oberhalb einer Phasengrenzlinie von 854 K bei 3x10⁻²³ mbar bis 1480 K bei 10⁻⁶ mbar O₂ wird Fe_{1-x}O (Wüstit) stabiler. Bei noch höherer Temperatur und unterhalb von 10⁻¹¹ mbar O₂ ist metallisches Eisen stabil, welches oberhalb von 1804 K schmilzt. Oberhalb von 10⁻¹¹ mbar O₂ 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 O₂ 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 O₂ ermittelt [57], während eine neuere Bestimmung von Barbero et al. einen Wert von 825 K bei 3x10⁻²⁴ mbar O₂ ergeben hat [58]. Das von Hollemann und Wiberg herausgegebene „Lehrbuch der Anorganischen 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 $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ 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-H₂O

Das Phasendiagramm für das System System Fe-H₂O ist in Abbildung 2.3.2a gezeigt. Berücksichtigt wurde eine flüssige Phase aus Wasser, Eisen, Hämatit, Wüstit, Magnetit, Goethit ($\alpha\text{-}FeOOH$), 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.

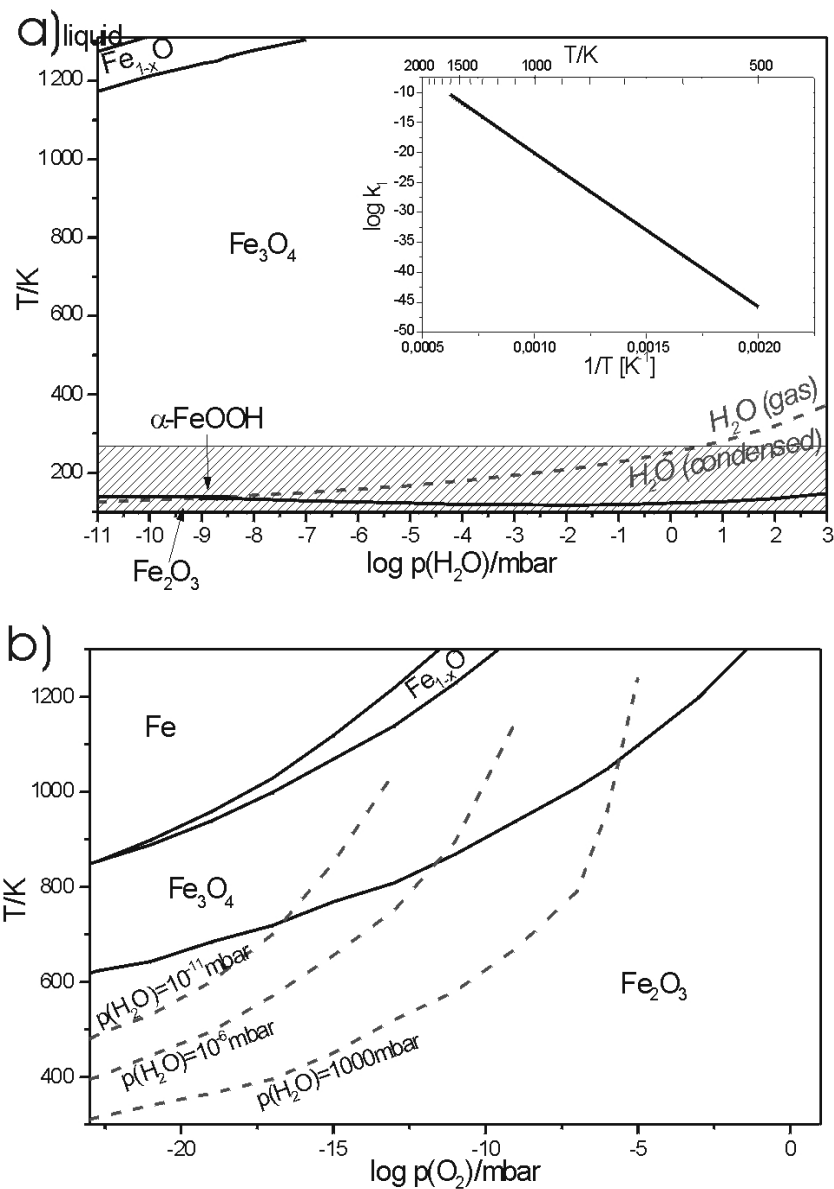


Abb. 2.3.2: (a) Berechnetes Phasendiagramm im System Fe-H₂O für Eisenoxide und Eisenhydroxide. In dem Einsatz ist die Gleichgewichtskonstante k_1 gegen die Temperatur aufgetragen (aus Gleichung (7) berechnet). Innerhalb des gestrichelten Bereiches sind die thermodynamischen Daten für alle Verbindungen nur extrapoliert und festes Wasser (Eis) konnte nicht berücksichtigt werden. Die Pfeile zeigen auf den Phasenbereich von α -Fe₂O₃ (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 H₂O-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 $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ mit einer Gleichgewichtskonstanten

$$k_1 = \frac{p_{\text{O}_2} p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad (7)$$

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 $\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}$ -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 $\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}$ -Verhältnis von $10^{37}:1$ der Fall wird [55]. Das Phasendiagramm aus Abbildung 2.3.2a stellt daher kein 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 $\text{Fe}-\text{O}_2$ Phasendiagramme bei sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken 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
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \alpha\text{-FeOOH}$	+3.6	+35.9	+60.2
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \alpha\text{-Fe(OH)}_3$	+60.8	+166.9	+293.6
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \alpha\text{-Fe(OH)}_2 + 2\text{H}_2$	+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-O₂

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 $\text{K}_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ ($x=2-4$) 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-O₂ zu einem Phasendiagramm zusammengestellt.

