

## 4. Experimentelle Ergebnisse

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

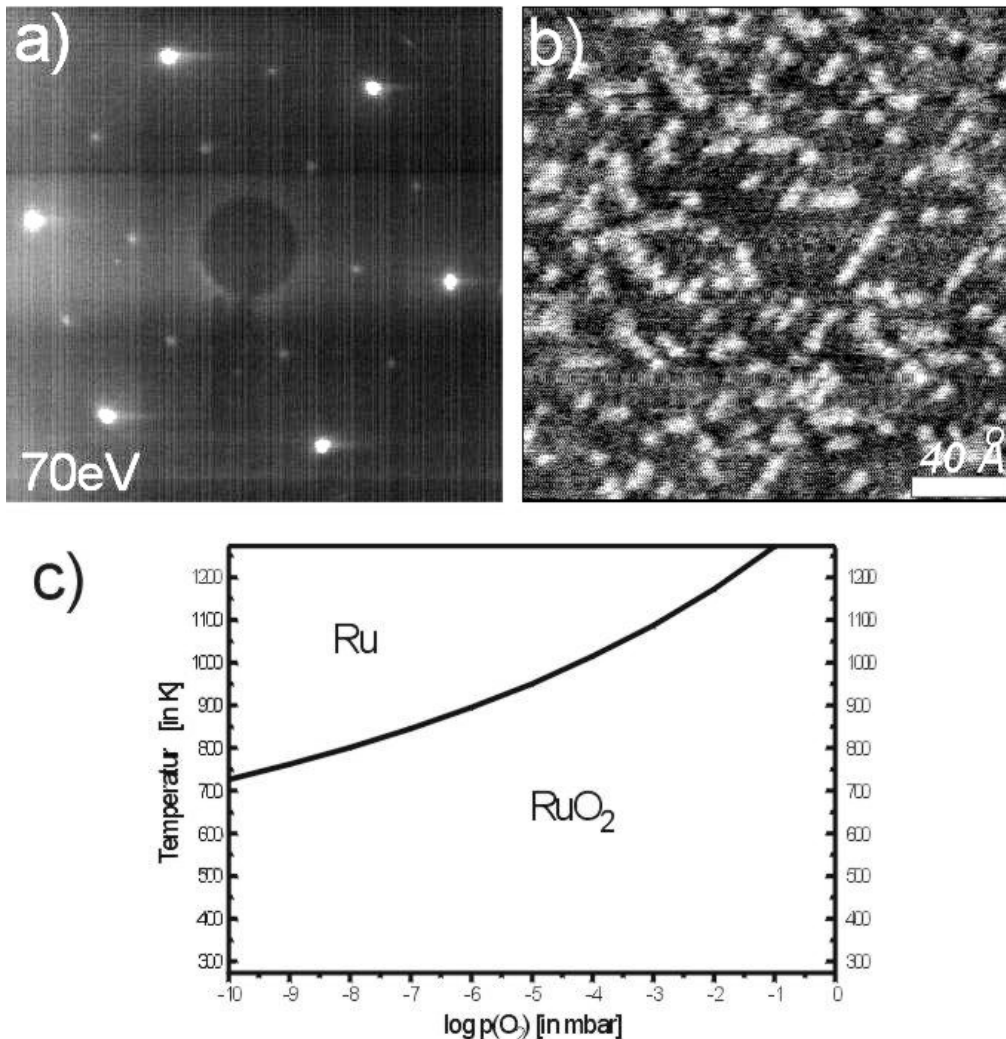
#### 4.1.1 Wechselwirkung von Sauerstoff mit Ru(0001)

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 wohlbekannteren 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<sub>2</sub>(110) kann durch Oxidation von Ru(0001) erhalten werden, dafür sind allerdings hohe Sauerstoffdrücke notwendig ( $\sim 10^{-2}$  mbar) [23,228,229]. Typischerweise wurde der Ru(0001)-Kristall in solchen Experimenten  $6 \times 10^6$  Langmuir Sauerstoff ausgesetzt. Thermodynamische Rechnungen wie in Kapitel 3 beschrieben, zeigen die Stabilitätsbereiche von Ru und RuO<sub>2</sub> 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  $6 \times 10^6$  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.

---

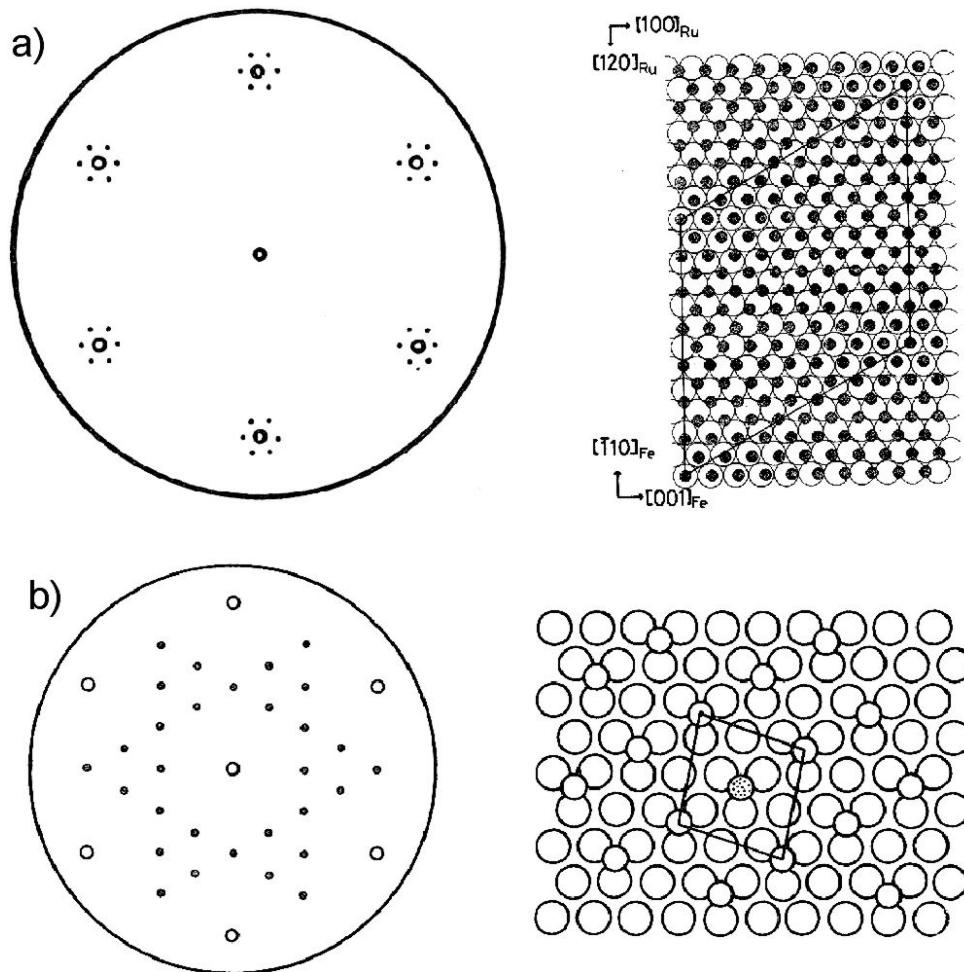
\* G. Ketteler, W. Ranke, Phys. Rev. **B66** (2002), 033405.



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

#### 4.1.2 Wechselwirkung von Eisen mit Ru(0001)

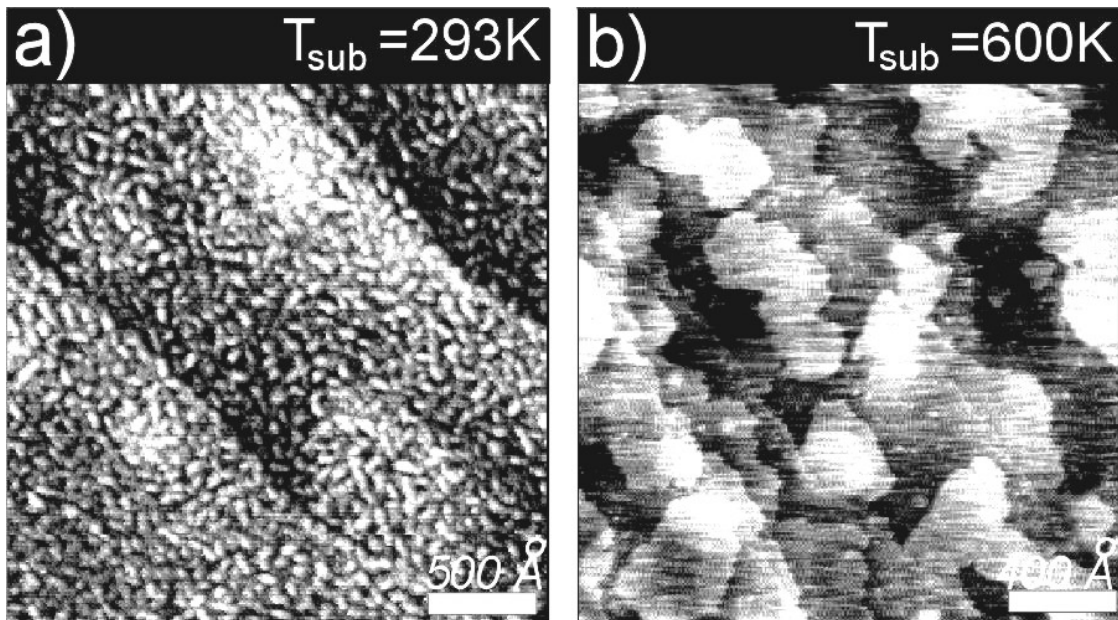
Eine Reihe von Autoren hat die Wechselwirkung von Fe mit Ru(0001) untersucht [230-234]. Dabei wurden von Egawa et al. zwei LEED-Beugungsbilder gemessen, die für die Interpretation der vorliegenden Ergebnisse von Bedeutung sind und die in Abb. 4.1.2 gezeigt sind. Sie erhalten das in Abb. 4.1.2a gezeigte Satellitenmuster einer  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$  R30°-Struktur für saubere Fe-Bedeckungen größer als eine Fe-Monolage [231]. Eine  $c(4 \times 2)$ -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]. Kolaczkiwicz 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 ( $2.15 \text{ J/m}^2$  [235]) im Vergleich zu Ru ( $2.93 \text{ J/m}^2$  [236]) unterstützt ein lagenweises Wachstum wie in Abschnitt 2.4 erläutert wurde. Abbildung 4.1.3a zeigt ein  $1500 \times 1500 \text{ \AA}^2$  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.



