

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

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

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

Für die Katalyse an unpromotiertem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ wurde ein Defektmechanismus aufgestellt, der Defekte, insbesondere Stufen, als katalytisch aktive Zentren vorschlägt [35,36]. Um den Einfluss von Stufen auf die katalytische Aktivität zu untersuchen, haben wir erste Versuche unternommen, gezielt Stufendefekte in die Modellkatalysatorfilme einzufügen. Der hier gezeigte Ansatz benutzt einen gestuften Einkristall als Substrat. Als Substrat wurde ein Pt-Einkristall um 5.2° gegenüber der (111)-Ebene in $[\bar{2}11]$ -Richtung angeschnitten, die resultierende durchschnittliche Stufenbreite beträgt 24.8 \AA , wie schematisch in Abb. 4.4.1 gezeigt. Dies ergibt eine (9 11 11)-Orientierung in Miller-Indizes. Eine Koinzidenz der Terrassenbreiten ergibt sich für $\text{FeO}(15 \ 17 \ 19)$ und $\text{Fe}_3\text{O}_4(9 \ 9 \ 11)$, während die Übereinstimmung mit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ weniger gut ist.

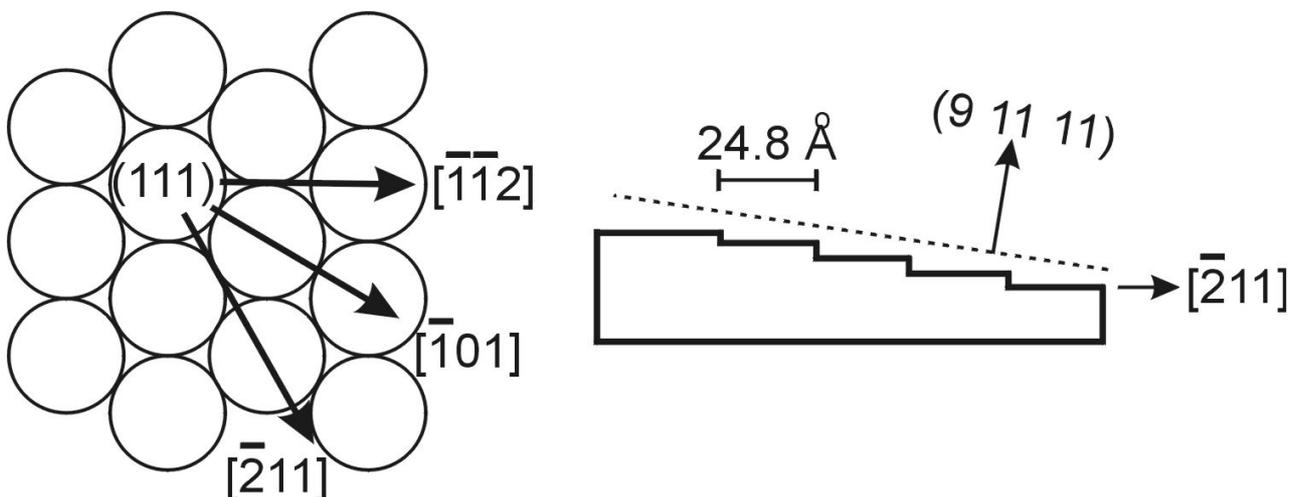


Abb. 4.4.1: Schematische Zeichnung des gestuften Pt-Einkristalls. Der Kristall ist um ca. 5.2° entlang $[\bar{2}11]$ gegen die (111) Ebene geschnitten, dies ergibt einen Miller-Index von (9 11 11).