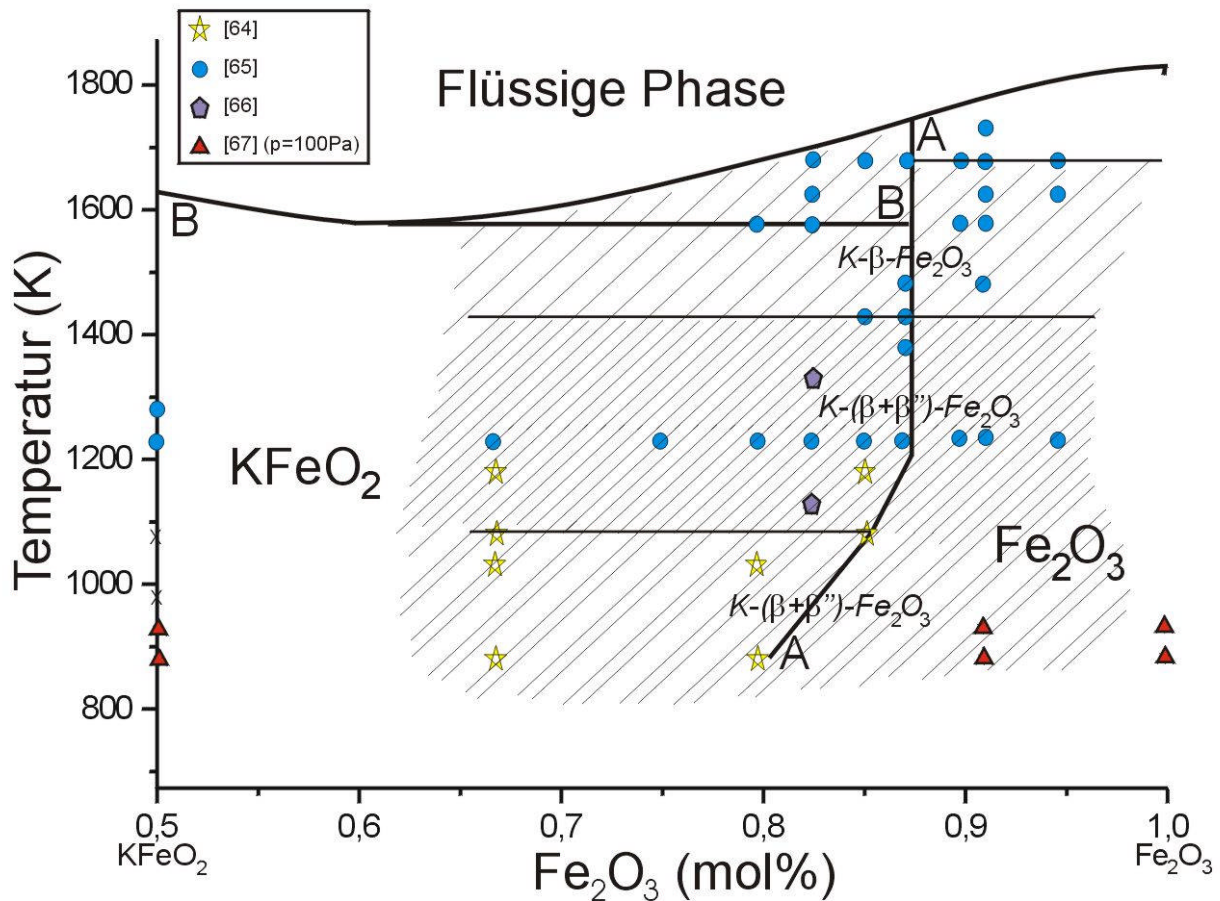


Abb. 2.3.3: K_2O - Fe_2O_3 -Phasendiagramm, aus Literaturdaten ([64-67]) konstruiert. Die Phasengrenzlinie B stellt die Schmelzkurve von $KFeO_2$ dar. Die Phasengrenzlinie A trennt die Stabilitätsbereiche von $KFeO_2$ und α - Fe_2O_3 . Auf beiden Seiten der Grenzlinie koexistieren $KFeO_2$ bzw. α - Fe_2O_3 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). Dvoretzkii et al. haben einen zweistufigen Prozess mit der intermediären Bildung von $KFeO_2$ zur Bildung der Polyferritphasen vorgeschlagen [64]:



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 Dvoretiskii 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. Dvoretiskii 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:

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

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 Gitterfehlpassung 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 Gitterfehlpassung zwischen dem wachsenden Film und dem Substrat besteht, dann ist der Verspannungsbeitrag γ_{in}^ϵ 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.

