

4.2. Strukturaufklärung von α -Fe₂O₃(0001)-Oberflächenphasen mit LEED*

4.2.1 Präparation von α -Fe₂O₃(0001) in verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken

Gut geordnete Fe₃O₄(111)-Filme mit einer Dicke >100 Å wurden durch wiederholte Zyklen von Eisenabscheidung und Oxidation in 10⁻⁶ mbar O₂ bei ~1000 K auf Pt(111) präpariert. Diese Filme wurden zu α -Fe₂O₃(0001) durch eine Hochdruckoxidation in Sauerstoffpartialdrücken >10⁻³ mbar O₂ bei 1100 K in der Hochdruckzelle umgewandelt. Nach dem Oxidationsprozess wurde der Sauerstoff abgepumpt, sobald die Probertemperatur unterhalb ~600 K gesunken ist. Dann wurde die Probe in die UHV-Kammer transferiert. Um die Oberflächenstruktur in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes zu untersuchen, wurde die Probe entweder nur in der Hochdruckzelle bei dem entsprechenden Druck geheizt oder nach dem Transfer in die UHV-Kammer noch bei entsprechenden Sauerstoffpartialdrücken zwischen 10⁻⁴ und 10⁻⁶ mbar O₂ geheizt. Anschließend wurden die Filme in die STM- oder LEED-Position transferiert. Die Zeit zwischen dem letzten Heizen und dem Beginn von STM oder LEED Untersuchungen betrug mindestens 30 Minuten.

4.2.2 Suche nach der „best fit“-Struktur

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

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

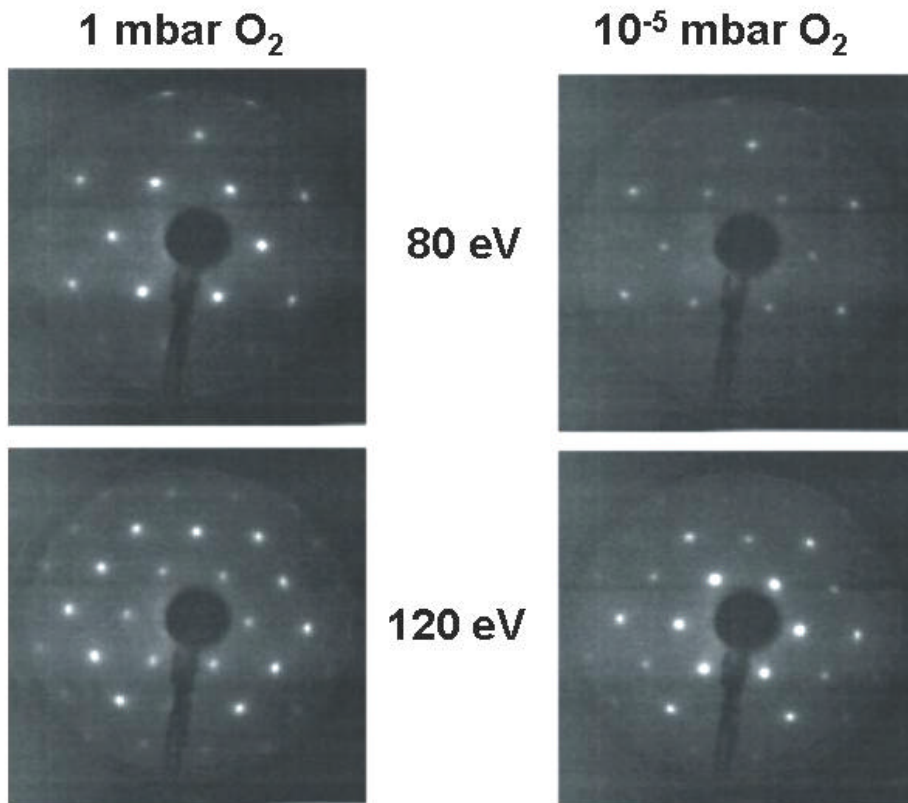
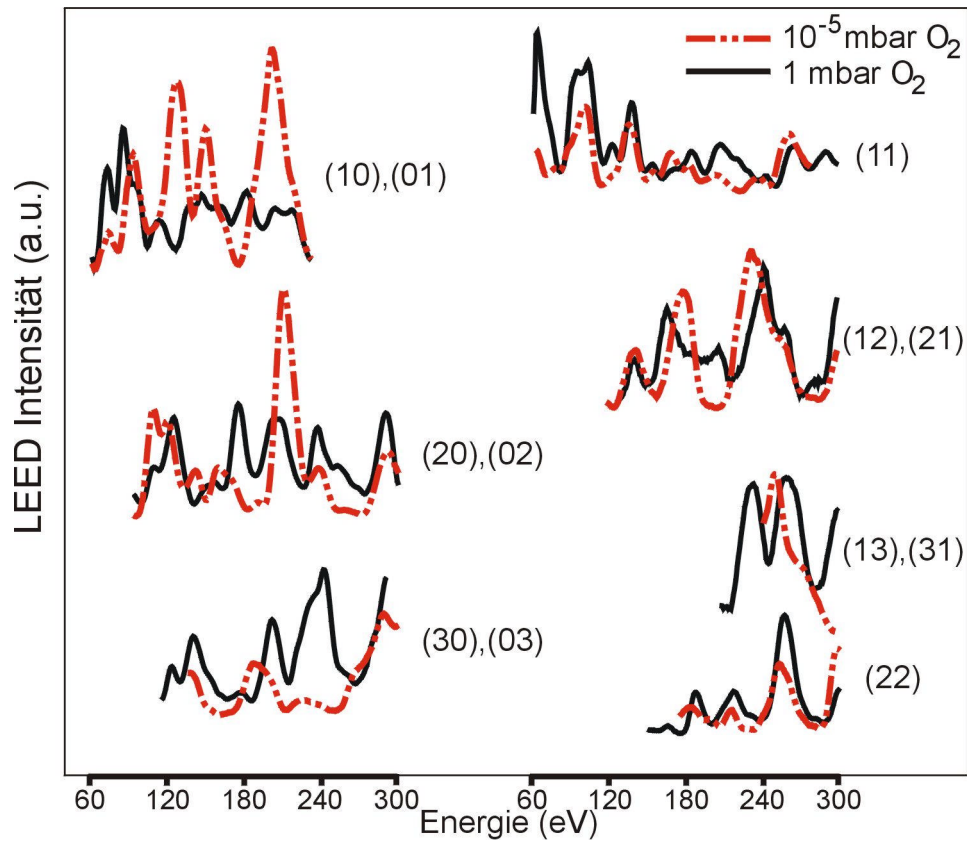


Abb. 4.2.1: Vergleich der IV-Spektren und Beugungsbilder von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Filmen, die in 1 mbar bzw. 10^{-5} mbar O_2 auf $\text{Pt}(111)$ präpariert wurden.