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

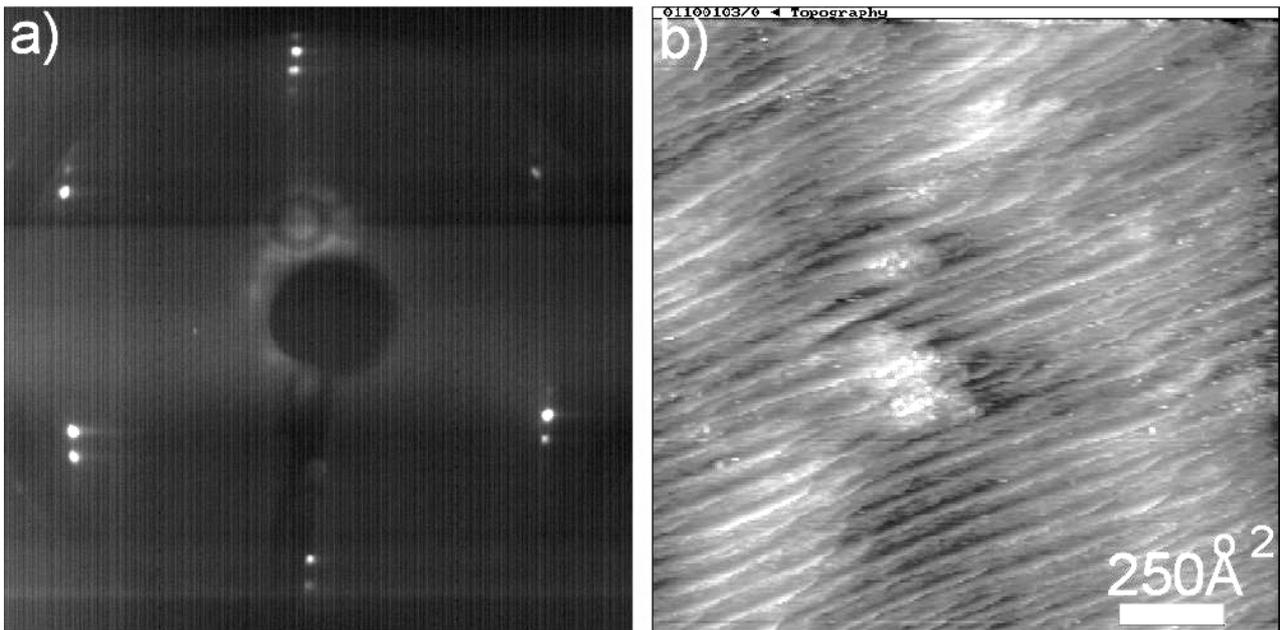


Abb. 4.4.2: (a) LEED-Beugungsbild und (b) $1500 \times 1500 \text{ \AA}^2$ STM-Bild ($V_B = -0.1 \text{ V}$, $I_t = 0.7 \text{ nA}$) eines sauberen Pt(9 11 11)-Einkristalls.