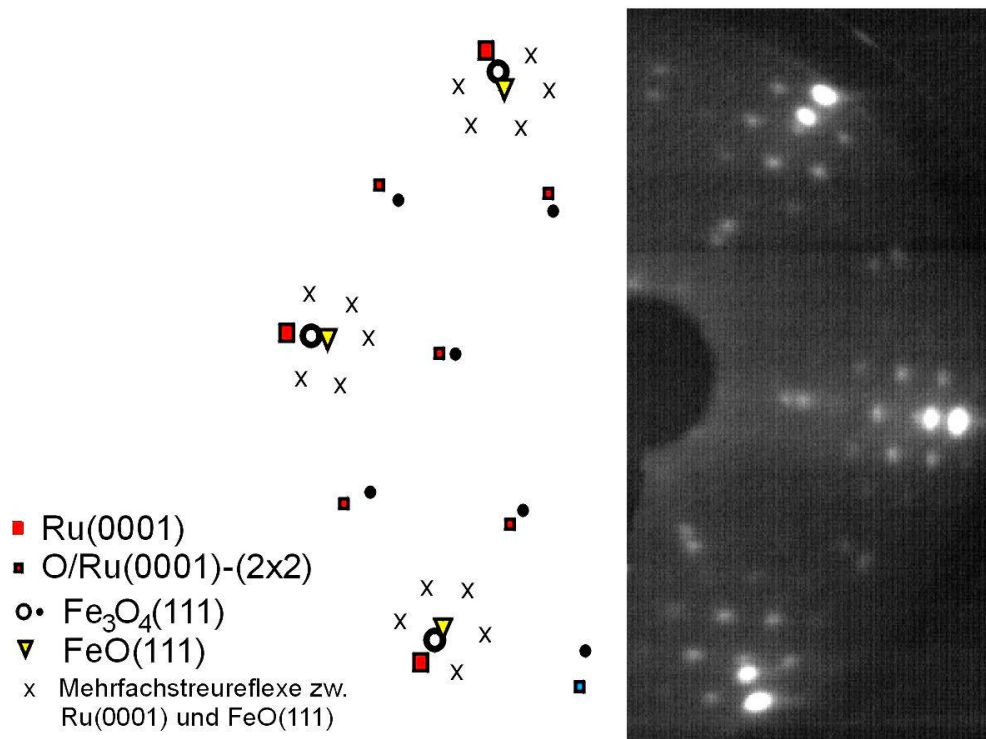
**Abb. 4.1.3:** (a)  $1500 \times 1500 \text{ \AA}^2$  STM-Bild ( $I_t = 0.3 \text{ nA}$ ,  $U_B = +0.3 \text{ V}$ ) von  $\sim 2 \text{ ML Fe}$  auf  $\text{Ru}(0001)$ , abgeschieden bei Raumtemperatur. Fe bildet statistisch verteilte Inseln mit geringer kristalliner Ordnung. Zwei Stufen des  $\text{Ru}(0001)$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

Nach Abscheidung von etwa  $0.5 \text{ ML}$  Eisen bei einer erhöhten Substrattemperatur von  $600 \text{ K}$  erscheinen mehrere flache Eisenterrassen (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  $\sim 2 \text{ \AA}$  und die Terrassen sind  $200\text{-}500 \text{ \AA}$  breit. Die gemessene Stufenhöhe passt zu dem Abstand von einander folgenden (111)- bzw. (110)-Schichten in  $\gamma\text{-Fe}$  oder  $\alpha\text{-Fe}$ . Im Gegensatz zu der Abscheidung bei Raumtemperatur hat sich die Substratmorphologie deutlich verändert, und es existieren keine geraden Stufenkanten mehr. Die kristalline Ordnung der Eisenterrassen wird auch durch schwache zusätzliche Reflexe im LEED-Beugungsbild deutlich. Dieses LEED-Beugungsbild entspricht der  $c(4 \times 2)$ -Sauerstoffphase auf  $\text{Fe/Ru}(0001)$  von Egawa et al. (Abb. 4.1.2b) [230]. Das gleiche LEED-Beugungsmuster erhalten wir nach dem Abkühlen eines auf  $1450 \text{ K}$  erhitzten  $\text{Ru}(0001)$ -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  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ ,  $\text{FeO}(111)$  und  $\text{O}/\text{Ru}(0001)-(2 \times 2)$  und die Zuordnung der einzelnen Phasen.

Das charakteristische Satellitenmuster von  $\text{FeO}(111)$ -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  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}) R30^\circ$ -Beugungsbild (vgl. Abb. 4.1.2a) entspräche nach einer Drehung um  $30^\circ$  einer unrotierten „6 auf 9“-Koinzidenzstruktur. Der Unterschied der Gitterkonstanten ( $4.05 \text{ \AA}$ ) zu einer „7 auf 8“- oder „6 auf 8“-Koinzidenzstruktur wie wir sie für unsere  $\text{FeO}(111)$ -Filme beobachten ( $3.08$  bzw.  $3.58 \text{ \AA}$ ), beruht vermutlich auf den veränderten epitaktischen Bindungsverhältnissen des oxidierten Films gegenüber einer metallischen Fe-Schicht (Gitterkonstante von  $\text{FeO}(111)$ :  $3.04 \text{ \AA}$ ; Gitterkonstanten von bcc Fe(110):  $4.05 \times 2.87 \text{ \AA}$ ). 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 bimetallic 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  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{PtO}_2$  und  $\text{FeO}$  sind  $-245.7$  kJ/mol [229,241],  $-160.4$  kJ/mol [241] bzw.  $-197.2$  kJ/mol [55]. Diese Daten legen nahe, dass sich  $\text{FeO}/\text{Pt}$  bilden sollte, wenn  $\text{Fe}/\text{Pt}$  oxidiert wird und  $\text{RuO}_2/\text{Fe}$  aus  $\text{Ru}/\text{Fe}$  unter oxidativen Bedingungen gebildet werden sollte. Allerdings ist  $\text{FeO}$  nicht die thermodynamisch stabilste Verbindung bei 1000 K, was in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks entweder  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $-264.0$  kJ/mol) oder  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $-280.4$  kJ/mol) ist (vgl. Kapitel 3) [55]. Die Oxidation von Eisen sollte also auch auf Ru gegenüber der Bildung von  $\text{RuO}_2$  bevorzugt stattfinden. Wie bereits in Kapitel 4.1.2 diskutiert, haben wir nie die Bildung von  $\text{RuO}_2$  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 ( $\sim 1000$  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  $2 \times 10^5$  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.

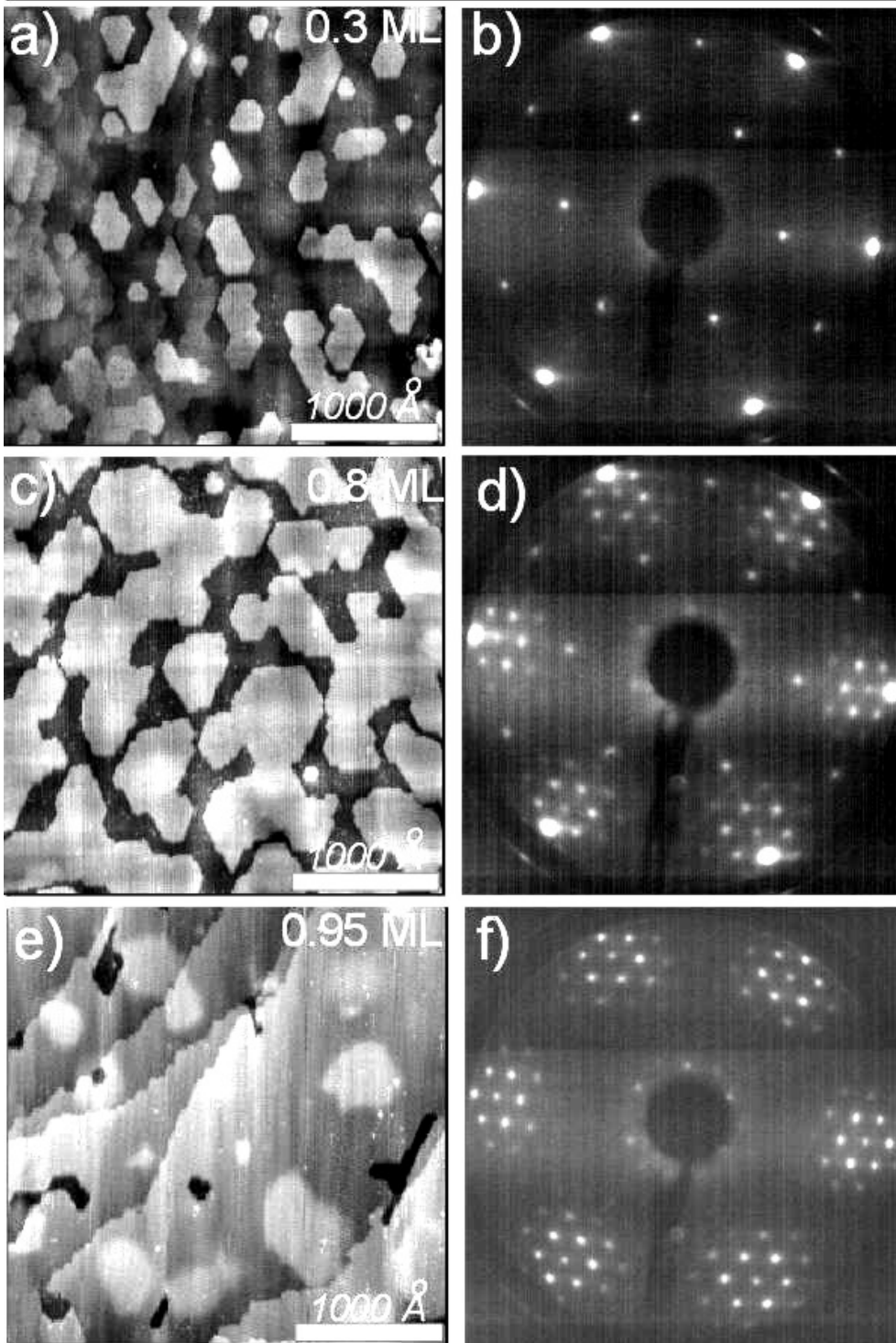
Zusammenfassend können wir festhalten, dass die Reaktivität von Ru gegenüber Fe und O deutlich größer ist als die von Pt. Vieles spricht für eine Fe-Grenzflächenterminierung auf dem Ru-Substrat, aber eine eindeutige Bestimmung ist ohne strukturelle Charakterisierung nicht möglich. Möglicherweise lassen 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  $\sim 800$  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].