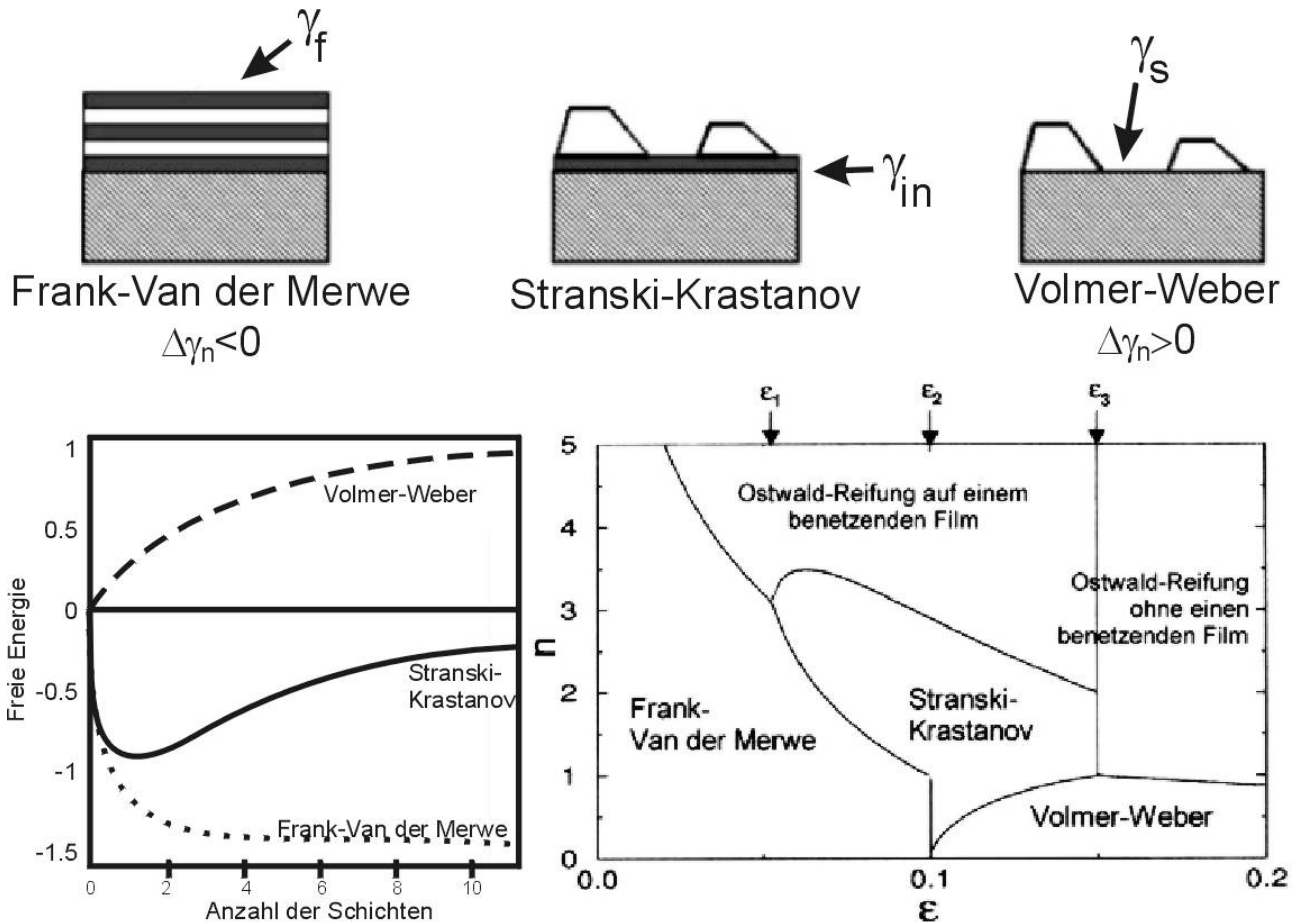


Abb. 2.4.1: (a) Schematische Darstellung der verschiedenen Wachstumsmodi eines kristallinen Festkörpers auf einem anderen. (b) Schematische Auftragung der Freien Energien von dünnen Filmen auf einem Substrat als Funktion der nominellen Schichtdicke. Zum Vergleich ist die freie Energie des Substrates 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 Gitterfehlpassung 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*).