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

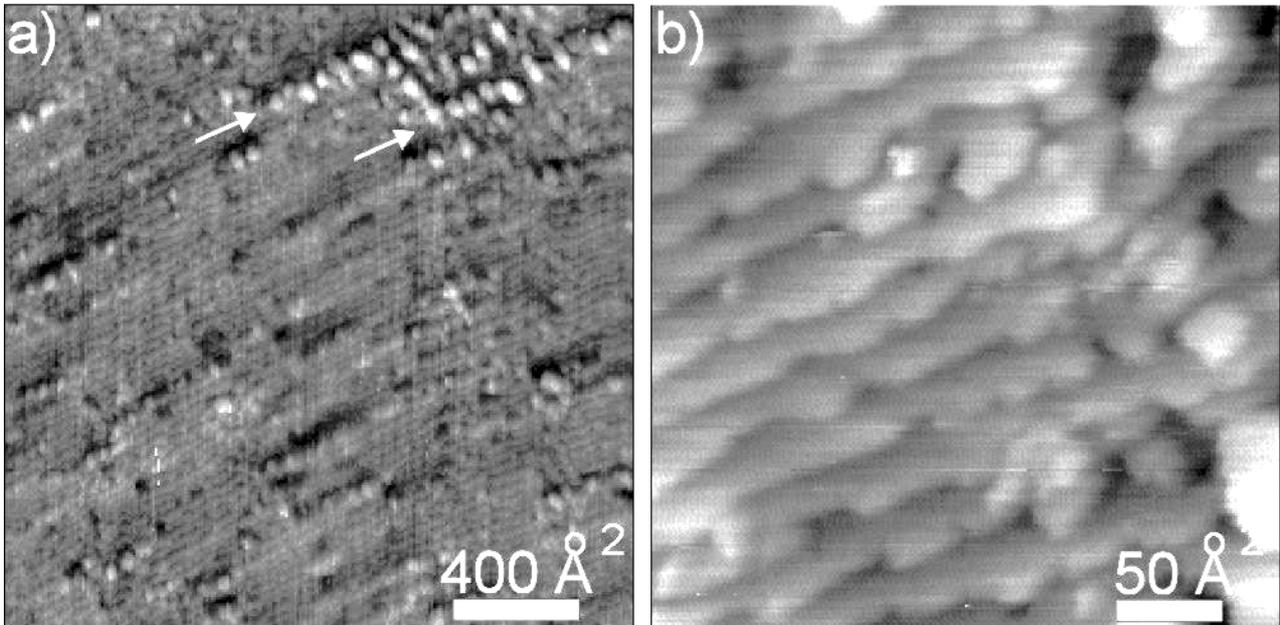


Abb. 4.4.3: Nach Abscheidung kleiner Mengen Fe und anschließender Oxidation bilden sich zunächst ungeordnete Atomanhäufungen, die an Stufenkanten des Substrates ausgerichtet sind. **(a)** 2000x2000 Å² STM-Bild ($V_B = +0.3$ V, $I_t = 1.0$ nA). **(b)** 300x300 Å² STM-Bild ($V_B = +0.8$ V, $I_t = 0.9$ nA).

Das weitere Wachstum von Eisenoxiden ist in Abb. 4.4.4 gezeigt. Dabei wurden in mehreren Zyklen kumulativ kleine Mengen Eisen aufgedampft und anschließend bei 870 K in 10^{-6} mbar O₂ oxidiert. Die Stufenmorphologie des Substrates verändert sich dabei in charakteristischer Weise: Mit zunehmender FeO-Bedeckung finden sich zunehmend breite Stufen (Abb. 4.4.4c,f,i). Man erhält ein LEED-Beugungsbild von FeO(111) auf Pt(111) inklusive des bekannten Satellitenmusters (Abb. 4.4.4d) [129,130]. Das LEED-Bild zeigt keine (oder nur eine sehr kleine) Aufspaltung der Substratreflexe. Dies deutet darauf hin, dass der wachsende FeO(111)-Film die Substratmorphologie verändert und auch das darunter liegende Substrat breitere Terrassen ausbildet. Es bilden sich deutlich flachere Filme, die durchschnittliche Terrassenbreite des ~ 1 ML-dicken FeO(111)-Films entspricht dem dreifachen der Terrassenbreite des sauberen Substrates (Abb. 4.4.4i). Die resultierende Aufspaltung der LEED-Beugungsreflexe von den ~ 75 Å breiten FeO(111)-Terrassen wäre kleiner als der Durchmesser der einzelnen Reflexe und ist daher nicht mit unserer LEED-Optik auflösbar. Weitere Zyklen aus Eisenabscheidung und Oxidation führen zum Wachstum von Fe₃O₄(111)-Inseln (Abb. 4.4.4k). Diese wachsen bevorzugt mit Kanten parallel zu den Stufen. Das LEED-Beugungsbild zeigt scharfe Reflexe von FeO(111) und Fe₃O₄(111). Es zeigt sich also, dass auf dem vicinalen Pt-Substrat ein Stranski-Krastanov Wachstum wie auf Pt(111) [240] erhalten wird.