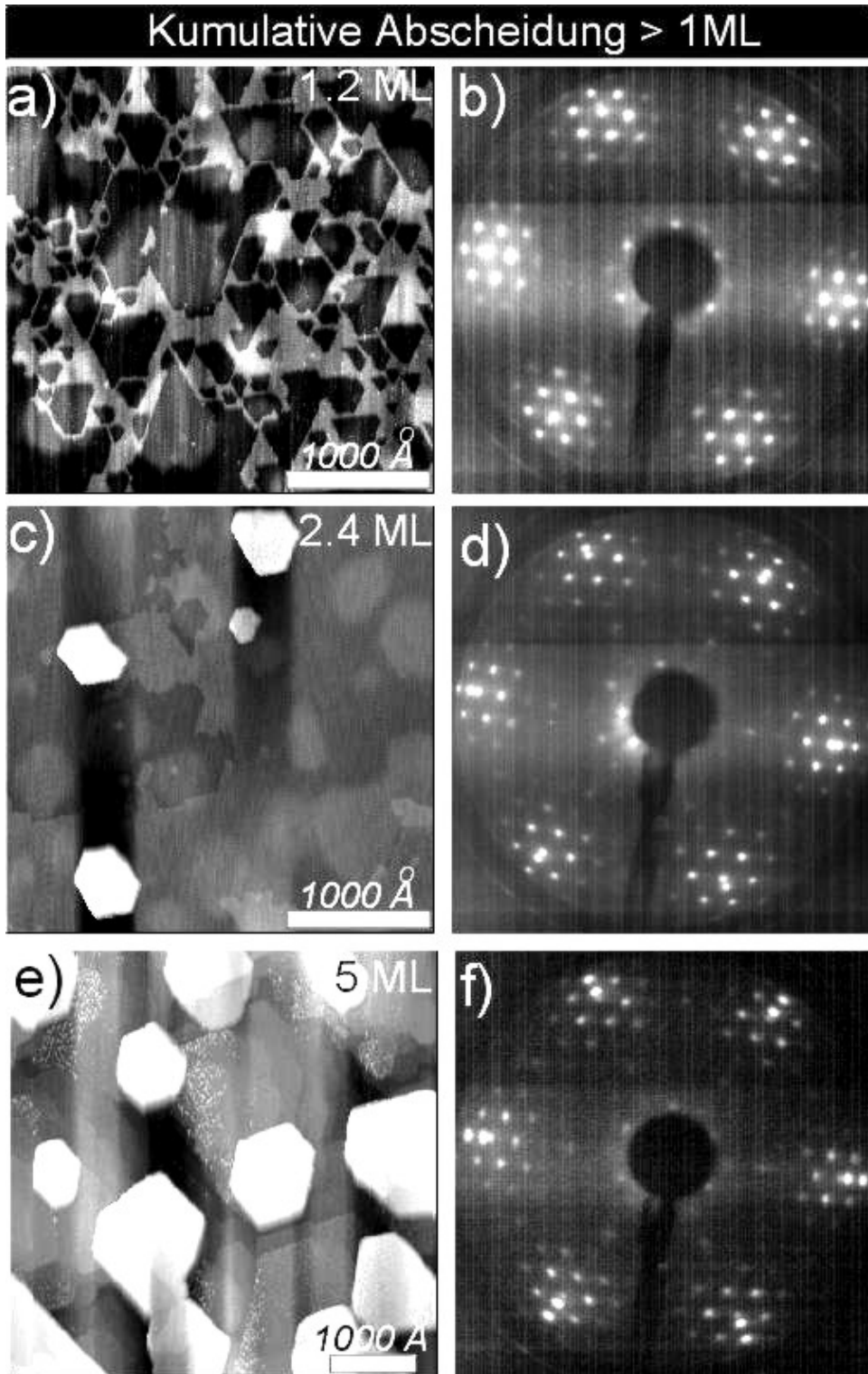
## Kumulative Submonolagen Abscheidung



**Abb. 4.1.5:** Eisenoxid-Wachstum durch wiederholte (kumulative) Submonolagen-Abscheidung von Eisen und anschließender Oxidation. **(a)**  $3000 \times 3000 \text{ \AA}^2$  STM-Bild ( $I_t = 0.3 \text{ nA}$ ,  $U_B = +0.5 \text{ V}$ ) und **(b)** LEED-Beugungsbild (60eV) von 0.3 ML FeO(111). **(c)**  $3000 \times 3000 \text{ \AA}^2$  STM-Bild ( $I_t = 0.5 \text{ nA}$ ,  $U_B = +0.5 \text{ V}$ ) und **(d)** LEED-Beugungsbild (60eV) von 0.8 ML FeO(111). **(e)**  $3000 \times 3000 \text{ \AA}^2$  STM-Bild ( $I_t = 0.5 \text{ nA}$ ,  $U_B = +0.8 \text{ V}$ ) 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  $>0.5\text{ML}$  (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  $3.08 \text{ \AA}$  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  $\sim 20 \text{ \AA}$  (Abb. 4.1.6c). Das LEED-Beugungsbild zeigt nun zusätzliche Reflexe von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)-Inseln der umgebende FeO(111) Film ausdünn. Dieses Verhalten wird in den Abschnitten 4.1.7 und 4.1.12 ausführlich diskutiert.

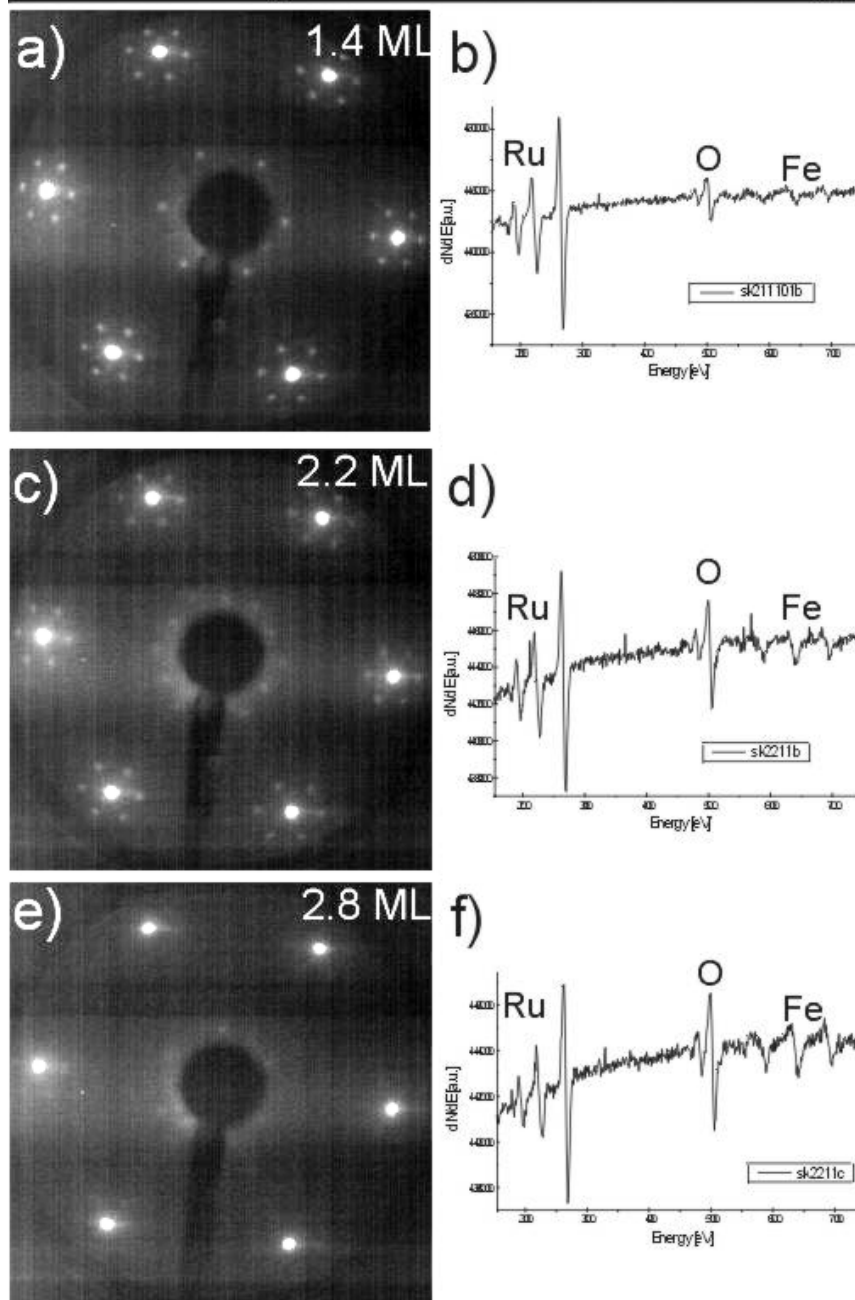


**Abb. 4.1.6:** Eisenoxid-Wachstum durch wiederholte (kumulative) Submonolagen-Abscheidung von Eisen und anschließender Oxidation für Bedeckungen über 1 Monolage. **(a)**  $3000 \times 3000 \text{ \AA}^2$  STM-Bild ( $I_t = 0.5 \text{ nA}$ ,  $U_B = +0.9 \text{ V}$ ) und **(b)** LEED-Beugungsbild (60eV)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

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

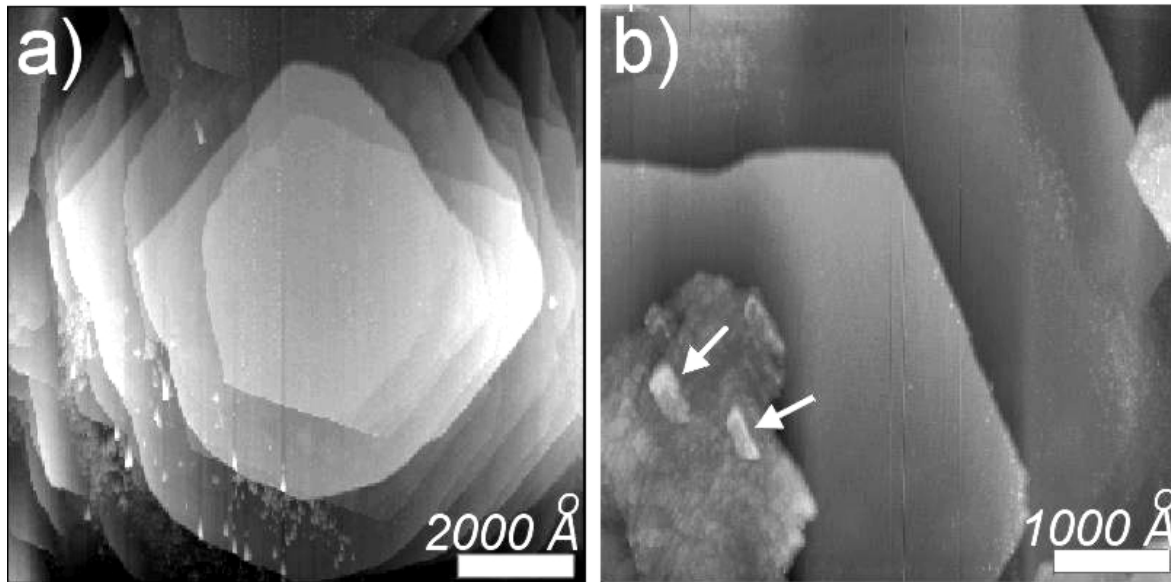
Um auf die im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Weise einen geschlossenen  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$  Film herzustellen, müssen zahlreiche Zyklen aus Eisenabscheidung und Oxidation wiederholt werden. Abbildung 4.1.7 zeigt LEED-Beugungsbilder und Augerspektren für  $\text{FeO}(111)$ -Filme, die durch Aufdampfen von 1-3 ML Fe auf einen Schlag und Oxidation erhalten wurden. Es zeigt sich, dass auf diese Weise dickere  $\text{FeO}(111)$ -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  $\text{FeO}(10)$ -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  $\text{O/Ru}(0001)$ -( $2 \times 2$ )-LEED-Reflexe zu sehen sind, sind die Filme geschlossen. Für alle Bedeckungen ist das LEED-Beugungsbild recht scharf mit niedrigem Untergrund.