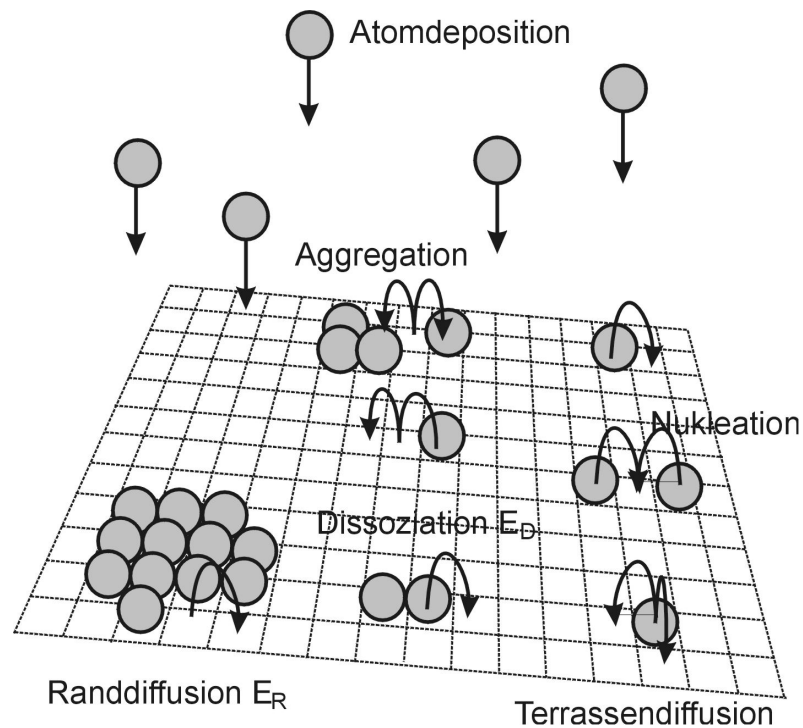


Abb. 2.4.2: Schematische Darstellung der atomaren Prozesse, die bei der Keimbildung und dem Wachstum auf Oberflächen eine Rolle spielen (verändert nach: [76]).

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 auftreten, d.h. auch auf einer bereits bestehenden Monolage, so dass raue Multilagenfilme entstehen.

Wachstum im Nicht-Gleichgewicht

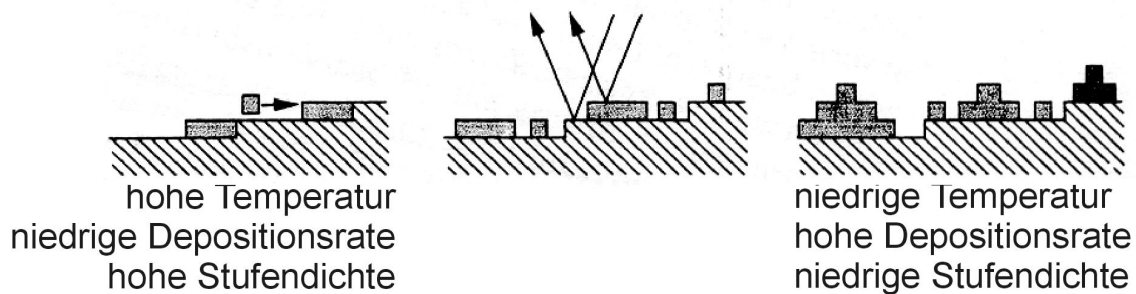


Abb. 2.4.3: Schematische Darstellung des Wachstums unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen und der Einfluss von Stufen (nach: [78]).

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).

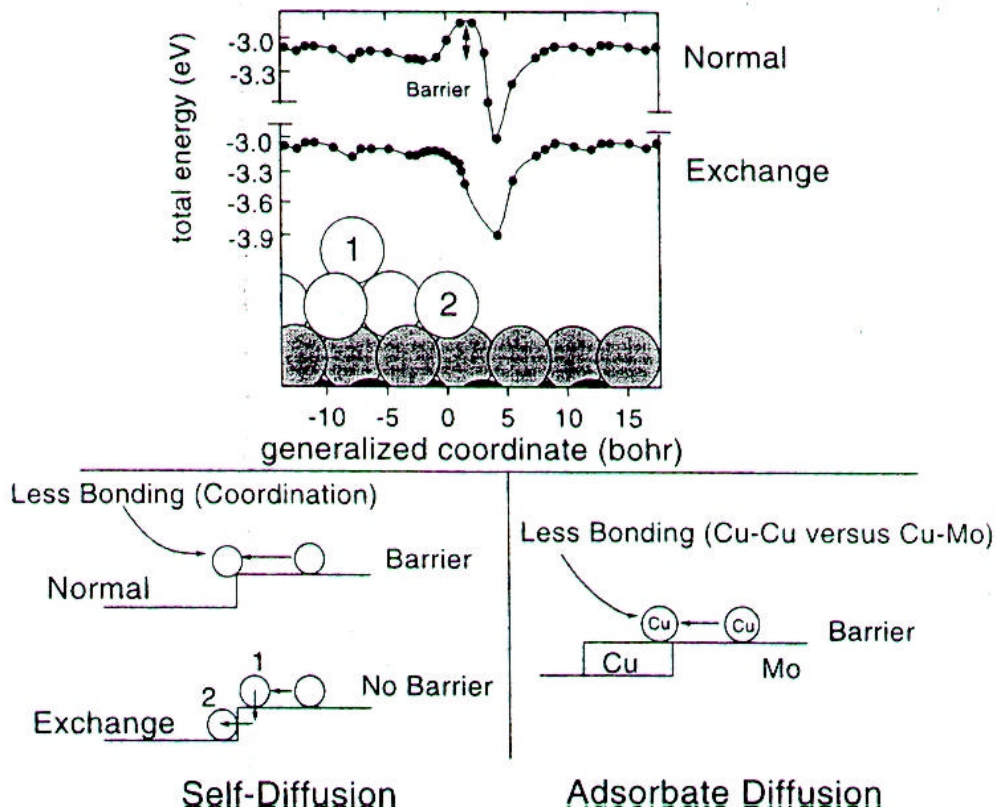


Abb. 2.4.4: Diffusion an Stufenkanten. Die Diffusionsbarriere an der Stufenkante (Ehrlich-Schwobel Barriere) kann durch einen Austauschmechanismus reduziert werden. [aus [78], nach [81]]

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).