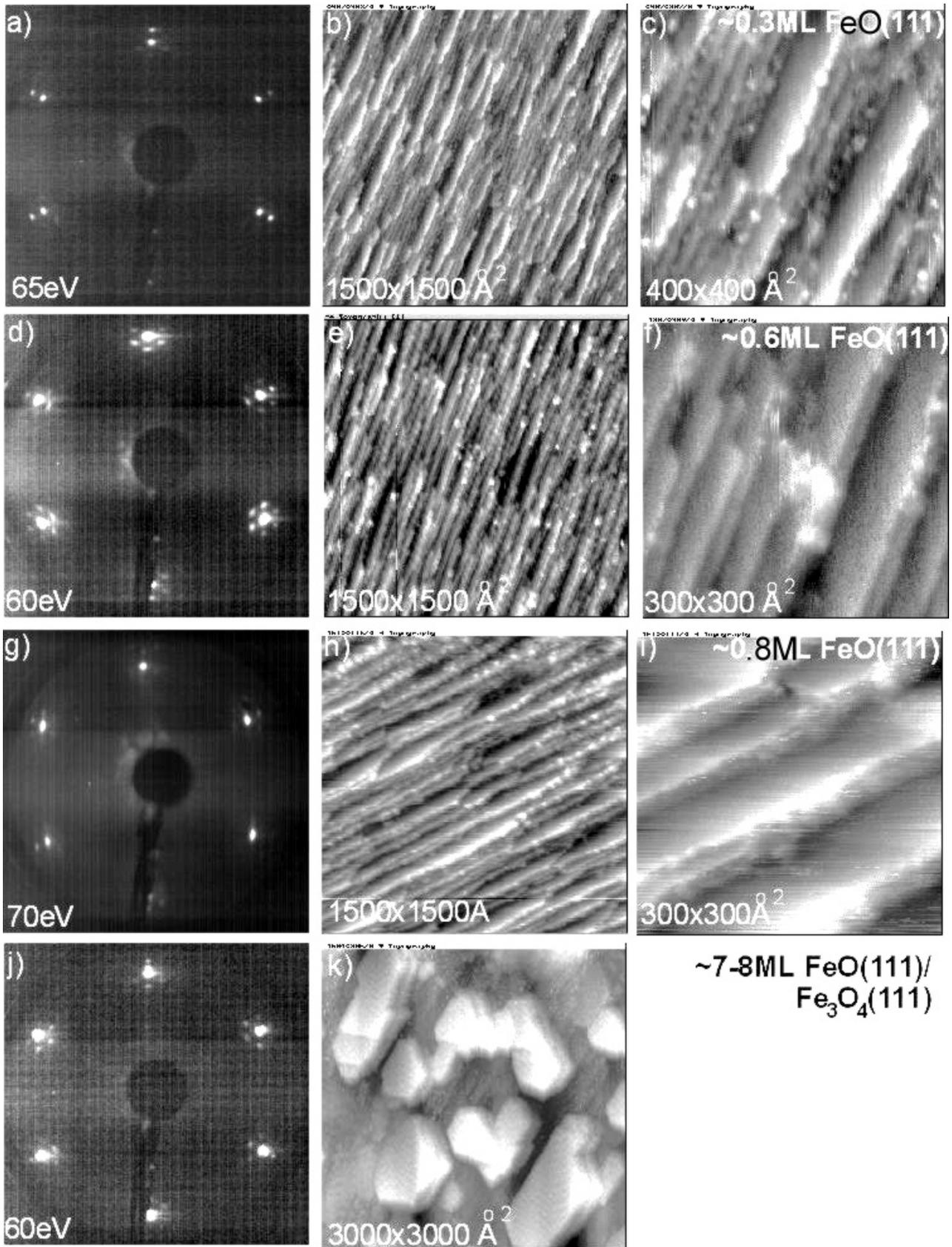


Abb. 4.4.4 (von oben nach unten): LEED-Beugungsbilder und STM-Bilder des kumulativen Wachstums von Eisenoxidfilmen auf einem gestuften Pt(9 11 1)-Substrat.