## Abscheidung von 1-3ML auf einen Schlag



**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.

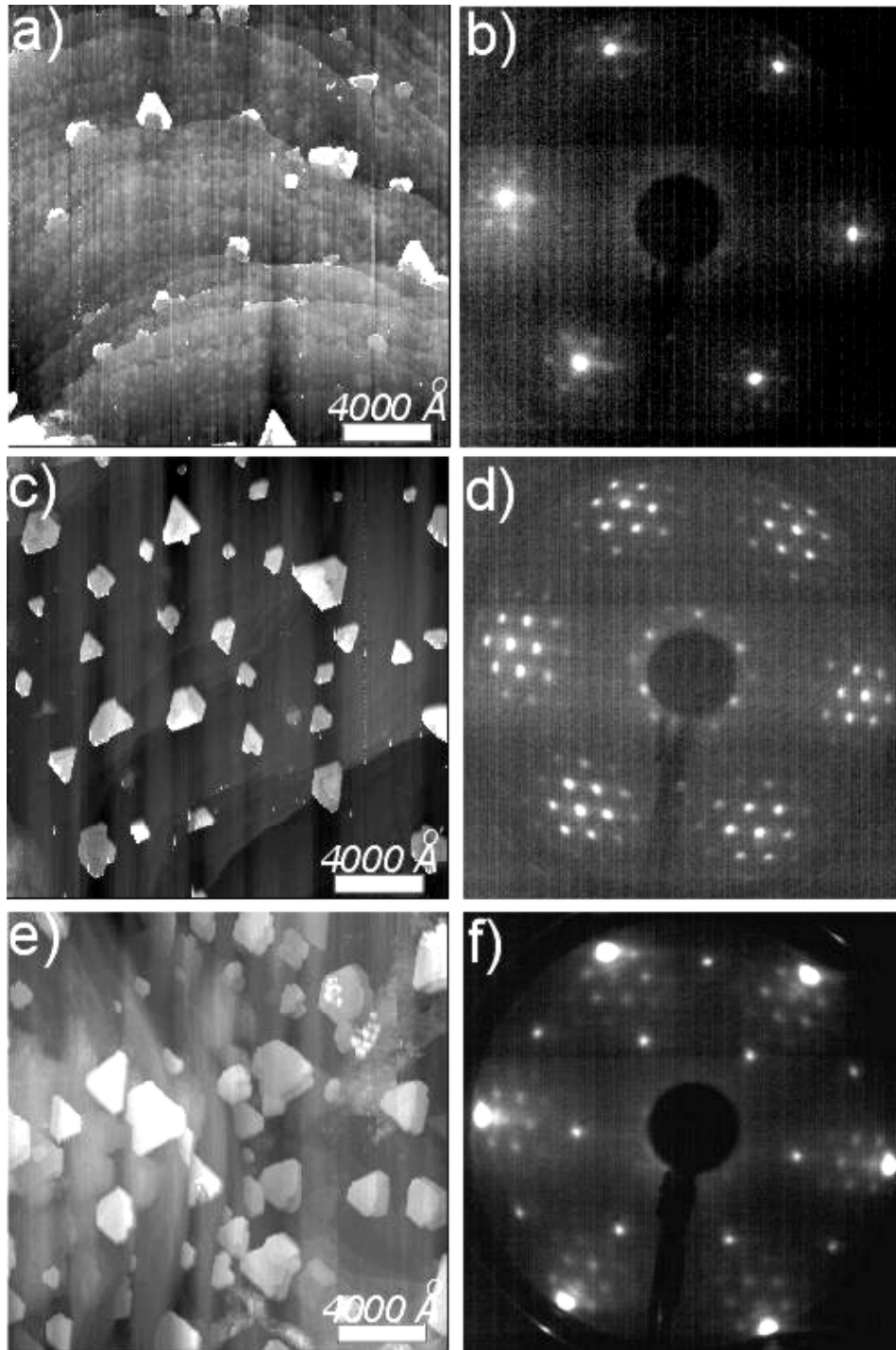
FeO(111)-Filme mit einer Dicke von  $\sim 1$  ML sind sehr flach und geschlossen in dem mit STM zugänglichen Bereich (d.h. über etliche  $\mu\text{m}$ ). Für dickere FeO(111)-Filme zeigen sich an manchen Stellen Stufen mit einer Höhe, die ganzzahligen Mehrfachen von  $2.5 \text{ \AA}$  entsprechen. Es mag daher angemessener sein, diese Filme als sehr ausgedehnte, flache Kristallite mit einem Durchmesser von mehreren  $1000 \text{ \AA}$  (vgl. Abb. 4.1.8) mit lokalen Höhendifferenzen zu beschreiben. Manchmal koexistieren ausgedehnte FeO(111)-Terrassen mit ersten Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)-Keimen (durch die Pfeile in Abb. 4.1.8b markiert).



**Abb. 4.1.8:** (a)  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  STM-Bild ( $I_t = 1.0 \text{ nA}$ ,  $U_B = +0.15 \text{ V}$ ) von  $\sim 4 \text{ ML FeO}(111)$  nach längerem Heizen bei  $1000 \text{ K}$  in  $10^{-6} \text{ mbar O}_2$  und kurz auf  $1170 \text{ K}$ . (b)  $5000 \times 5000 \text{ \AA}^2$  STM-Bild ( $I_t = 0.3 \text{ nA}$ ,  $U_B = +1.0 \text{ V}$ ) von  $\sim 4 \text{ ML FeO}(111)/\text{Ru}(0001)$ . Die Pfeile zeigen erste  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Keime.

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

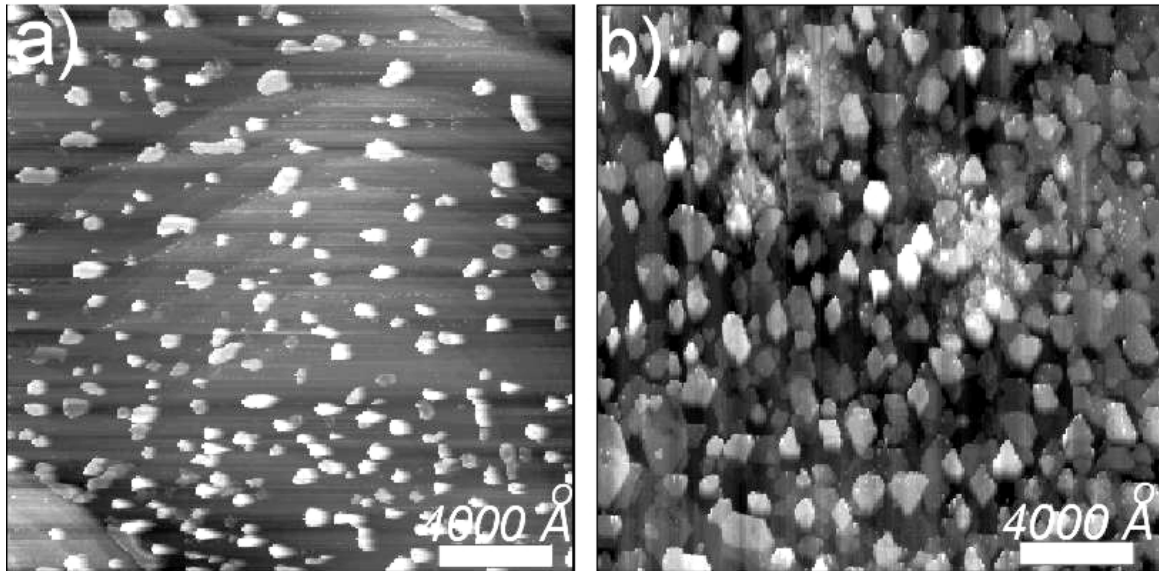
Wenn FeO(111)-Filme mit einer Bedeckung  $> 1 \text{ ML}$  für längere Zeit oxidiert werden, so beginnen  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Inseln zu wachsen (Abb. 4.1.9a). Zunächst findet diese Keimbildung an Stufen statt. Mit zunehmender Oxidationszeit wachsen die Inseln an Anzahl und Größe (Abb. 4.1.9c,e). Gleichzeitig verändert sich das LEED-Beugungsbild auf charakteristische Weise: Mit zunehmender Oxidationszeit werden die FeO-Satellitenreflexe stärker. Gleichzeitig tauchen schwache  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -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  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Inseln nur dadurch erklärt werden, dass der umgebende flache FeO(111)-Film eine Phasenumwandlung zu  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Inseln macht. Dies wird durch die LEED-Beugungsbilder bestätigt, die zeigen, wie sich die FeO-abgeleiteten Reflexe eines  $\sim 3 \text{ ML}$  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  $\sim 3$  ML FeO(111). **(a)**  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  STM-Bild ( $I_t = 0.7 \text{ nA}$ ,  $U_B = +0.5 \text{ V}$ ) von  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Inseln, die an Stufenkanten wachsen. **(b)** Das LEED-Beugungsbild (60 eV) wird von FeO(111)-Reflexen dominiert. **(c)**  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  STM-Bild ( $I_t = 0.5 \text{ nA}$ ,  $U_B = +1.0 \text{ V}$ ). **(d)** LEED-Beugungsbild (60 eV). **(e)**  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  STM-Bild ( $I_t = 1.0 \text{ nA}$ ,  $U_B = +0.1 \text{ V}$ ). **(f)** Das LEED-Beugungsbild (60 eV) zeigt Beiträge von  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ , FeO(111) und O/Ru(0001)-(2x2).

Die Keimbildung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -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  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Inseldichte (Abb. 4.1.10b). Dies zeigt deutlich einen Einfluss der Stufen auf den Keimbildungsmechanismus von  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ .