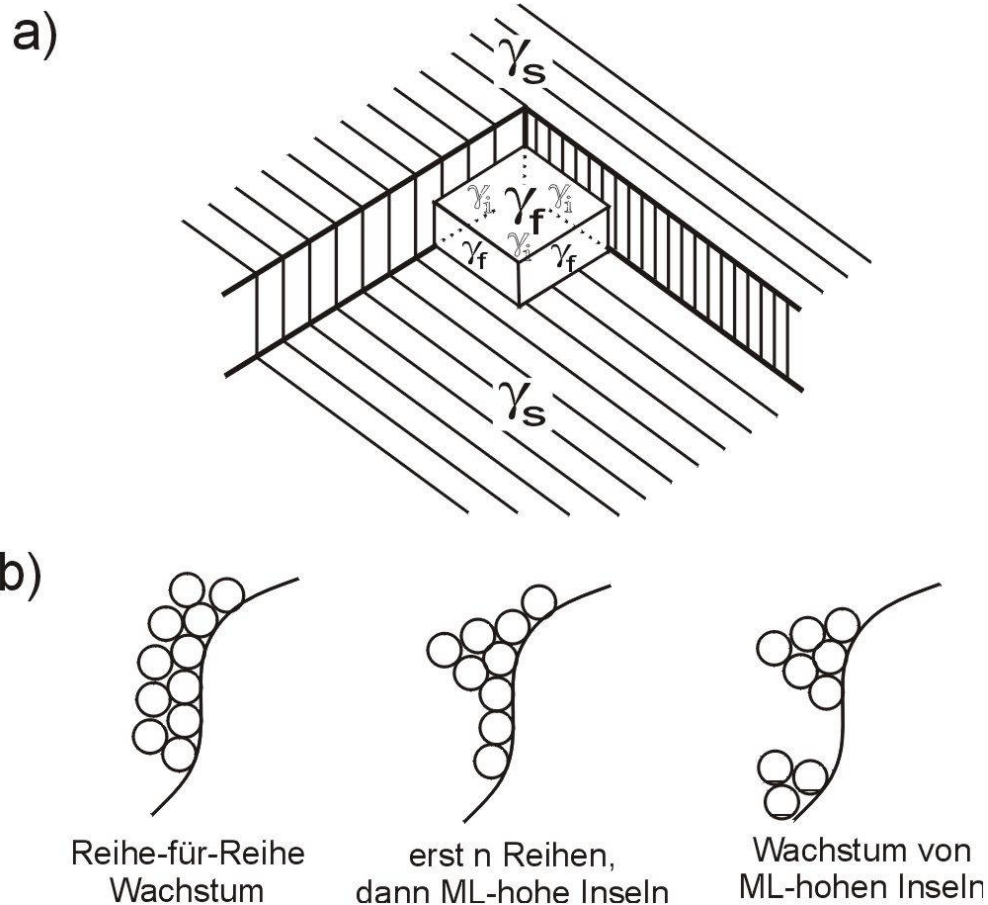


Abb. 2.4.5: (a) Keimbildung an einer Hohlecke (nach [68]). (b) Schematische Draufsicht auf zwei durch eine Stufe getrennte Terrassen und Anlagerung von Adatomen an der Stufenkante analog zu den dreidimensionalen Wachstumsmoden aus Abb. 2.4.1a.

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 Eckenenergie 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 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, 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 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ [100] und Co_3O_4 auf $\text{MgO}(100)$ [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. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$ auf $\text{MgO}(100)$ [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 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$), 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 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ Eisenoxidfilme in einem Stranski-Krastanov Wachstumsmodus gewachsen [105]. An der Grenzfläche bildet sich zunächst ein $\text{FeO}(111)$ Film, bevor je nach Präparationsbedingungen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oder Fe_3O_4 gebildet wird [100,106]. Das Wachstum von Vanadiumoxiden auf $\text{TiO}_2(110)$ ist recht kontrovers diskutiert hinsichtlich der Struktur des Vanadiumoxidfilmes (V_2O_5 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 *step-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 $\text{TiO}_2(110)$ -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 $\text{NiO}(111)$ auf einem leicht gestuften $\text{Ni}(111)$ -Substrat zu einem um 8° gekippten Oxidfilm mit einer regelmäßigen Terrassenbreite [113,114]. Auch die Gitterfehlpassung 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 $\text{Al}_2\text{O}_3(10\bar{1}0)$ 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].