Das gezeigte Stranski-Krastanov Wachstum geschieht im thermodynamischen Gleichgewicht. Bei dem Wachstum der Eisenoxide auf Ru(0001) hat sich aber bereits gezeigt, dass kinetisch kontrolliertes Wachstum möglicherweise zu anderen Wachstumsformen führen kann (vgl. Kapitel 4.1). Daher haben wir größere Mengen Eisen in einem einzigen Abscheidungs- und Oxidationszyklus auf den Pt(9 11 11)-Kristall aufgedampft. Dies führt zu LEED-Bildern wie in Abb. 4.4.5 gezeigt. Es zeigen sich nun aufgespaltene Reflexe des $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Films (Abb. 4.4.5, Pfeile). Abb. 4.4.5b zeigt zur Oberflächennormale verkippte $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Kristallite, die sich durch unterschiedliche (00)-Reflexe auszeichnen (eine verkippte Einheitszelle ist in Abb. 4.4.5b markiert).

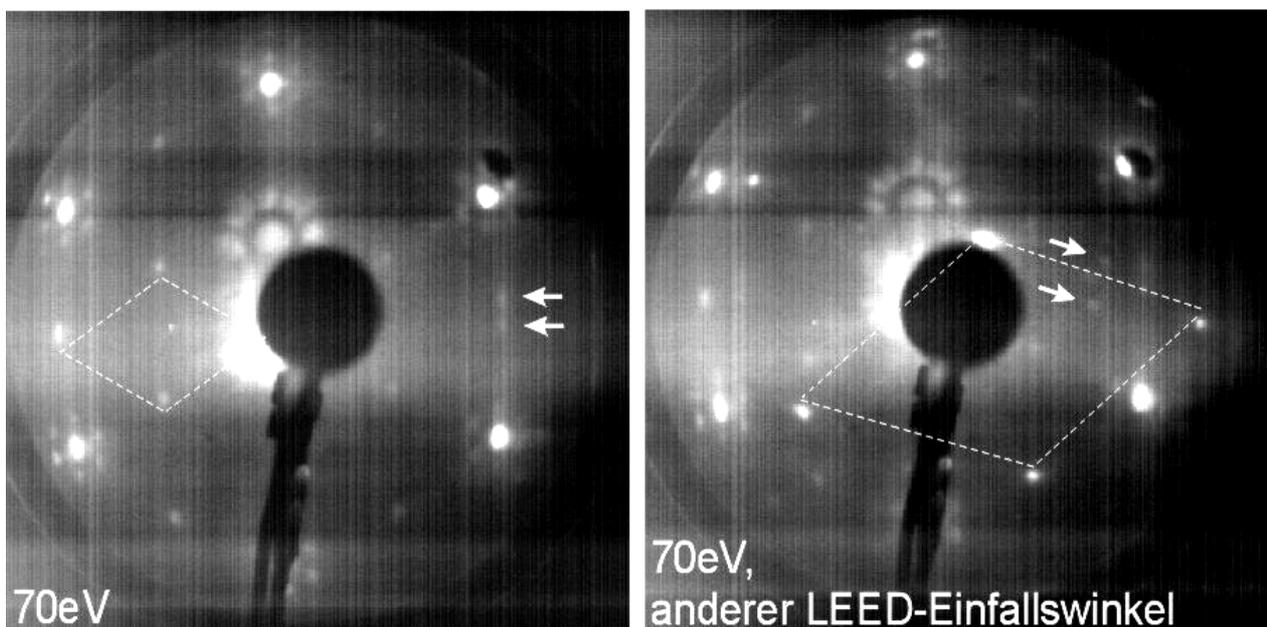


Abb. 4.4.5: LEED-Beugungsbilder von dickeren $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Filmen, die in einem Schlag aufgedampft wurden.