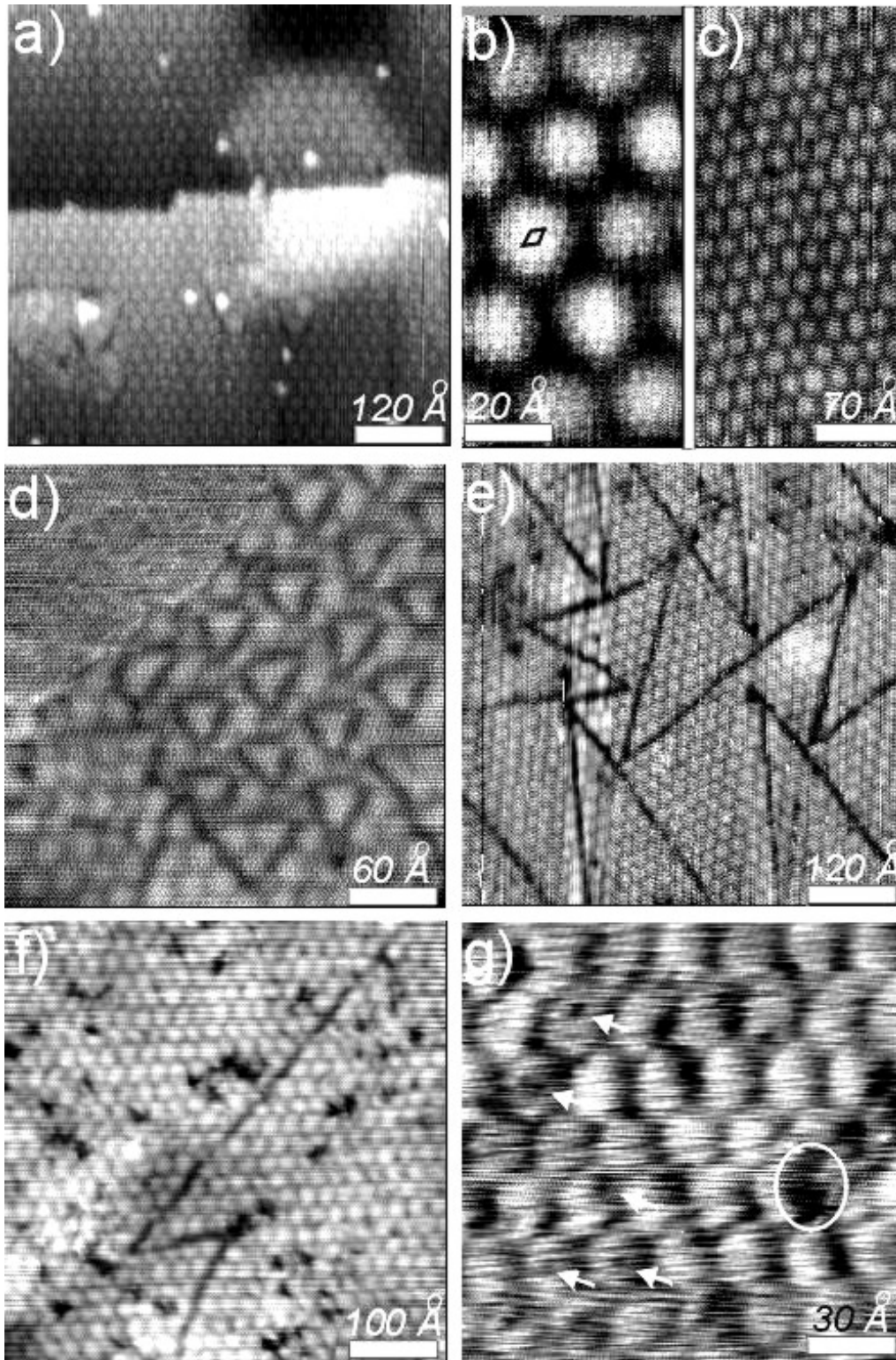


**Abb. 4.1.10:** (a)  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  STM-Bild ( $I_t = 0.5 \text{ nA}$ ,  $U_B = +0.5 \text{ V}$ ) von  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Inseln auf einem  $\text{Ru}(0001)$ -Substrat mit einer hohen Stufendichte. (b)  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  STM-Bild ( $I_t = 0.5 \text{ nA}$ ,  $U_B = +0.8 \text{ V}$ ) nach weiterer Oxidation für 5 min.

#### 4.1.8 Defektstrukturen von Submonolagen- $\text{FeO}(111)$ -Filmen

$\text{FeO}(111)$ -Filme lassen sich durch ihr Moiré-Muster mit einer Überstruktur-Periodizität von  $21.6 \text{ \AA}$  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  $\text{Ru}(0001)$ -Substrat ausgerichtet und besitzen eine Gitterkonstante von  $3.08 \text{ \AA}$ . Das Moiré-Muster resultiert von der Koinzidenz von 7  $\text{FeO}$  Einheiten mit 8  $\text{Ru}$ -Atomen ("7 auf 8"-Koinzidenzstruktur). Stufenkanten sind streng am Moiré-Muster ausgerichtet und unterscheiden sich von der abgerundeten Form der  $\text{Ru}(0001)$ -Stufen, demzufolge verändert das  $\text{FeO}(111)$ -Wachstum die Substratmorphologie. Die Stufenhöhe beträgt  $\sim 2.1 \text{ \AA}$ , was mit dem  $\text{Ru}$ - $\text{Ru}$ -Interlagenabstand übereinstimmt ( $\text{Ru}(0001)$ :  $2.14 \text{ \AA}$ ,  $\text{FeO}(111)$ :  $2.5 \text{ \AA}$ ).





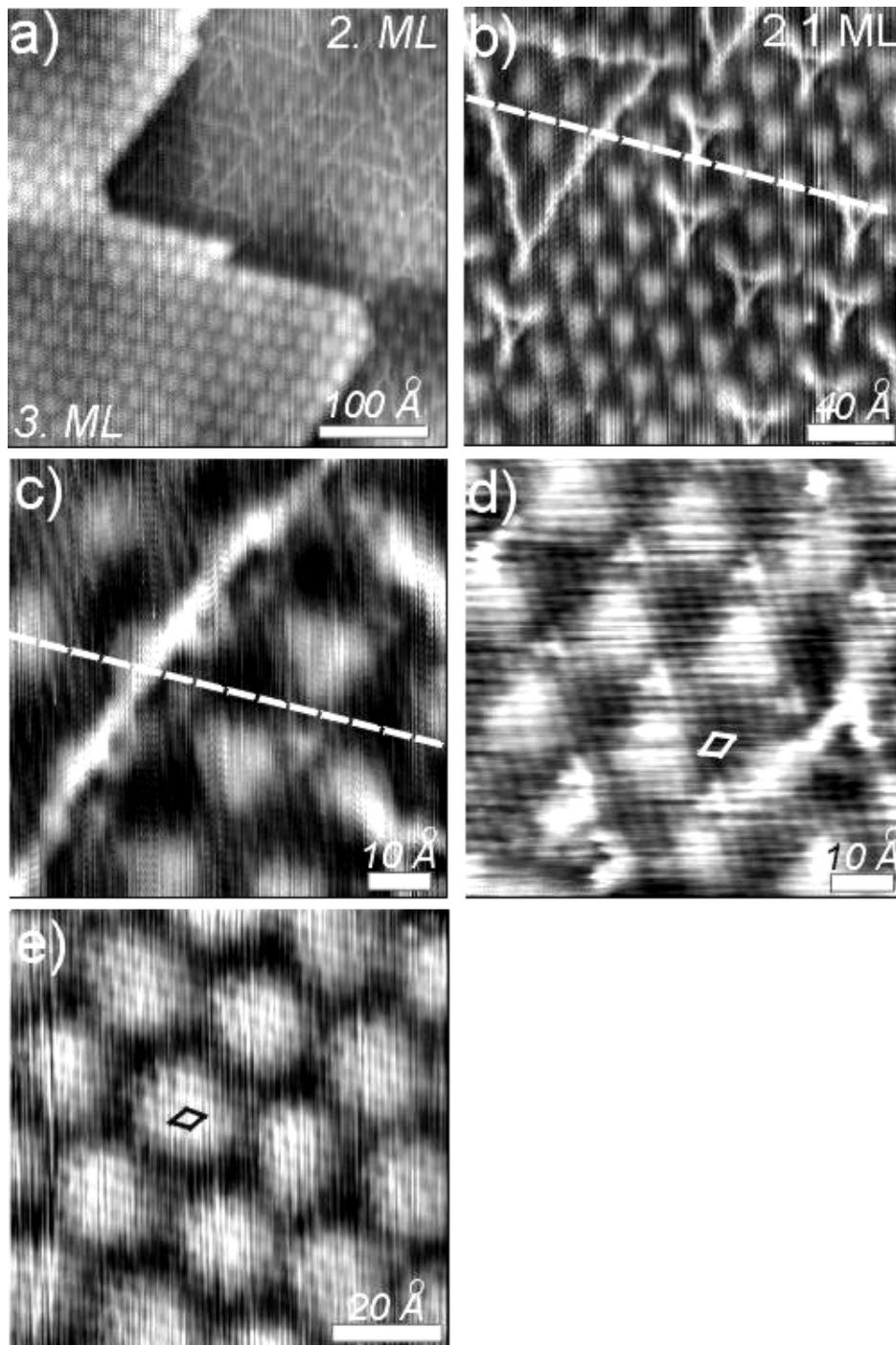
**Abb. 4.1.11:** (a)  $600 \times 600 \text{ \AA}^2$  STM-Bild ( $I_t = 0.2 \text{ nA}$ ,  $U_B = +0.8 \text{ V}$ ) des langreichweitigen Moiré Musters bei FeO(111)-Monolagen Filmen. (b)  $50 \times 100 \text{ \AA}^2$  atomar aufgelöstes STM-Bild ( $I_t = 0.35 \text{ nA}$ ,  $U_B = -0.1 \text{ V}$ ) von FeO(111). Die Gitterkonstante ist  $3.08 \text{ \AA}$ . (c)  $165 \times 350 \text{ \AA}^2$  STM-Bild ( $I_t = 0.3 \text{ nA}$ ,  $U_B = +0.2 \text{ V}$ ). (d)  $300 \times 300 \text{ \AA}^2$  STM-Bild ( $I_t = 0.7 \text{ nA}$ ,  $U_B = +0.8 \text{ V}$ ) von  $\sim 0.1 \text{ ML}$  FeO(111), gewachsen an einer Ru(0001)-Stufe. (e)  $600 \times 600 \text{ \AA}^2$  STM-Bild ( $I_t = 1.0 \text{ nA}$ ,  $U_B = +0.3 \text{ V}$ ) von  $\sim 0.95 \text{ ML}$  FeO(111). (f)  $500 \times 500 \text{ \AA}^2$  STM-Bild ( $I_t = 0.3 \text{ nA}$ ,  $U_B = +0.8 \text{ V}$ ) von  $0.95 \text{ ML}$  FeO(111). (g)  $150 \times 150 \text{ \AA}^2$  STM-Bild ( $I_t = 0.6 \text{ nA}$ ,  $U_B = +0.6 \text{ V}$ ) mit atomaren Defekten (Pfeile) und ausgedehnten 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 Anordnung 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  $21.6 \text{ \AA}$ , das an den atomaren Reihen des Ru-Substrates ausgerichtet ist. Manchmal lässt sich auch eine  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ -Überstruktur dieses Moiré Musters mit einer Periodizität von  $37.4 \text{ \AA}$  beobachten.