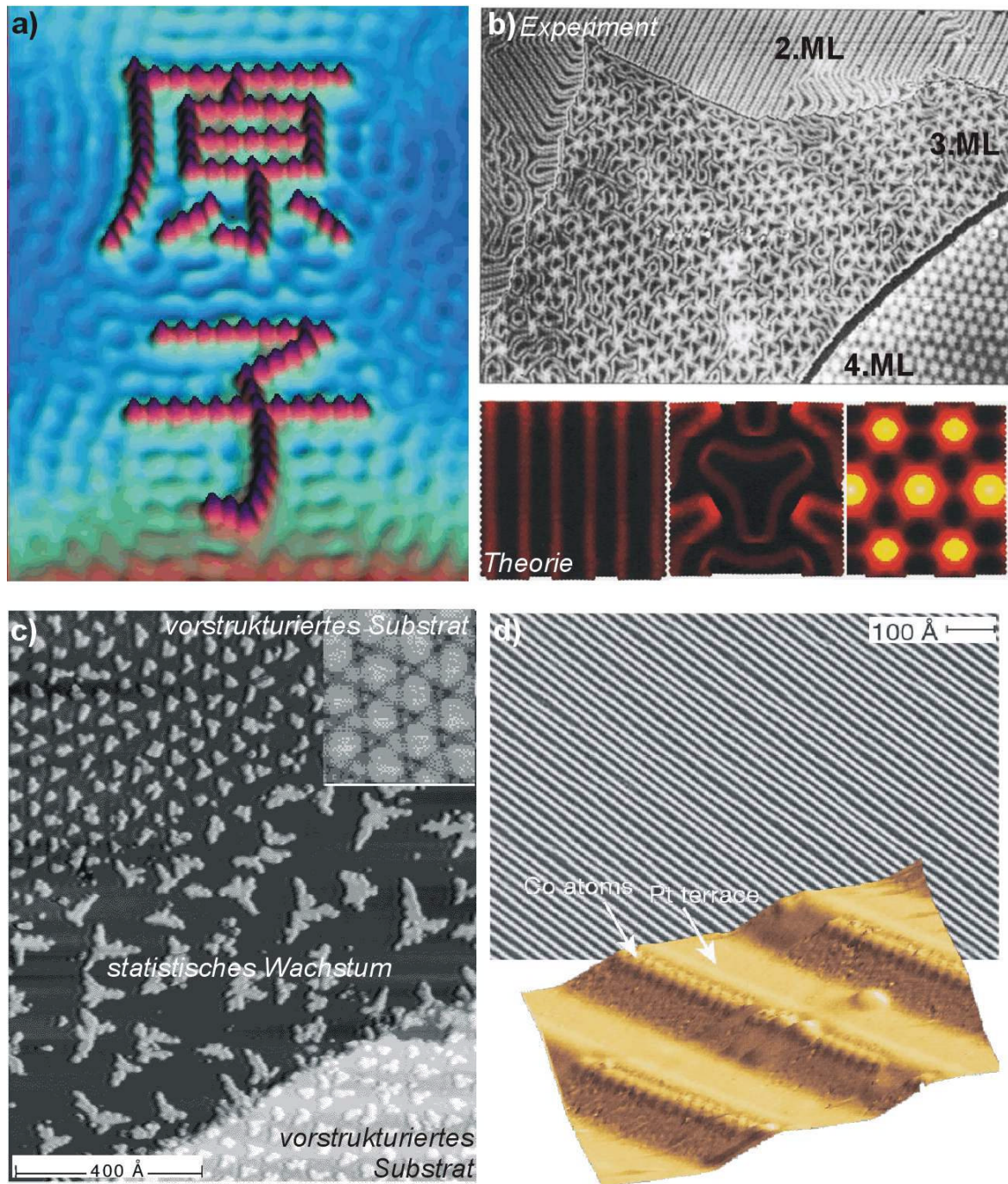


Abb. 2.4.6: Ausgewählte Beispiele für nanostrukturierte Oberflächen: **(a)** Ergebnis der direkten Manipulation von Fe-Atomen auf einer Cu(111)-Oberfläche mittels einer STM-Spitze zu dem japanischen Kanji-Symbol („Atom“) (nach: [76]). **(b) oben:** STM-Bild eines 2-4ML dicken Cu-Films auf Ru(0001) mit verschiedenen 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 Ordnung [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-Versetzungnetzwerk 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 bonds*“). 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 wie 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.

$$g = \exp [-\Delta\chi^2 / 4] \quad (9)$$

Der ionische Charakter wird dann durch

$$i = 1 - g \quad (10)$$

bzw. in einem Festkörper durch

$$i' = 1 - x/Z g \quad (11)$$

gegeben (x : Wertigkeit, Z : beteiligte Bindungen). Der ionische Anteil in den Bindungen von FeO und α -Fe₂O₃ 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 eiseterminierte α -Fe₂O₃(0001)-Oberfläche.