Da die IV-Spektren unter senkrechtem Einfall gemessen wurden, sind diese empfindlicher auf die Lagenabstände als auf atomare Positionen parallel zur Oberfläche [158]. Daher dient der erste Optimierungsschritt dazu, die atomare Schichtfolge und deren Lagenabstände in den einfach terminierten Strukturen (präpariert bei 1 mbar bzw. 10^{-5} mbar O_2) zu identifizieren. Die getesteten Schichtfolgen und die resultierenden R-Faktoren nach dem ersten Optimierungsschritt sind in Tabelle 4.2.1 gezeigt. Die drei energetisch ungleichen Festkörperterminierungen einfach eisenterminiert, zweifach eisenterminiert und sauerstoffterminiert entsprechen den Modellen 1-3. Die Modelle 4 und 5 entsprechen einer einfach eisenterminierten Struktur mit einer lateralen Verschiebung der obersten Eisenschicht entsprechend einem Stapelfehler der Eisen-Schichtfolge. Die Modelle 6 und 7 bezeichnen eine tetraedrisch mit Sauerstoff abgesättigte oberste Eisenlage einer einfach bzw. doppelt eisenterminierten Struktur. Modell 8 entspricht einem Stapelfehler, bei dem sich drei anstatt zwei Eisenschichten zwischen den obersten beiden Sauerstofflagen befinden, ähnlich der Struktur, die für $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$ kürzlich vorgeschlagen wurde [270].

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

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

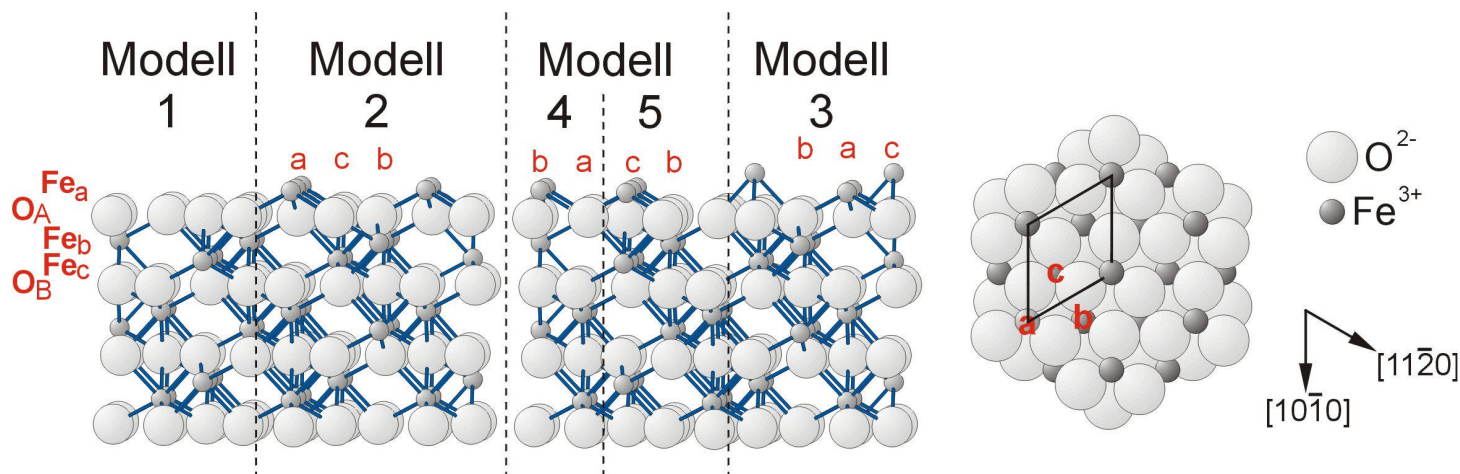


Abb. 4.2.2: Seitenansicht und Draufsicht von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ und schematische Darstellung der verschiedenen getesteten Modelle (Tab. 4.2.1).

Da die atomaren Schichten in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ sehr dicht beieinander liegen und bei Oxiden häufig große Zwischenlagen-Relaxationen auftreten, wurden die ersten drei Schichtabstände systematisch von 0 bis 150% des unrelaxierten Festkörperabstandes in Schritten von 0.15 \AA variiert. In einem ersten Optimierungsschritt wurden nur Koordinaten senkrecht zur Oberfläche der obersten sieben Schichten ($\sim 3.5 \text{ \AA}$) freigegeben. Nur Strukturmodelle, die innerhalb des Fehlerintervalls ΔR (vgl. Kap. 3.1.4) liegen, wurden für die weiteren Optimierungsschritte berücksichtigt. In den weiteren Optimierungsschritten wurden zunächst laterale Relaxationen unter Beibehaltung der trigonalen Symmetrie erlaubt. In einem letzten Schritt wurden die Debye-Temperaturen und das innere Potential optimiert. Sobald atomare Koordinaten um mehr als 0.1 \AA verschoben wurden, wurde eine neue, vollständige dynamische Rechnung mit den verschobenen Koordinaten durchgeführt.

4.2.3 Oberflächenstruktur von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ in 1 mbar O_2

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

	#1	#2
Fe _c	-	-
Fe _a	-	-
3O _A	-46%	-1%
Fe _b	+46%	-95%
Fe _c	0%	+35%
R _{Pendry}	0.381	0.408

Tab. 4.2.2: Pendry-R-Faktoren und Zwischenschichtabstände der am Besten übereinstimmenden Strukturen für einen Film, der in 1 mbar O₂ präpariert wurde.