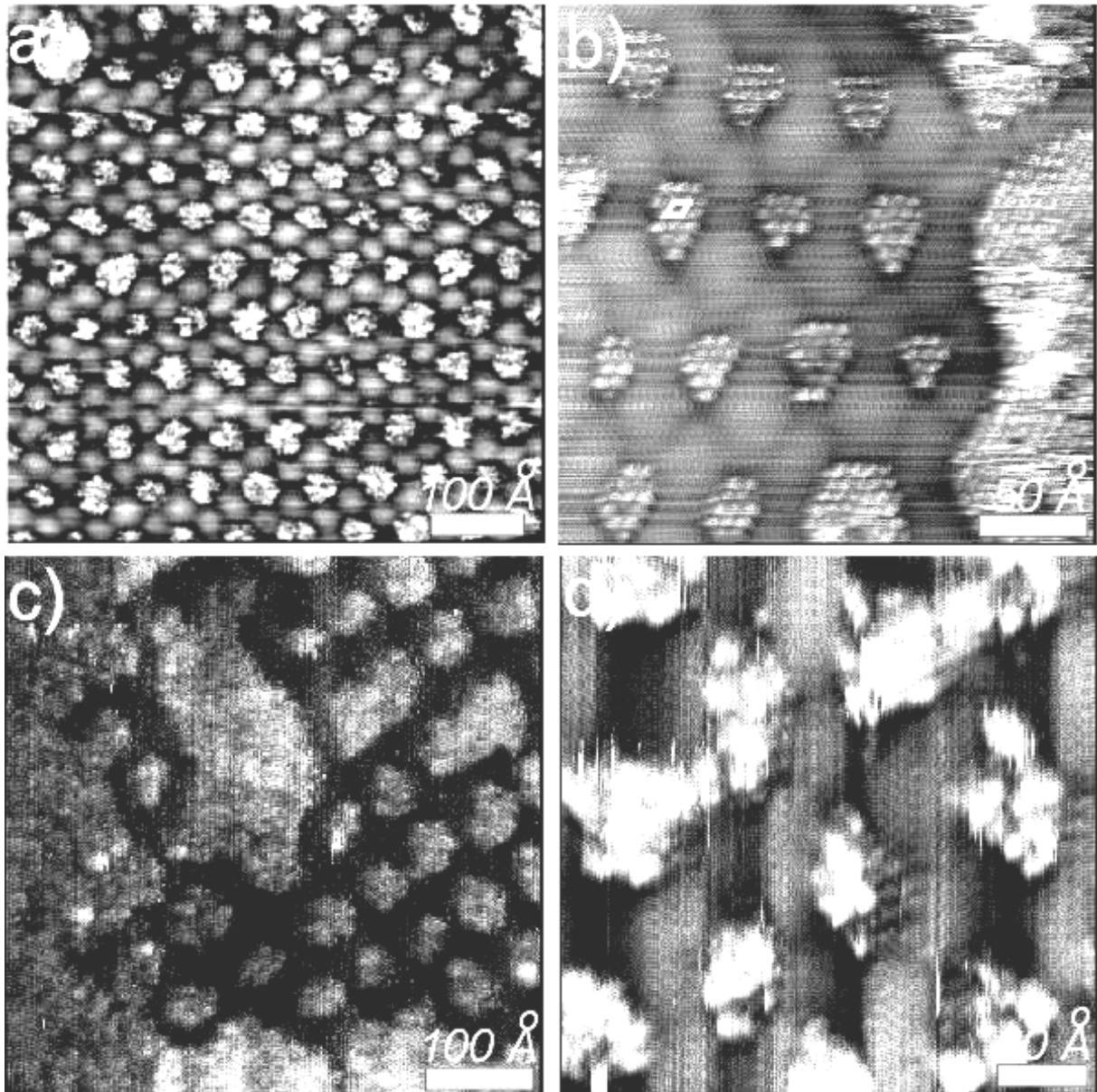
In Abbildung 4.1.12a ist ein FeO(111)-Film mit zwei Terrassen gezeigt, die ein unterschiedliches Moiré-Muster zeigen. Aufgrund von Ähnlichkeiten mit einem 2ML-dicken FeO(111)-Film auf Pt(111) und in Übereinstimmung mit der abgeschiedenen Menge Fe lässt sich die niedrigere Terrasse (Abb. 4.1.12a, rechts) 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  $3.58 \text{ \AA}$  (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 ( $21.6 \text{ \AA}$ ) 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)  $400 \times 400 \text{ \AA}^2$  STM-Bild ( $I_t = 0.2 \text{ nA}$ ,  $U_B = +0.45 \text{ V}$ ) von  $\sim 2.1 \text{ ML}$  FeO(111). (b)  $200 \times 200 \text{ \AA}^2$  STM-Bild ( $I_t = 0.2 \text{ nA}$ ,  $U_B = +0.45 \text{ V}$ ) mit Antiphasen-Domänengrenzen auf der zweiten Monolagenterrasse. (c)  $70 \times 70 \text{ \AA}^2$  ( $I_t = 0.2 \text{ nA}$ ,  $U_B = +0.5 \text{ V}$ ) STM-Bild der zweiten Monolage. Die eingezeichnete Linie zeigt die Antiphasen-Beziehung des Moiré-Musters auf beiden Seiten der hellen Linien. (d)  $70 \times 70 \text{ \AA}^2$  ( $I_t = 0.2 \text{ nA}$ ,  $U_B = +0.45 \text{ V}$ ) und (e)  $80 \times 80 \text{ \AA}^2$  ( $I_t = 0.2 \text{ nA}$ ,  $U_B = +0.7 \text{ V}$ ) atomar aufgelöste STM-Bilder der zweiten bzw. dritten FeO(111) Monolage.

#### 4.1.10 Selbstorganisierte, periodische Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111) oder  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) [252-254]. Das LEED-Beugungsbild wird aber von FeO(111)-Reflexen dominiert, und das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)-Beugungsbild ist nur sehr schwach ausgeprägt. Die Gitterkonstante in den Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)-Nanodomänen ist stark expandiert auf  $\sim 7$  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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)-Regionen (am rechten Rand von Abb. 4.1.13b). Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)-Nanodomänen bilden sich stets an Kreuzungspunkten der dunklen Linien des FeO(111)-Moiré-Musters. Dies führt zu einer pseudohexagonalen Anordnung mit einer 50 x 65 Å-Überstruktur. Mit den in Abb. 4.1.13b gezeigten Tunnelbedingungen lassen sich nur atomare Strukturen der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111) nachgewiesen [255]. Röntgen- und Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (XPS, UPS) haben gezeigt, dass dissoziative H<sub>2</sub>O-Chemisorption auf eisenterminiertem Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111) stattfindet, während das sauerstoffterminierte FeO(111) unbedeckt bleibt [256,257]. Relativ hohe Tunnelströme können auf den Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)-Nanodomänen erhalten werden, was eine hohe Leitfähigkeit dieser Bereiche nahe legt.

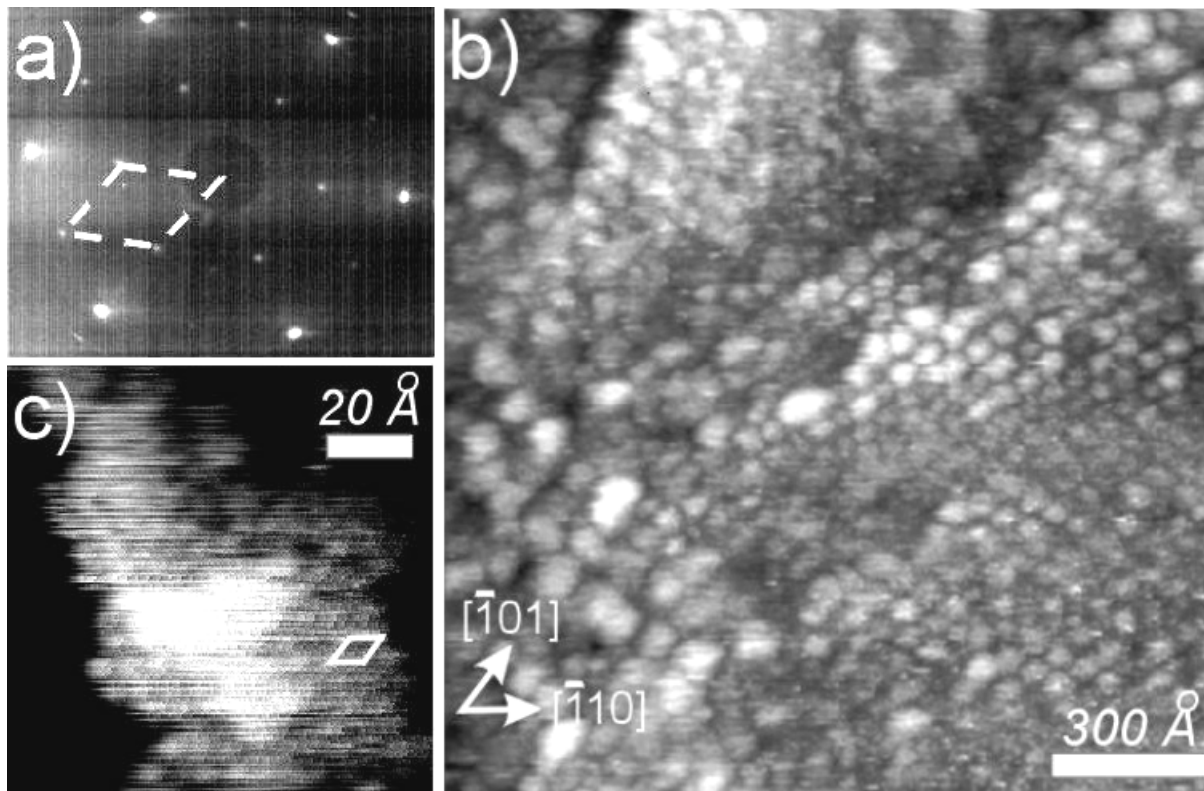


**Abb. 4.1.13:** (a)  $600 \times 600 \text{ \AA}^2$  STM-Bild ( $I_t = 0.4 \text{ nA}$ ,  $U_B = +0.7 \text{ V}$ ) und (b)  $250 \times 250 \text{ \AA}^2$  ( $I_t = 0.3 \text{ nA}$ ,  $U_B = +0.7 \text{ V}$ ) STM-Bild der selbstorganisierten  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Nanodomänen in einem  $\text{FeO}(111)$ -Film. (c)  $500 \times 500 \text{ \AA}^2$  STM-Bild ( $I_t = 0.7 \text{ nA}$ ,  $U_B = +0.9 \text{ V}$ ) und (d)  $180 \times 180 \text{ \AA}^2$  STM-Bild ( $I_t = 0.3 \text{ nA}$ ,  $U_B = +0.9 \text{ V}$ ) nach einigen Stunden in der Restgasatmosphäre.  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Domänen werden von Adsorbaten bedeckt,  $\text{FeO}(111)$ -Regionen bleiben unbedeckt.

#### 4.1.11 Phasenumwandlung der Nanostrukturen zu $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$

Nach weiterer Oxidation der  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)/\text{FeO}(111)$ -Nanostrukturen für 20 min. verschwindet das LEED-Beugungsbild des  $\text{FeO}(111)$ -Films und das  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Beugungsbild mit der nicht expandierten Gitterkonstante von  $\sim 6 \text{ \AA}$  erscheint (Abb. 4.1.14a). STM zeigt Partikel mit einem Durchmesser zwischen 30 und  $100 \text{ \AA}$  (Abb. 4.1.14b). Auf den Partikeln lässt sich eine  $6 \times 6 \text{ \AA}$  Periodizität auflösen (Abb. 4.1.14c)). An einigen Stellen sind die Partikel in einem pseudo-

hexagonalen Muster mit einer Einheitszelle von  $\sim 53(\pm 9) \times \sim 62(\pm 9) \text{ \AA}$  angeordnet, was recht gut mit der Periodizität der  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Domänen in Abb. 4.1.13 übereinstimmt. Dies zeigt, dass die Überstruktur der expandierten  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Domänen in  $\text{FeO}(111)$  den ersten Schritt der Phasenumwandlung der dicken  $\text{FeO}(111)$ -Filme zu  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$  darstellt.