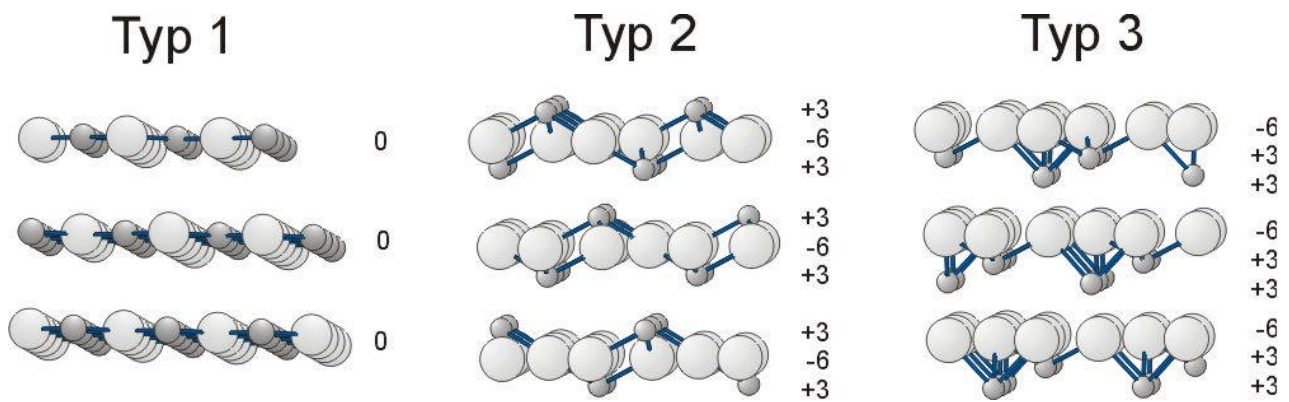


Abb. 2.5.1: Klassifizierung von ionischen Oberflächen nach Tasker [139] am Beispiel von FeO(100) (Typ 1), einer eisen- (Typ 2) und einer sauerstoffterminierten (Typ 3) α -Fe₂O₃(0001)-Oberfläche. Die Bindungen zwischen den zusammengesetzten Wiederholungseinheiten sind weggelassen, um die Wiederholungseinheiten 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-Dipolmoment ungleich Null resultiert. Solche Oberflächen werden polar genannt und sollten nicht stabil sein. Beispiele sind die (111)-Oberfläche von Fe₃O₄ und die sauerstoffterminierte α -Fe₂O₃(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 -Fe₂O₃(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 elektrostatisches Feld $E=\sigma/\epsilon_0$ 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.

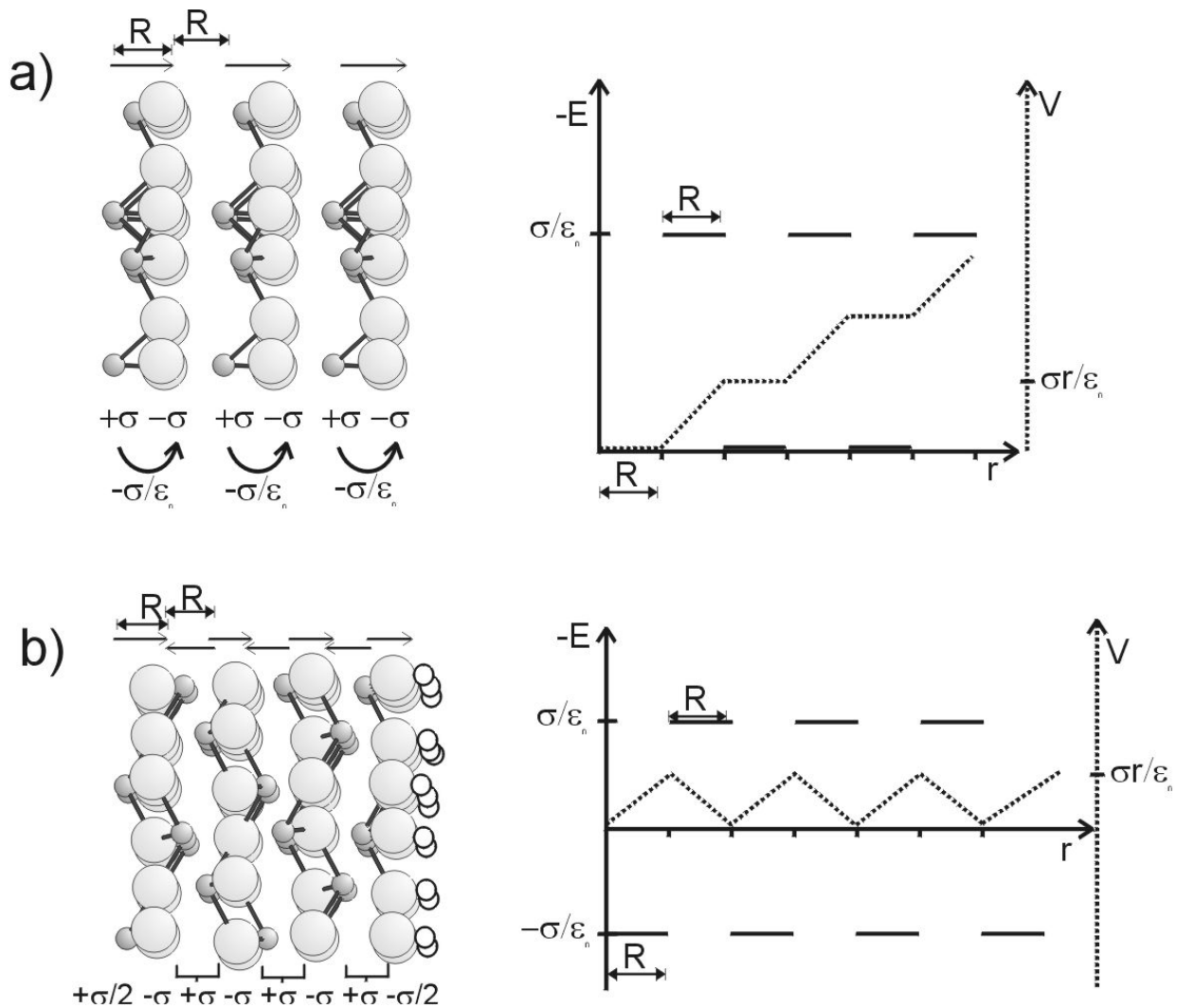


Abbildung 2.5.2: Instabilität (a) und Möglichkeit der Stabilisierung von polaren Oberflächen (b) am Beispiel einer OH-terminierten α - $\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche. (Kleine, dunkelgraue Atome: Fe^{3+} ; große, hellgraue Atome: O^{2-} ; weisse, kleine Atome: H^+).