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

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

Tab. 4.2.3: Atom-Koordinaten (in Å) der α -Fe₂O₃(0001)-Festkörperstruktur und des Oberflächenstrukturmodells mit der besten Übereinstimmung von experimentellen und theoretischen IV-Spektren für einen in 1 mbar O₂ präparierten α -Fe₂O₃(0001)-Film (R_P=0.381).

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

Tab. 4.2.4: Atom-Koordinaten (in Å) der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Festkörperstruktur und des Oberflächenstrukturmodells mit der zweitbesten Übereinstimmung von experimentellen und theoretischen IV-Spektren für einen in 1 mbar O_2 präparierten $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Film ($R_P=0.408$).

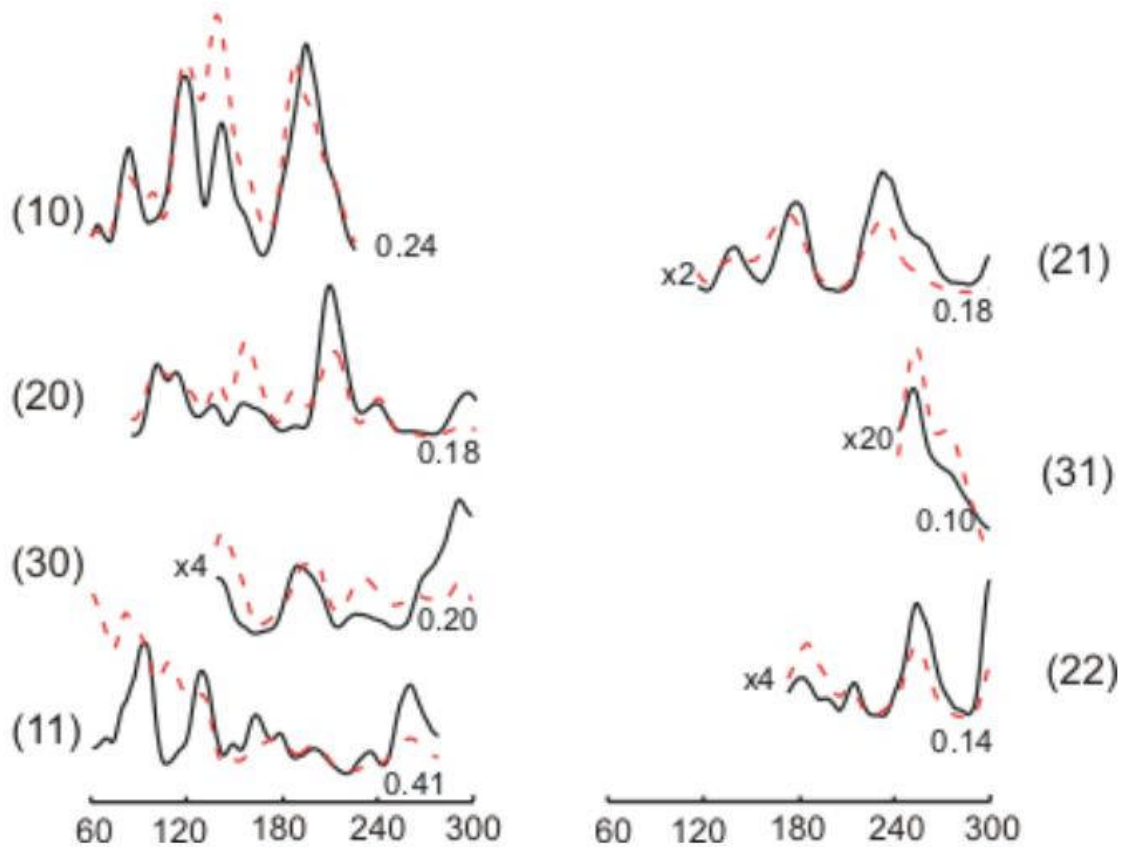


Abb. 4.2.3: LEED IV-Spektren des Strukturmodells mit der besten Übereinstimmung von experimentellen (durchgezogene Linien) und theoretischen (gestrichelte Linien) IV-Spektren für einen Film, der in 1 mbar O_2 präpariert wurde ($R_P=0.381$).

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

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

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

O-terminierte Strukturen:					
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$	Unsere Ergebnisse	
	DFT, [147]	DFT, [189]	LEED, [271]	1 mbar O ₂	
			(Einkristall)	model #1	model #2
Δ_{12}	-15%	-1%	+3%	-54%	-1%
Δ_{23}	+7%	-79%	-2%	+46%	-95%
Δ_{34}	+12%	+37%	+12%	-1%	+35%

Tab. 4.2.5: Vergleich von experimentell ermittelten und theoretisch berechneten Zwischenlagenrelaxationen von sauerstoffterminierten Oberflächenstrukturen von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$.

Eine Sauerstoffterminierung ist polar und sollte aufgrund des Autokompensationsprinzips nicht stabil sein. C. Noguera hat betont, dass bei Filmen durch die Grenzflächeterminierung auch polare Schichtfolgen stabilisiert werden können, die in einem halbumendlichen Einkristall instabil wären (vgl. Kapitel 2.5) [141]. Ein Film besitzt zwei Grenzflächen, eine zum Substrat und eine zur Gasphase. Rein intuitiv sollte eine Veränderung von Umgebungsvariablen wie dem Sauerstoffpartialdruck einen höheren Einfluss auf die Film-Gas-Grenzfläche besitzen, während die Film-Substrat-Grenzfläche aufgrund der räumlichen Isolierung und kovalenten (oder ionischen) Bindung zum Substrat inerte ist. Daher ist es wahrscheinlicher, dass sich ausgehend von der Film-Substrat-Grenzfläche (und nicht ausgehend von der Gas-Substrat-Grenzfläche) ladungskompensierte Wiederholungseinheiten aufbauen sollten, d.h. die Filme sollten über eine Eisenschicht an das Pt-Substrat gebunden sein (wie für FeO(111) [272] und Fe₃O₄(111) [273] bereits nachgewiesen wurde). Da nun kein makroskopisches Dipolmoment mehr existiert (vgl. Abb. 2.5.3), kann jede Terminierung stabilisiert werden, verbleibende Oberflächendipolmomente können durch Relaxationen, wie sie in unserer LEED-Analyse beobachtet werden, leicht ausgeglichen werden.