Ein STM-Bild eines dicken $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Films mit aufgespaltenen Reflexen zeigt eine Partikelmorphologie wie in Abb. 4.4.6. Die Stufenstruktur des Substrates ist kaum noch auszumachen, aber es ist auch kein glatter, geschlossener Film gebildet worden.

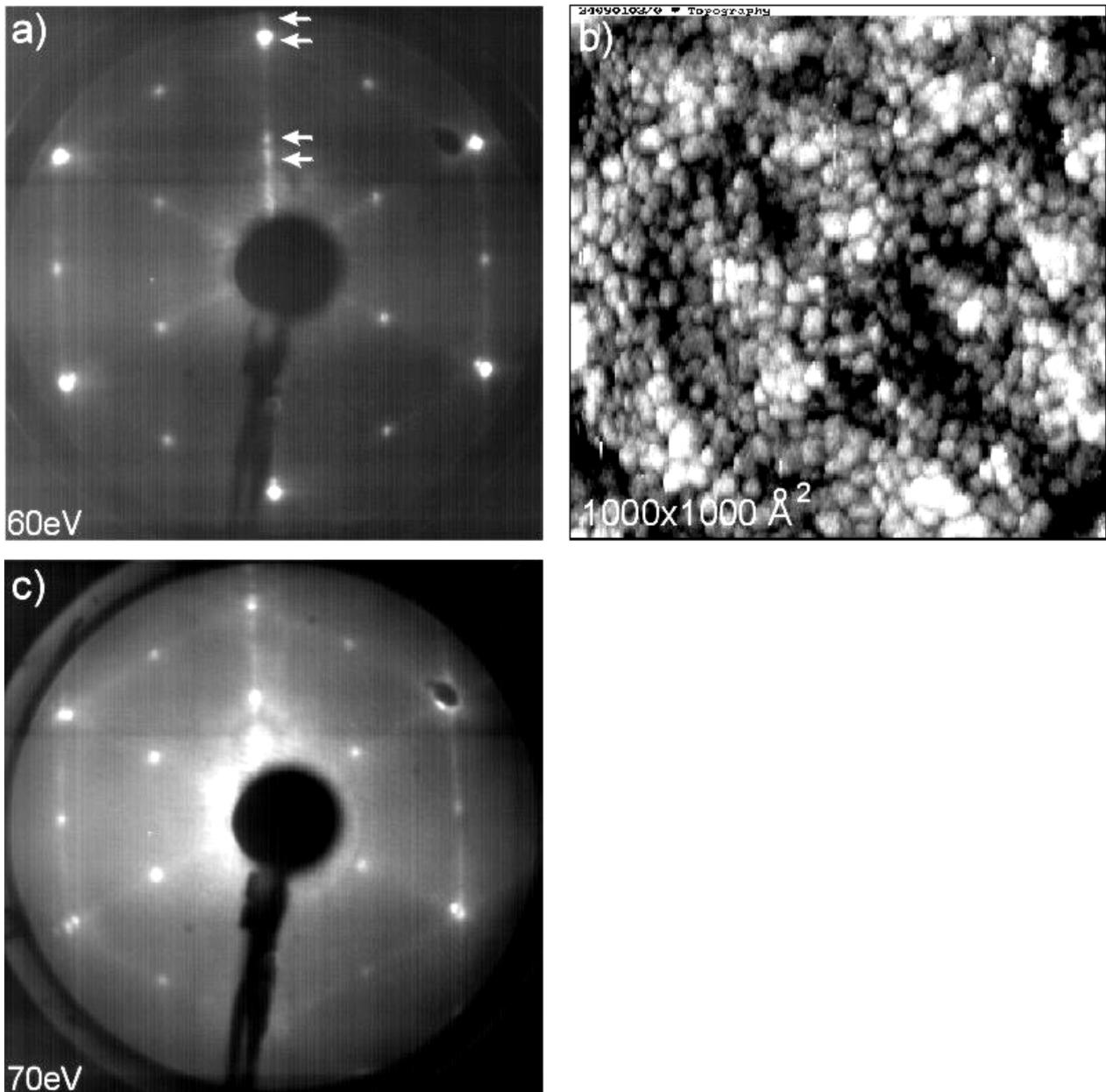


Abb. 4.4.6: (a,b) LEED-Beugungsbilder und (c) $1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$ STM-Bild eines dickeren $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Films.

Es erweist sich also für $\text{FeO}(111)$ - und $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Filme als äußerst schwierig, Stufendefekte einzuführen. Es ist bekannt, dass Adsorbate zu einer Veränderung der Morphologie von Vicinalflächen führen [83,88]. So verdoppeln $\text{Pt}(9\ 9\ 7)$ und $\text{Pt}(10\ 10\ 9)$ -Oberfläche in Sauerstoffatmosphäre die durchschnittliche Stufenhöhe und Terrassenbreite [84,89,90]. Die Adsorption von Sauerstoff verändert die Oberflächenenergie der Terrassen und/oder die Stufen- und Kantenenergien derart, dass die neue Morphologie stabiler wird (vgl. Kapitel 2.4). In unserem Fall führt der wachsende $\text{FeO}(111)$ -Film zu einer Verdreifachung der Terrassenbreite und Stufenhöhe. Da bei Submonolagen-Bedeckungen auf unbedeckten Bereichen monoatomare Stufen und $\sim 25 \text{ \AA}$ breite Terrassen beibehalten werden, beruht die Veränderung der Morphologie in unserem Fall nicht auf der Adsorption von Sauerstoff an Stufen während des Oxidationsprozesses.

Vielmehr verändert der Eisenoxidfilm selbst die Oberflächen-, Stufen- und/oder Kantenenergie des Substrates. FeO(111)-Filme mit einer Dicke von 3 Monolagen können auf (111)-Terrassen eines Pt-Substrates nicht erhalten werden [240,261]. Es haben sich also nicht FeO(111)-Filme mit einer Dicke von 3, 2 und 1 Monolage gebildet, die die unveränderte Substratmorphologie ausgleichen, wie auch