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 - $\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$ 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 $\sigma R/2\epsilon_0$.

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 -Fe₂O₃(0001) gezeigt. Wenn ein α -Fe₂O₃(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 eisenterminierte 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 -Fe₂O₃(0001) auf α -Al₂O₃(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.

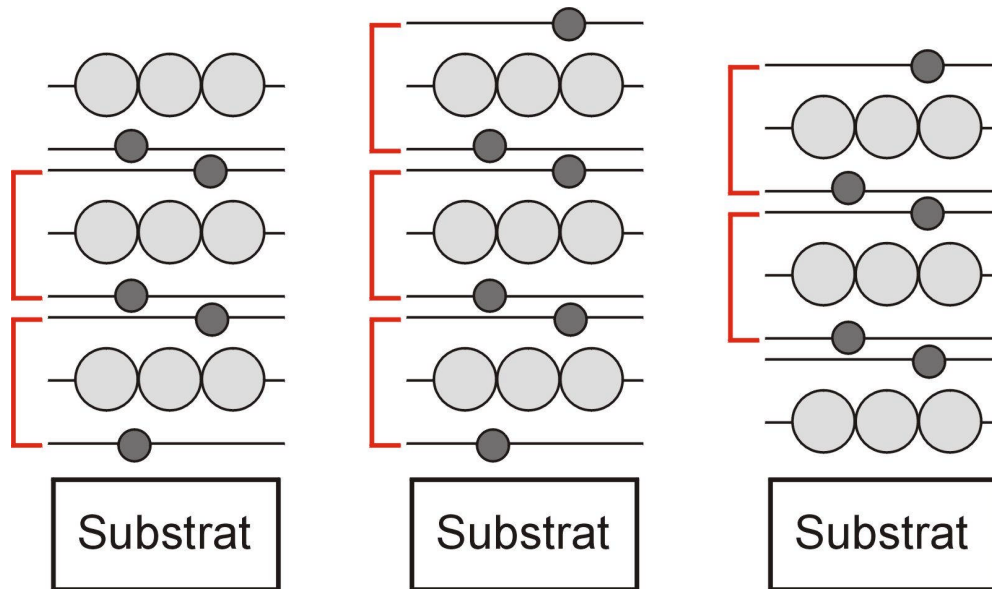


Abb. 2.5.3: Schematische Seitenansicht von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Filmen auf einem Substrat mit verschiedenen Schichtenanordnungen. Die Klammern geben ladungsneutrale Wiederholungseinheiten an. In diesen Konfigurationen existiert kein makroskopisches Dipolmoment. (Kleine, dunkelgraue Atome: 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 $\text{V}_2\text{O}_5(010)$ -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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 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 unterscheiden 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 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 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).

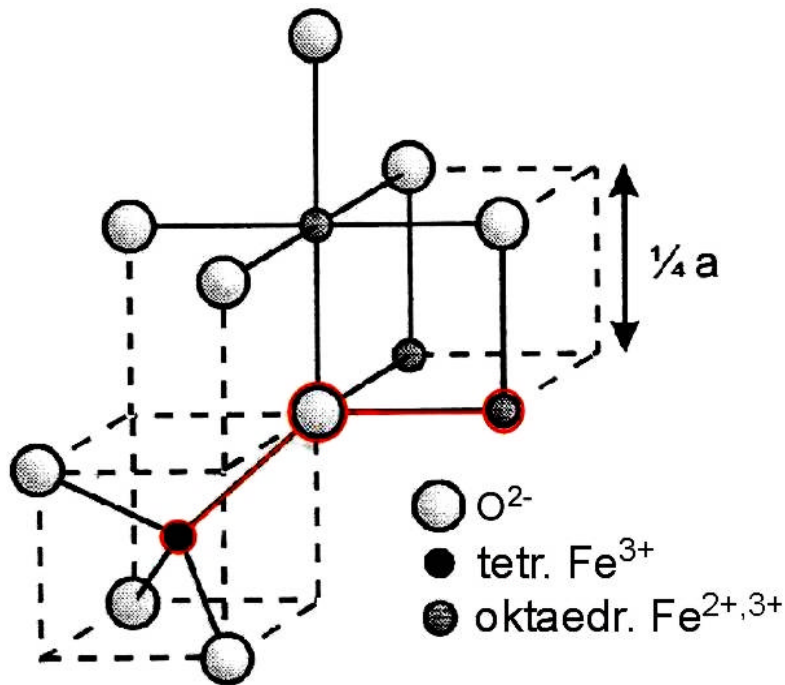


Abb. 2.6.1: Schematische Darstellung der wichtigsten magnetischen Wechselwirkung im ferrimagnetischen Spinell Fe_3O_4 über einen Superaustausch zwischen tetraedrischen und oktaedrischen Eisenkationen (Fe-O-Fe Winkel 127°) (aus: [147]).

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/in². 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 kooperatives 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 Gitterfehlpassung 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 Himpfel et al. ausführlich diskutiert [78].