Chambers et al. erhalten in ihren Experimenten auf einem α -Al₂O₃(0001)-Substrat stets metallterminierte Oberflächen, selbst in hochoxidierendem Sauerstoffplasma [274]. Es ist recht schwierig die oxidierende Wirkung eines Sauerstoffplasmas, das einen Kammerdruck von 2×10^{-5} Torr erzeugt, mit einem Sauerstoffpartialdruck von 1 mbar zu vergleichen. Aber selbst wenn die oxidierende Wirkung ausreichen würde, eine Sauerstoffterminierung herzustellen, muss beachtet werden, dass das α -Al₂O₃(0001)-Substrat nach dem Autokompensationsprinzip nur mit einer Metallterminierung stabil sein sollte. Da sich die Sauerstoffschichtfolge im α -Fe₂O₃(0001) mit sehr ähnlichen Schichtabständen fortsetzt, ist auf einem α -Al₂O₃(0001)-Substrat (bei einem geringen Einfluss der Grenzfläche) eine ähnliche Struktur wie bei einem α -Fe₂O₃(0001)-Einkristall zu erwarten, und wie bereits diskutiert kann damit die Oberflächenstruktur im Vergleich zu einem auf einem Metallsubstrat gewachsenen Filmen abweichen.

4.2.4 Oberflächenstruktur von α -Fe₂O₃(0001) in 10^{-5} mbar O₂

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

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

	#1	#2	#3
Fe _c	-	-	-53%
Fe _a	-	-79%	-23%
3O _A	+10%	+4%	+7%
Fe _b	+28%	+35%	+8%
Fe _c	-24%	-28%	-4%
R _{Pendry}	0.227	0.254	0.255

Tab. 4.2.6: Pendry R-Faktor und Zwischenlagenabstände des Strukturmodells mit der besten Übereinstimmung von theoretischen und experimentellen IV-Kurven für einen in 10^{-5} mbar O₂ präparierten α -Fe₂O₃(0001)-Film.

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

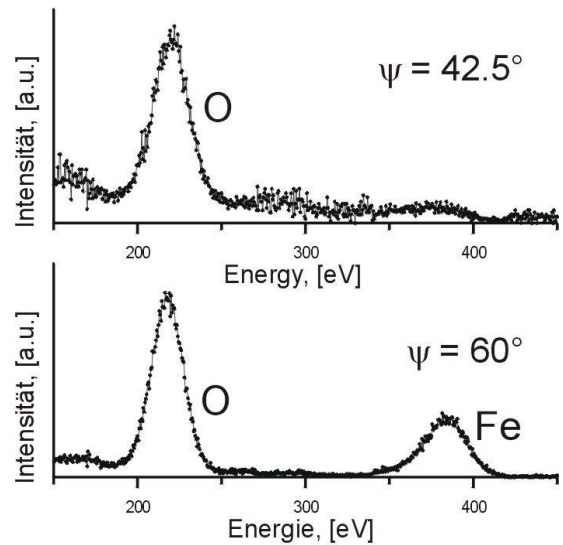
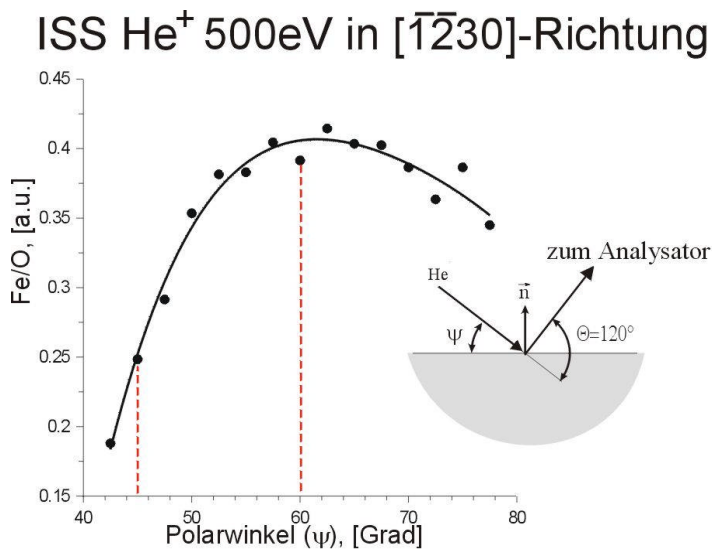


Abb. 4.2.4: Ionenstreuexperimente weisen auf eine sauerstoffterminierte α -Fe₂O₃(0001)-Oberflächenstruktur hin: Unter streifenderem Einfall (42.5°) sieht man nur Signale von Sauerstoff.

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

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

Tab. 4.2.7: Atom-Koordinaten (in Å) der α -Fe₂O₃(0001)-Festkörperstruktur und des Oberflächenstrukturmodells mit der besten Übereinstimmung von experimentellen und theoretischen I-V Spektren für einen in 10⁻⁵ mbar O₂ präparierten α -Fe₂O₃(0001)-Film ($R_P=0.227$).