das Fehlen einer entsprechenden Aufspaltung der Substrat-Reflexe im LEED-Beugungsbild zeigt. Der wachsende FeO(111)-Film hat die Substratmorphologie verändert, und die Dreifachstufen spiegeln die Substratmorphologie wieder, auf der sich ein homogen dicker Monolagen-FeO(111)-Film befindet. Eine Veränderung des Pt-Substrats durch den wachsenden Oxidfilm wurde auch auf ungestuften Pt(111) bei 1000 K beobachtet [240]. Wie schon in Kapitel 4.1 diskutiert, zeigen FeO(111)-Filme aufgrund ihrer niedrigen Oberflächenenergie eine hohe Tendenz zu lagenweisem Wachstum von außerordentlich flachen Filmen. Die Oberflächenenergien von Metall-Vicinalflächen und niedrig indizierten Flächen weichen nur gering voneinander ab ($\gamma_{s,vic}(Me) \geq \gamma_{s,basal}(Me)$), bei Oxidoberflächen ist die Oberflächenenergie der Vicinalflächen in der Regel aber deutlich größer ($\gamma_{s,vic}(Ox) \gg \gamma_{s,basal}(Ox)$) [115]. Zusätzlich muss die Energie zur Bildung der Dreifachstufen (oder Nanofacetten) berücksichtigt werden. Wir wissen nicht, welche Orientierung die Dreifachstufen aufweisen, möglich ist aber, dass es sich um (100)-Nanofacetten handelt, diese wären autokompensiert (vgl. Kapitel 2.5) und sollten daher besonders stabil sein. Somit minimiert das System die Gesamtenergie, indem bevorzugt ausgedehnte FeO(111)-Terrassen gebildet werden, das Pt-Substrat kann sich aufgrund der geringen Unterschiede der Oberflächenenergie entsprechend anpassen. Für gestufte α -Al₂O₃(0001) wurden attraktive und repulsive Wechselwirkungen zwischen den Stufen angenommen, die zu einer einheitlichen Terrassenbreite von 100 nm führen, bei der sich beide Beiträge gerade ausgleichen [300]. Möglicherweise führen ähnliche Wechselwirkungen bei den FeO(111)-Filmen zu einer günstigen Terrassenbreite von ~ 75 Å. Auch bei gestuften MgO(100)-Oberflächen hat sich eine bevorzugte Bildung von Doppel- und Dreifachstufen gezeigt [301].