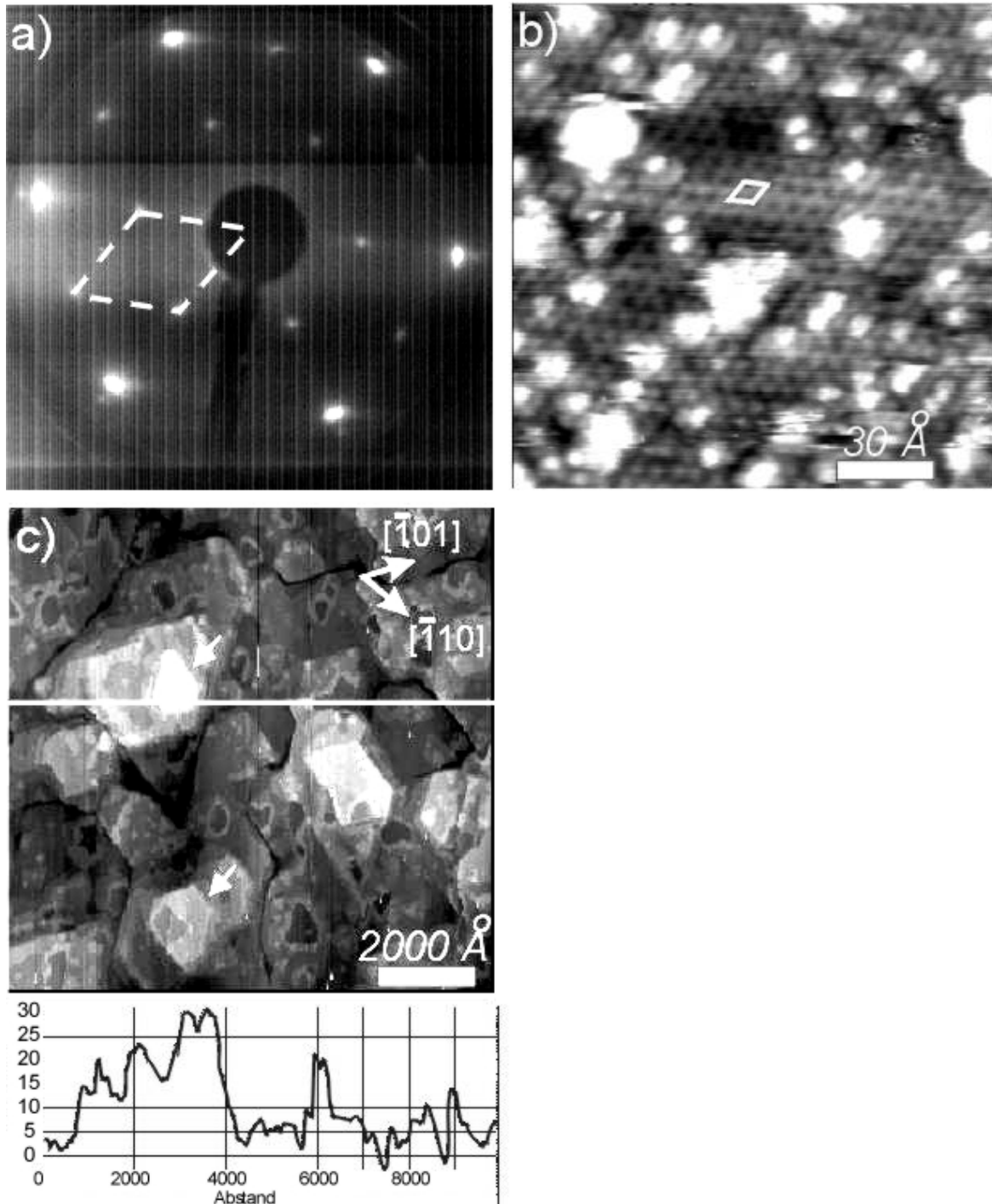


**Abb. 4.1.14:** (a) LEED-Beugungsbild (60eV) des gleichen Films wie in Abb. 4.1.13 nach Oxidation für 20 min. (b)  $1500 \times 1500 \text{ \AA}^2$  ( $I_t = 1.0 \text{ nA}$ ,  $U_B = -0.2 \text{ V}$ ) STM-Bild. (c)  $100 \times 100 \text{ \AA}^2$  ( $I_t = 0.3 \text{ nA}$ ,  $U_B = +0.9 \text{ V}$ ) Ausschnitt eines der pseudo-hexagonal angeordneten Partikel. Eingezeichnet ist die  $6 \text{ \AA}$  große Einheitszelle von  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ .

Weiteres Heizen glättet den Film, und die Partikel-Morphologie verschwindet. So lässt sich ein relativ dünner, glatter  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -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  $\text{Ru}(0001)$ -(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  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$  auf  $\text{Ru}(0001)$  sind auf  $\text{Pt}(111)$  gewachsenen Filmen sehr ähnlich, was die gleiche Oberflächenstruktur nahelegt, die durch dynamische LEED-Rechnungen als eine stark relaxierte Festkörperterminierung von  $\frac{1}{4}$  ML Eisenkationen ermittelt wurde [258]. Auf  $\text{Pt}(111)$  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.  $\text{KFeO}_2$  (vgl. Kapitel 4.3) ermöglicht.



**Abb. 4.1.15:** (a) LEED-Beugungsbild (60eV) und (b)  $150 \times 150 \text{ \AA}^2$  ( $I_t = 0.9 \text{ nA}$ ,  $U_B = +0.7 \text{ V}$ ) atomar aufgelöstes STM-Bild von einem  $\sim 20 \text{ \AA}$  dicken  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Film. Die Einheitszelle ist eingezeichnet. (c)  $1 \times 1 \text{ \mu m}^2$  ( $I_t = 0.5 \text{ nA}$ ,  $U_B = +1.2 \text{ V}$ ) STM-Bild eines  $\sim 40 \text{ \AA}$  dicken  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Films. Die Pfeile zeigen hexagonale Kristallite.

Die Morphologie von  $\sim 40$  Å dicken, geschlossenen  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Filmen ist in Abb. 4.1.15c gezeigt. Die mesoskopische Oberflächenrauigkeit beträgt 30 Å auf einer Länge von 1  $\mu\text{m}$ , dies liegt im Bereich der Rauigkeit des  $\text{Ru}(0001)$ -Substrates. Vereinzelt bilden sich hexagonale Kristalle mit Durchmessern von  $\sim 1000$  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  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$  entspricht und auf das Vorliegen einer dominierenden Oberflächenterminierung hinweist.

#### 4.1.12 Diskussion: Heteroepitaktisches Wachstum von Eisenoxidfilmen auf $\text{Ru}(0001)$

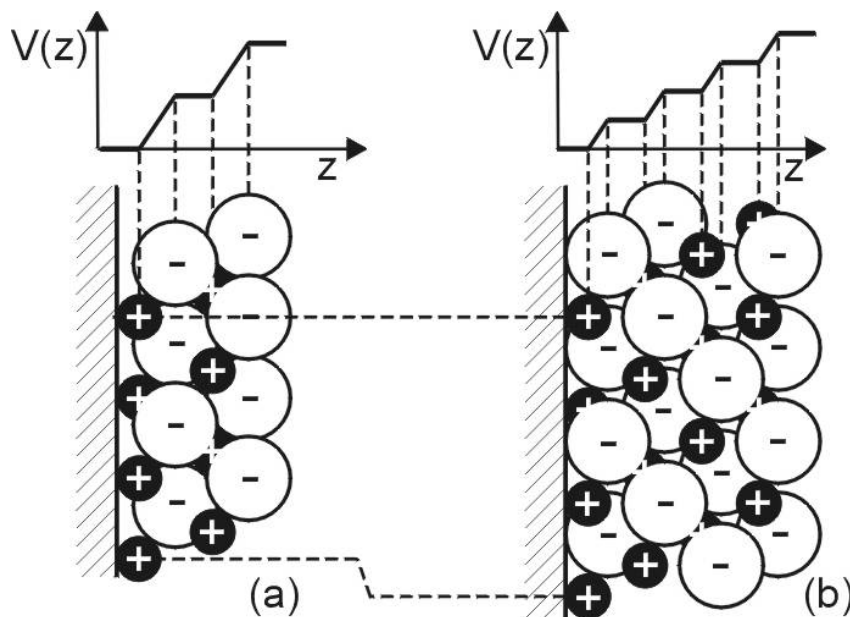
##### *Das Anfangsstadium: Wachstum von $\text{FeO}(111)$*

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

Nach dem Autokompensationsprinzip (vgl. Kapitel 2.5) sind  $\text{FeO}(111)$ -Filme polar und sollten nicht stabil sein, da jede  $\text{Fe-O}$  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  $\text{FeO}(111)$ -Filme auf  $\text{Pt}(111)$  stabilisieren lassen, beträgt 2.5 ML [240]. Selbst wenn Eisen für dickere Filme (3 ML) auf einen Schlag auf  $\text{Pt}(111)$  aufgedampft und oxidiert wird, setzt anders als auf  $\text{Ru}(0001)$  Multilagenwachstum von  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$  ein [261]. Dieses unterschiedliche Wachstumsverhalten auf den beiden Substraten ist möglicherweise eine Kombination aus mehreren Effekten: Zum einen ist der Unterschied der Oberflächenenergien von  $\text{FeO}$  zu  $\text{Ru}$  größer als zu  $\text{Pt}$ , daher können möglicherweise mehr  $\text{FeO}$ -Schichten stabilisiert werden, bevor die schichtdickenabhängigen Terme eine Veränderung des Wachstumsmodus bewirken (vgl. Kapitel 2.4). Die höhere Affinität von  $\text{Ru}$  zu  $\text{Fe}$  und  $\text{O}$  führt zu einer stärkeren Bindung der  $\text{FeO}(111)$ -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  $\text{Pt}(111)$  sind  $\text{FeO}(111)$ -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  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Nanodomänen in 4 ML dicken  $\text{FeO}(111)$ -Filmen reduziert die Oberflächenenergie zusätzlich, da  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$  durch  $\frac{1}{4}$  ML Fe terminiert wird [258]. Diese Nanodomänen bilden sich an Kreuzungspunkten von dunklen Linien des  $\text{FeO}(111)$ -Moiré-Musters. Für  $\text{FeO}$ -Filme auf  $\text{Pt}(111)$  entsprechen dunkle Bereiche im STM topographisch höherliegenden Stellen [187], und wenn dies ebenfalls für Ru gilt, so bilden sich die  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Domänen an den Stellen, wo die destabilisierende polare Sauerstoffterminierungen ansteigt, also an den lokal instabilsten Stellen des Moiré-Musters.

#### *Wachstum von $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Inseln*

$\text{FeO}$  ist thermodynamisch nicht stabil bei den angewandten Präparationsbedingungen, daher wandeln sie sich in das thermodynamisch stabile  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  um (vgl. Kapitel 2.3). Wenn in mehreren Zyklen kleine Mengen Eisen abgeschieden und oxidiert werden, so wachsen  $\text{FeO}(111)$ -Schichten bis zu einer Dicke von etwa 1.5 ML. Weiteres Wachstum führt zur Bildung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Inseln und einem Stranski-Krastanov Wachstumsmodus ähnlich wie auf  $\text{Pt}(111)$  [240]. Im Unterschied zum Wachstum auf  $\text{Pt}(111)$  wachsen die  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Inseln weiter, indem sie den umgebenden  $\text{FeO}(111)$ -Monolagenfilm oxidieren und auf diese Weise entfernen.

Dickere  $\text{FeO}(111)$ -Filme wachsen nicht unter Gleichgewichtsbedingungen, da auch bei 2-3 ML dicken  $\text{FeO}(111)$ -Filmen eine entsprechende Phasenumwandlung zu den stabileren  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Inseln stattfindet. Vielmehr wachsen flache  $\text{FeO}(111)$ -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  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Keimbildung, die bevorzugt an Stufen stattfindet. Wenn sich die  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Inseln einmal gebildet haben, wachsen sie weiter auf Kosten des umgebenden  $\text{FeO}(111)$ -Films, der oxidiert und an die Inseln als neues  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  angelagert wird.