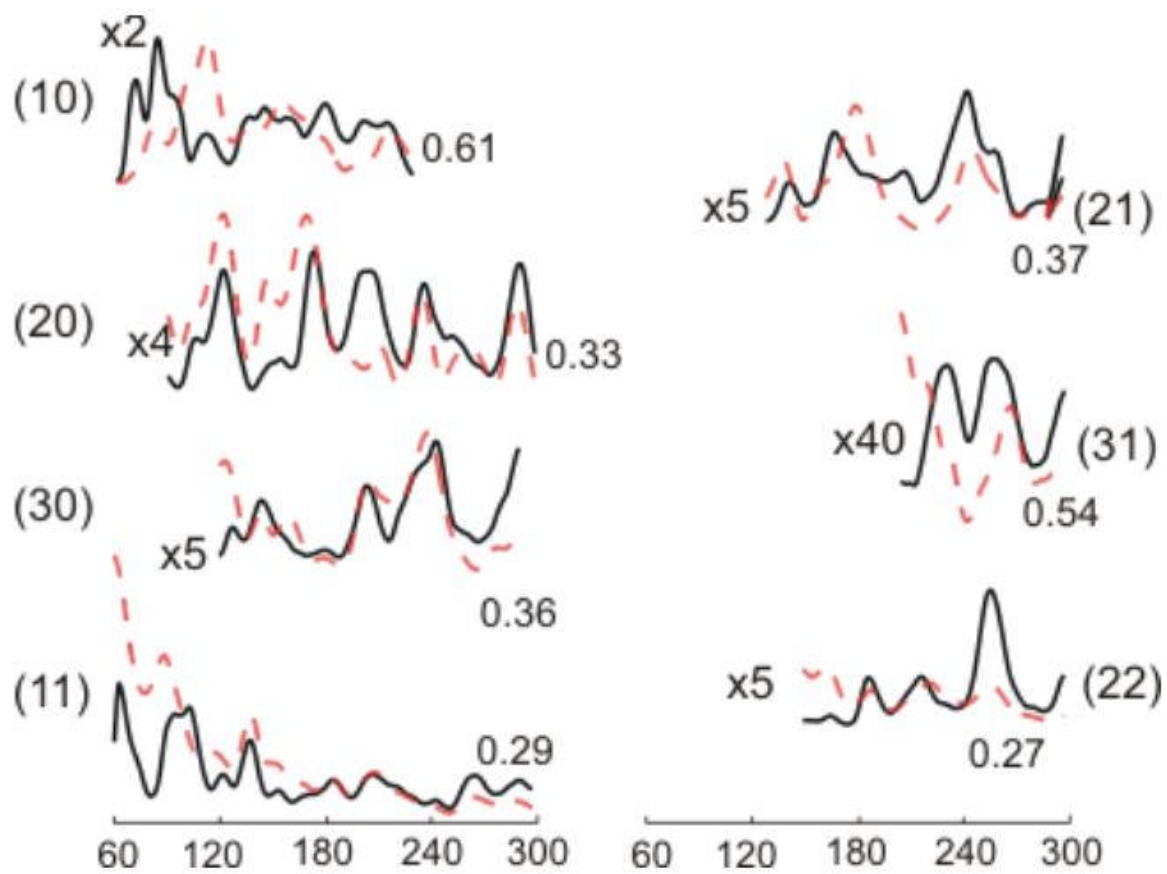


Abb. 4.2.5: LEED IV-Spektren des Strukturmodells mit der besten Übereinstimmung von experimentellen (durchgezogene Linien) und theoretischen (gestrichelte Linien) IV-Spektren für einen Film, der in 10^{-5} mbar O_2 präpariert wurde ($R_p=0.227$).

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

1. O-terminierte Struktur:					
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ DFT, [147]	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ DFT, [189]	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ LEED, [271] (Einkristall)	Unsere Ergebnisse 10^{-5} mbar O_2 Modell #1	
Δ_{12}	-15%	-1%	+3%	+10%	
Δ_{23}	+7%	-79%	-2%	+28%	
Δ_{34}	+12%	+37%	+12%	-24%	
2. Metall-terminierte Strukturen:					
	$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ DFT, [275]	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ DFT, [276]	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ DFT, [147]	$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$ LEED, [277] (auf Cr(110) Einkristall)	Unsere Ergebnisse 10^{-5} mbar O_2 model #2
Δ_{12}	-87%	-86%	-77%	-60%	-79%
Δ_{23}	+3%	+3%	+11%	-3%	+4%
Δ_{34}	-42%	-54%	-34%	-21%	+35%
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ DFT, [189]	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ CTRD, [278] (Einkristall)	$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$ HF, [279]	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ Ewald-Methode [280]	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ XPD, [281] (auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$)
Δ_{12}	-57%	-51%	-50%	-49%	-41%
Δ_{23}	+7%	+16%	+3%	-3%	+18%
Δ_{34}	-33%	-29%	0%	-41%	-8%
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ LEED, [271] (Einkristall)				
Δ_{12}	+29%				
Δ_{23}	-5%				
Δ_{34}	+57%				

Tab. 4.2.8: Vergleich von experimentell ermittelten und theoretisch berechneten Zwischenlagenrelaxationen von eisen- und sauerstoffterminierten Oberflächenstrukturen von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$, $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$ und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$.

Wie in Kapitel 2.5 diskutiert, sollte eine sauerstoffterminierte Struktur nicht stabil sein, da es sich um eine polare Struktur handelt. Eine mögliche Erklärung der auswärts gerichteten Relaxation der ersten Lagenabstände besteht darin, dass die Oberfläche hydroxiliert ist, wie es von Wang et al. für α - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ vorgeschlagen wurde [282]. Für die isostrukturellen Verbindungen α - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, α - $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ und α - $\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$ wurde tatsächlich eine Hydroxilierung in Wasseratmosphäre beobachtet [282-285]. Auf α - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ wurde mit *Time-of-flight* Streuung stets innerhalb weniger Minuten Wasserstoff auf der Oberfläche gefunden, trotz Tempern bei 1100°C in Vakuum [286]. DFT-Rechnungen sagen eine stabile aluminiumterminierte Oberfläche voraus, selbst unter hohen Sauerstoffpartialdrücken [282]. In Anwesenheit von Wasser oder Wasserstoff wird aber eine OH-terminierte Oberfläche stabiler. Für den Mechanismus einer Hydroxilierung durch Wasser wurde eine 1-4 Adsorptionsgeometrie vorgeschlagen [287,288]. Auch für die sauerstoffterminierte α - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche sollte eine Hydroxilierung auftreten, besonders Sauerstofffehlstellen dienen hier als Ausgangspunkt für eine Hydroxilierung [289]. Für α - $\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$ wurde gefunden, dass eine Hydroxilierung sogar noch leichter stattfindet [281,283]. Die Hydroxilierungsenergie einer sauerstoffterminierten Oberfläche ist stark exotherm (-298.1kJ/mol) [290], und eine eiseterminierte Oberfläche ist vollkommen instabil in der Gegenwart von einer Wasserbedeckung größer als 67%, so dass die Oberfläche zu einer sauerstoffterminierten Oberfläche aus $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Einheiten umgewandelt werden sollte [291]. Wenn sich einmal OH-Spezies auf der (0001)-Oberfläche von α - $\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$ gebildet haben, sind diese bis zu 1073 K stabil in Sauerstoffatmosphäre [292]. Von einer eiseterminierten Oberfläche konnten keine OH-Spezies entfernt werden, ohne die Oberflächenregion zu reduzieren [281].

Zusammenfassend lässt sich also festhalten, dass eine α - $\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche in Wasseratmosphäre hydroxiliert werden sollte und dass die OH-Oberflächenspezies sehr stabil sind. Wenn wir die gefundenen Relaxationen mit den Werten von isostrukturellen hydroxilierten Oberflächen vergleichen, so liegt die von uns gefundene auswärts gerichtete Relaxation in der gleichen Größenordnung (zwischen +3 und +20%, vgl. Tabelle 4.2.9).

α - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$	α - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$	α - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$	α - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$	α - $\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$	Diese Arbeit
DFT, [281]	Theorie [288]	CTRD, [282]	LEED, [270]	Theorie [290]	10^{-5} mbar O_2
Δ_{12} +3%	+7%	+20%	+14%	<3%	+10%

Tabelle 4.2.9: Vergleich der Expansion des ersten Zwischenschichtabstandes für hydroxilierte α - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ - und α - $\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberflächen aus theoretischen und experimentellen Strukturbestimmungen.

Atomar aufgelöste STM-Bilder von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Filmen, die bei Sauerstoffpartialdrücken $>10^{-5}$ mbar präpariert wurden, zeigen die beiden unterschiedlich terminierten Domänen, die durch Stufen mit einer Höhe von $\sim 1.5 \text{ \AA}$ getrennt werden (Abb. 4.2.6) [190]. Die beiden Domänen besitzen eine unterschiedliche atomare Korrugationsamplitude. Die Interpretation, dass diese Domänen sauerstoff- und eisenterminiert sind, wie durch die DFT-Rechnungen von Wang et al. nahe gelegt [189], stimmt nicht mit der Beobachtung überein, dass die Intensitätsmaxima im STM der beiden Terminierungen lateral nicht gegeneinander versetzt sind (die Protrusionen sind „in registry“). Die lokale elektronische Zustandsdichte am Fermi-niveau ist bei beiden Terminierungen also über den gleichen lateralen Positionen. DFT-Rechnungen haben gezeigt, dass die Zustandsdichte unabhängig von der Terminierung von Fe 3d-Zuständen dominiert ist [293], und daher die Protrusionen zu Eisenkationen der ersten oder einer zweiten Lage (unter einer Sauerstoffschicht, wie auch von Eggleston vorgeschlagen [191]) gehören. Für nebeneinander existierende eisen- und sauerstoffterminierte Domänen können die Protrusionen nicht in der gleichen lateralen Position sein (die Eisenkationen unter der Sauerstoffschicht sind lateral versetzt), wohl aber für Eisenkationen unter einer OH- und einer sauerstoffterminierten Oberfläche.

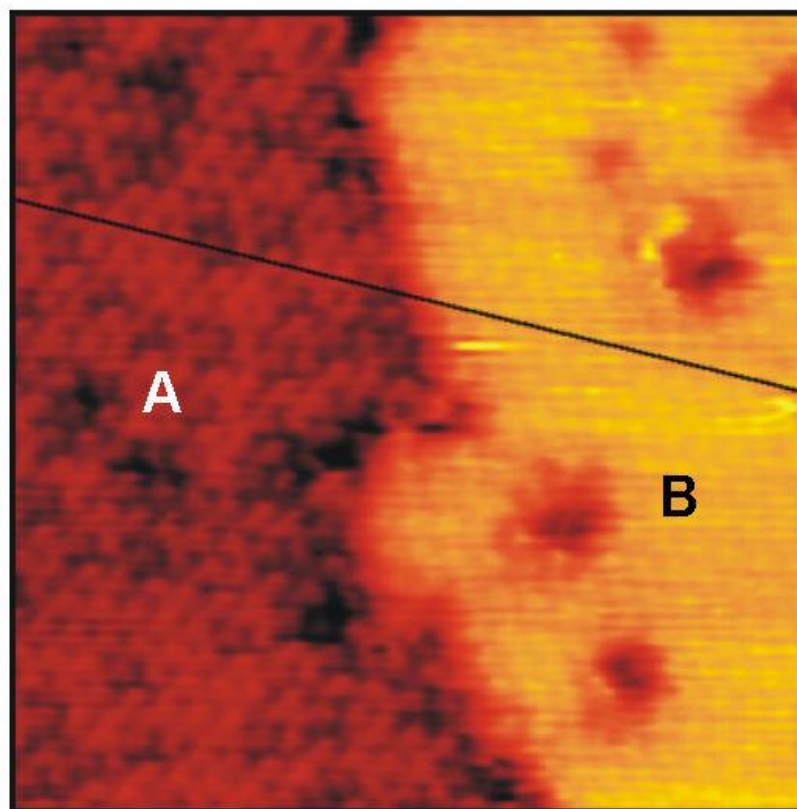


Abb. 4.2.6: $120 \times 120 \text{ \AA}^2$ ($V_B = +1.3 \text{ V}$, $I_t = 1.25 \text{ nA}$) atomar aufgelöstes STM-Bild von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ nach Heizen in 10^{-1} mbar O_2 . Die Protrusionen beider Domänen befinden sich in denselben Oberflächenplätzen (aus: [189]).