Der Grund, weshalb sich  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nicht von Anfang an bilden kann, liegt vermutlich an der großen Einheitszelle. In der  $[111]$ -Richtung sind gleichwertige Wiederholungseinheiten der Spinellstruktur  $4.85 \text{ \AA}$  hoch und bestehen aus zwei O- und zwei inequivalenten Fe-Schichten (mix-trigonal und kagomé; vgl. Abb. 2.2.1b). In einem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Festkörperkristall wechseln sich sogar drei derartige Wiederholungseinheiten in einer ABC Stapelfolge ab ( $14.55 \text{ \AA}$ ), daher beobachten wir auch häufig  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Inseln mit einer Höhe im Bereich von  $\geq 20 \text{ \AA}$ . In anderen Worten: Die kritische Keimgröße (vgl. Kapitel 2.4) für einen stabilen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Keim senkrecht zur Oberfläche ist größer als eine

dreidimensionale Wiederholungseinheit dieser Verbindung. Verglichen mit FeO sind die Eisenschichten in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nur  $\frac{3}{4}$  besetzt. Wenn man die Fe-Menge in den Filmen als konstant annimmt, so lassen sich exakt fünf Fe-Schichten in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> plus  $\frac{1}{4}$  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<sub>3</sub>O<sub>4</sub> inklusive der mit LEED gefundenen  $\frac{1}{4}$  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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(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.

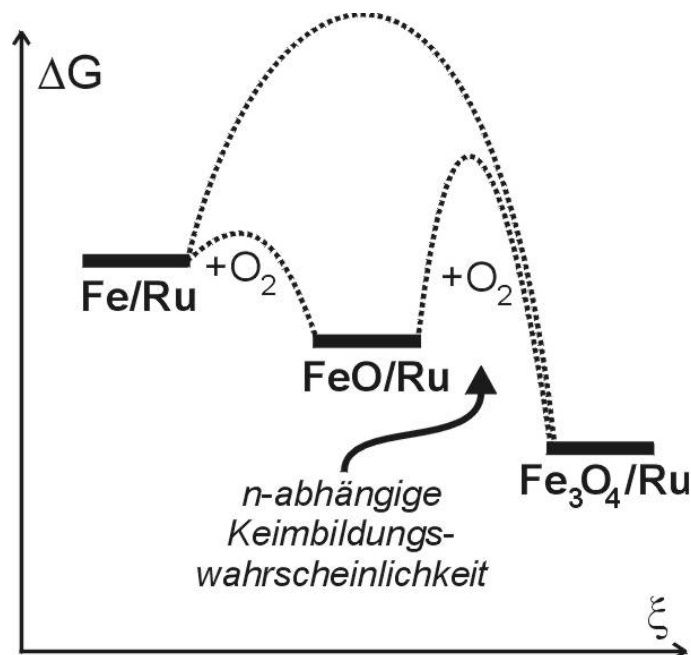
Da FeO(111) nicht mehr stabil ist, sobald sich Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111) gebildet hat, nehmen wir an, dass kein FeO(111)-Film unter den Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)-Inseln bestehen bleibt. Die Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)-Inseln wachsen also vermutlich direkt auf dem Ru(0001)-Substrat mit ihrer eigenen Gitterkonstante. Die hohe Gitterfehlanpassung der Sauerstoffschichten des Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)-Nanostrukturen bilden sich auch auf einem vorstrukturierten Substrat, einem FeO(111)-Moiré Muster, und die Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)-Domänen aus einer übersättigten Eisenoxidlösung in dem  $\sim 4$  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].

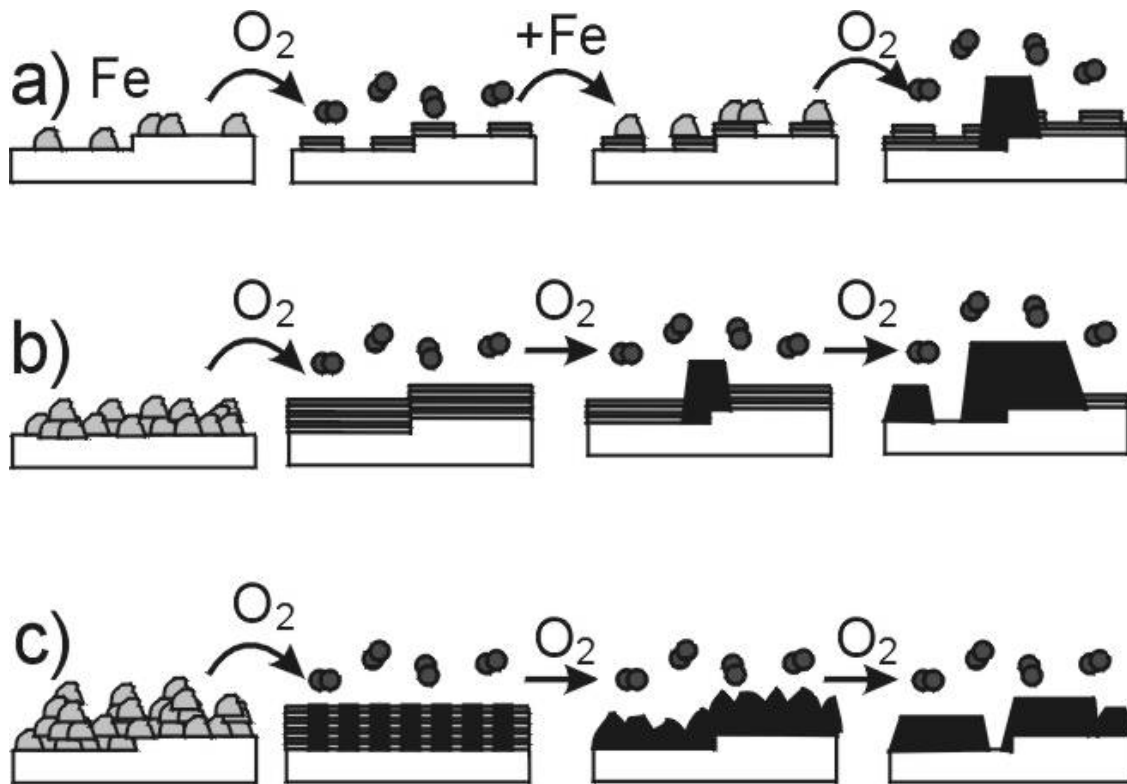
Die unterschiedlichen Wachstumsszenarien der Eisenoxidfilme in Abhängigkeit der FeO(111)-Schichtdicke sind also ein Zusammenspiel aus thermodynamischen und kinetischen Bedingungen und sind in Abb. 4.1.17 und 4.1.18 zusammen gefasst. Wie in Kapitel 2.3 ausgeführt, nimmt die thermodynamische Stabilität in der Reihe  $\text{Fe} < \text{FeO} < \text{Fe}_3\text{O}_4$  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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(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<sub>3</sub>O<sub>4</sub> erfordert je nach Schichtdicke  $n$  Diffusionsprozesse, die für geringe Schichtdicken mit einer hohen Aktivierungsenergie verbunden sind.

Die Phasenumwandlung zu der thermodynamisch stabileren Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)-Nanostrukturen, ausgedehntere Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)-Kristalle und wohldefinierte Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)-Inseln).

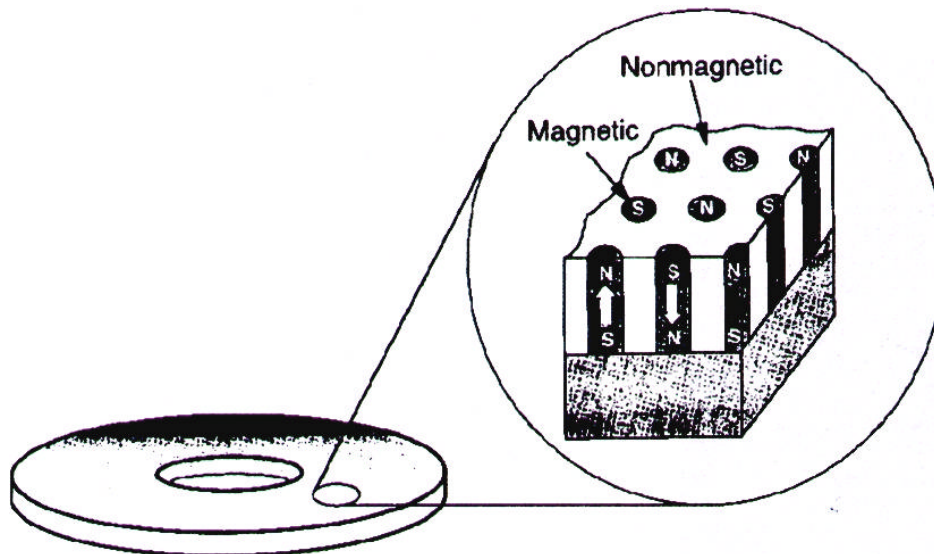
Grenzflächenstabilisierte Oxidstrukturen in Abhängigkeit von der Schichtdicke wurden kürzlich auch bei dem Wachstum von Vanadiumoxiden auf Pd(111) beobachtet [262]. Mindestens 3 Monolagenequivalente Oxid (entsprechend 4.5  $V_2O_3$  Schichten) sind notwendig, um eine stabile  $V_2O_3(0001)$ -Festkörperphase 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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)-Nanostrukturen

Aufgrund der in Kapitel 2.6 dargestellten magnetischen Eigenschaften der Eisenoxide und von Kleinststrukturen lässt sich über den Magnetismus der selbstorganisierten Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(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  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Domänen in einer nicht-magnetischen  $\text{FeO}(111)$  Matrix entspricht genau dem in Abb. 4.1.19 gezeigten Schema und ist somit ein potentieller Kandidat für die Realisierung eines Quantenmagnet-Speichermediums mit enorm hoher Informationsdichte. Die bevorzugte Magnetisierungsrichtung in der  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -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  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Domänen entlang  $[111]$  zu erwarten ist. Mit zunehmender Temperatur tritt möglicherweise eine Spin-Reorientierung auf, d.h. die Magnetisierungsrichtung dreht sich um  $90^\circ$  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  $100 \text{ \AA}$  dicke  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Filme auf  $\text{MgO}(110)$  durch Verwendung einer Ru-Zwischenschicht eine isotrope Magnetisierung in der Filmebene, während direkt auf dem  $\text{MgO}(110)$ -Substrat gewachsene Filme stark verspannt sind und aufgrund dessen eine stark anisotrope Magnetisierung in der Filmebene zeigen [264]. Bei ultradünnen  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Filmen auf  $\text{Pt}(111)$  wurde beobachtet, dass alle magnetischen Momente in der Filmebene liegen [265,266]. Dem widersprechen Messungen an  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -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  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Domänen, die unterhalb der superparamagnetischen Grenze liegt ( $\sim 10$  nm bei den Eisenoxiden). So wurde für ultradünne  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Filme auf Oxid-Substraten der Kochsalzstruktur Superparamagnetismus für Schichtdicken  $< 5$  nm gefunden [268]. Daher ist es möglich, dass das magnetische Moment der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -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  $\text{FeO}(111)$ -Matrix hat. Möglich wäre auch eine Kopplung der magnetischen Momente von benachbarten Domänen über die bei tiefen Temperaturen antiferromagnetische  $\text{FeO}(111)$ -Matrix. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die vermutete Magnetisierungsrichtung, Größe und regelmäßige Anordnung die gezeigten  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -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.  $0.17 \times 10^{14}/\text{in}^2$  um vier bis fünf Größenordnungen größer als die Dichte in üblichen magnetischen Speichermedien ( $0.5 \times 10^9/\text{in}^2$ ) 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 spinpolarisierten Rastertunnelmikroskop sind in näherer Zukunft geplant.