Das Restgas in einer UHV-Kammer ist in der Lage, Oxide in sehr kurzer Zeit zu hydroxilieren, wie es beispielsweise bei Kalium-Eisenoxid Verbindungen beobachtet wurde [38]. Die Zeit zwischen dem Heizen der Eisenoxidfilme und dem Start der LEED-Experimente bei 120 K betrug mindestens 30 Minuten, während dieser Zeit war die Oberfläche dem Restgasdruck in der UHV Kammer und in der Präparationskammer (Basisdruck 5×10^{-8} mbar) ausgesetzt.

Wir können also schließen, dass alle Untersuchungen an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ konsistent sind mit der Bildung einer stark relaxierten sauerstoffterminierten Oberfläche nach Heizen in 1 mbar Sauerstoff und dass sich in 10^{-5} mbar Sauerstoff eine hydroxilierte Oberfläche bildet. Mit diesen Strukturen lassen sich nun die gemischt terminierten Filme analysieren, die sich für dazwischen liegende Sauerstoffpartialdrücke bilden. Dazu haben wir den weiter entwickelten MSATLEED Programm Code verwendet (vgl. Kapitel 3.1.4). Abbildung 4.2.7 zeigt die Verbesserung des Pendry-R-Faktors für einen Film, der in 1 mbar (a), 10^{-1} mbar (b), 10^{-4} mbar (c) und 10^{-5} mbar (d) Sauerstoff präpariert wurde. Die theoretischen Kurven wurden für die angegebenen Mischungsverhältnisse der oben identifizierten einfach terminierten Filme berechnet. Für den in 10^{-5} mbar Sauerstoff präparierten Film ergibt sich keine Verbesserung durch Mischen der theoretischen Kurven mit den Kurven des sauerstoffterminierten „1 mbar“-Films (Abb. 4.2.7d). Ein minimaler Pendry-R-Faktor wird für einen Oberflächenanteil von 20% der „1 mbar“-Struktur bei einem in 10^{-4} mbar Sauerstoff präparierten Film (Abb. 4.2.7c) und von 50-55% „1 mbar“-Strukturanteil bei einem in 10^{-1} mbar Sauerstoff präparierten Film (Abb. 4.2.7b) erhalten. Der Pendry-R-Faktor des in 1 mbar präparierte Films lässt sich sogar noch leicht verbessern, wenn 5-10% der „ 10^{-5} mbar“-Struktur beigemischt werden. Die gefundenen Oberflächenanteile entsprechen in etwa den relativen Oberflächenanteilen, die auch mit STM beobachtet wurden. Ein Mischen der anderen (zweit- oder drittbesten) gefundenen Strukturmodelle ergibt erheblich geringere Verbesserungen (Hamiltonverhältnisse < 2.6).

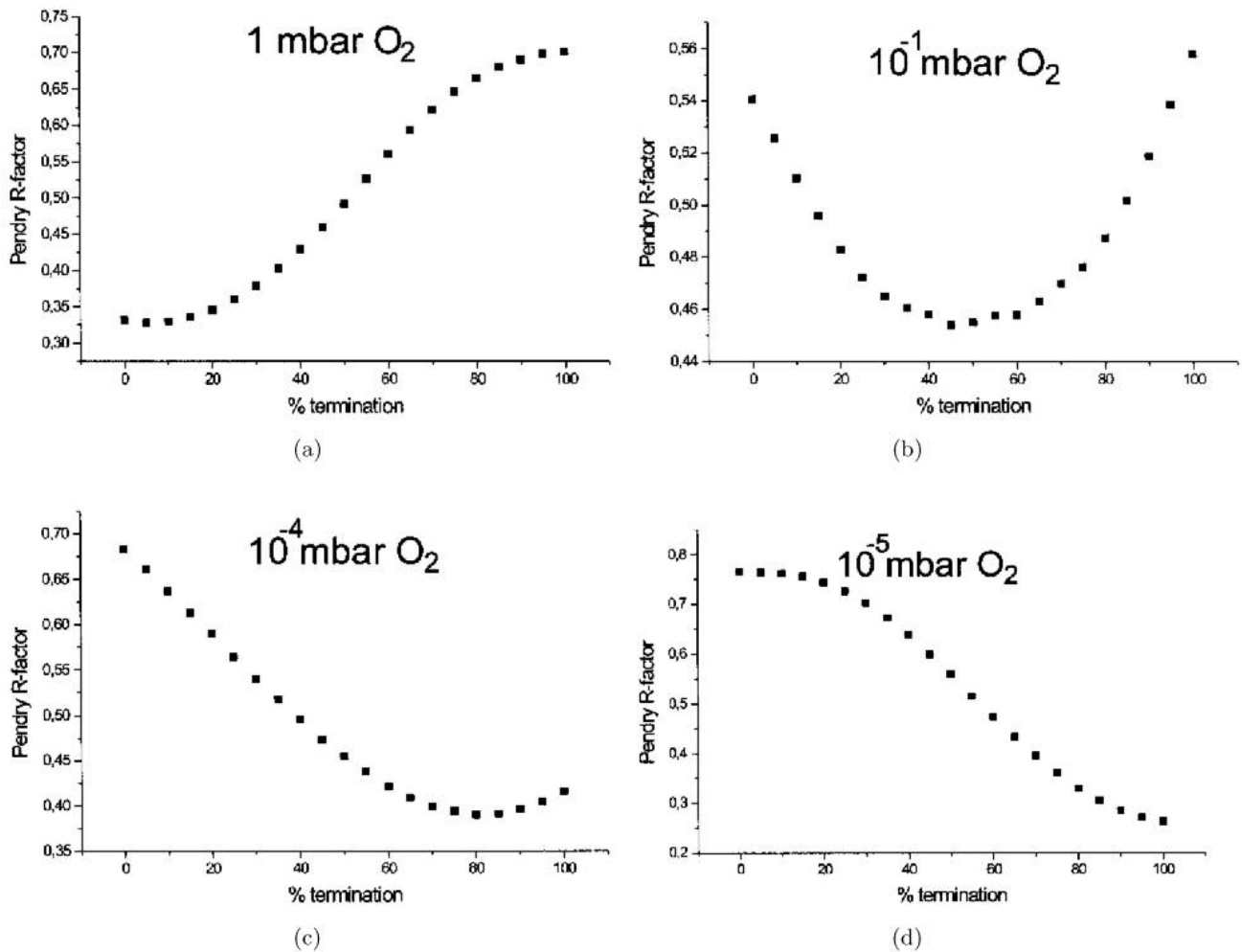


Abb. 4.2.7: Verbesserung des Pendry-R-Faktors durch Mischen der theoretischen Kurven der besten Strukturen für die einfach terminierten Filme präpariert in 1 mbar bzw. 10^{-5} mbar. Die mit den angegebenen Verhältnissen gemischten Kurven wurden verglichen mit experimentellen Kurven von Filmen, die folgendermaßen präpariert wurden: **(a)** Präpariert in 1 mbar O₂. **(b)** Präpariert in 10^{-1} mbar O₂. **(c)** Präpariert in 10^{-4} mbar O₂. **(d)** Präpariert in 10^{-5} mbar O₂.

Wir schlagen das folgende Modell für die Bildung der beiden unterschiedlichen Domänen vor (Abb. 4.2.8): Um Fe₃O₄(111) zu α -Fe₂O₃(0001) umzuwandeln wurde zunächst in Sauerstoffpartialdrücken $>10^{-3}$ mbar O₂ oxidiert. Dies führt zunächst zu einer sauerstoffterminierten α -Fe₂O₃(0001)-Oberfläche. Heizen bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken führt zu der Ausbildung eines Adsorptions-Desorptionsgleichgewichts, das bei hohen Sauerstoffpartialdrücken eine (relativ inerte) Sauerstoffterminierung stabilisiert, bei niedrigeren Drücken aber zu der Desorption von Sauerstoff aus der terminierenden O-Schicht führt und damit Sauerstofffehlstellen bildet. Diese Sauerstofffehlstellen bilden dann den Ausgangspunkt für eine Hydroxilierung der Oberfläche durch Restgaswasser. In 1 mbar O₂ bilden sich nur wenig Sauerstofffehlstellen, so dass nur wenige Bereiche der Oberfläche hydroxiliert sind. Mit abnehmendem Druck bilden sich mehr Fehlstellen, und damit mehr statistisch verteilte Angriffspunkte für eine Hydroxilierung.

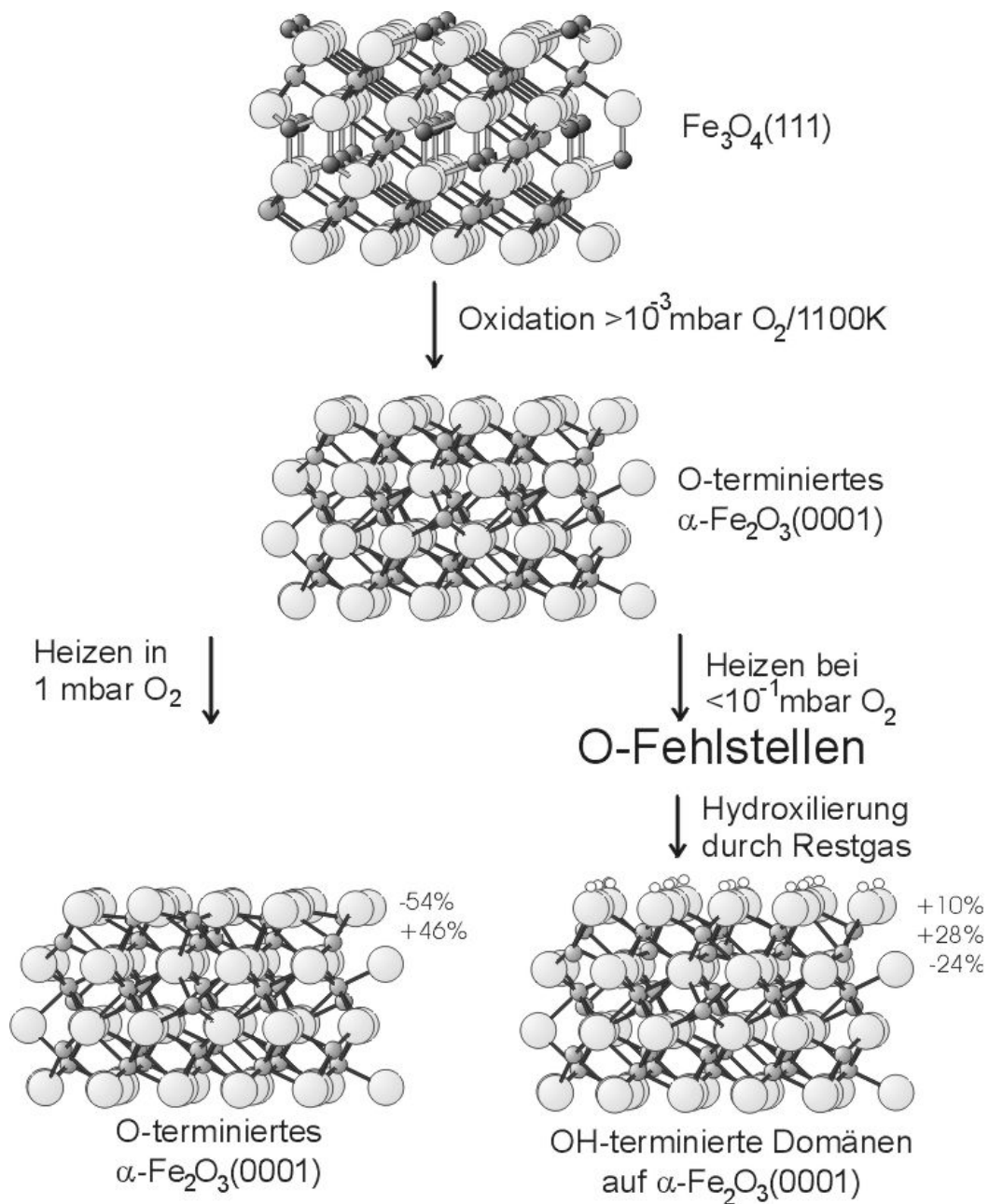


Abb. 4.2.8: Vorgeschlagenes Modell für die Bildung der beiden unterschiedlich terminierten Domänen.