Für die Keimbildungswahrscheinlichkeit von Fe₃O₄(111)-Inseln auf Ru(0001) konnte ein eindeutiger Einfluss von Stufen gefunden werden (vgl. Kapitel 4.1). Auf Pt(111) konnte kein derartiger Einfluss festgestellt werden [240]. Die bevorzugte Ausrichtung von Fe₃O₄(111)-Inseln an den Stufen des Pt(9 11 11)-Kristalls zeigt zumindest eine Vorzugsausrichtung an Stufen.

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

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

Trotz der Tendenz, die Stufendichte zu reduzieren, weisen die gezeigten FeO(111)-Filme immer noch eine deutlich höhere Stufendichte auf als FeO(111)-Filme auf Pt(111). Auch die gestuften, verkippten Kristalle aus Abb. 4.4.5 und die Fe₃O₄(111)-Nanopartikel repräsentieren möglicherweise interessante Defekt-Modellstrukturen für katalytische Untersuchungen. Der nächste Schritt besteht nun in der Umwandlung der erhaltenen Filme zu α -Fe₂O₃. Hierfür besteht keine günstige Koinzidenzbeziehung der Gitterkonstanten des Oxids und des Substrats über die Terrassenbreite, daher scheint die Einführung von Stufendefekten in α -Fe₂O₃ vielversprechend. Durch ausgedehntes Heizen bei hohen Temperaturen (1000-1500 K) konnten zunehmend regelmäßig angeordnete Stufen in einen α -Al₂O₃(0001)-Einkristall eingeführt werden [116]. Bench et al. haben das Wachstum von verschiedenen Oxiden auf einen leicht fehlorientierten ($<0.5^\circ$ entlang $[11\bar{2}0]$) α -Al₂O₃(0001)-Einkristall mit einer regelmäßigen Stufenstruktur untersucht [302]. Da bekannt ist, dass derartige Korundstrukturen unterschiedlich terminiert sein können (vgl. Kapitel 4.2) [189,303], ist eine interessante Frage, ob ein vicinaler α -Fe₂O₃-Film möglicherweise zu geordneten Terrassenfolgen aus unterschiedlich terminierten Bereichen führen kann. Systematische Untersuchungen in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks sollten hier zu interessanten Einsichten in die Oberflächenterminierung derartiger Filme führen.

4.4.2 Polykristalline Eisenoxidfilme

Unter kinetisch kontrollierten Wachstumsbedingungen wie hohen Depositionsraten oder tiefen Temperaturen bilden sich nicht die thermodynamisch kontrollierten Wachstumsformen aus, und es ist möglich, komplexere Kristallmorphologien zu präparieren (vgl. Kapitel 2.4) [77]. In einem Versuch, die Komplexität der Eisenoxidfilme zu erhöhen, haben wir eine große Menge Eisen mit einer hohen Aufdampftrate (~ 50 ML/min) über eine Stunde aufgedampft und bei 930 K für 20 Minuten in 4×10^{-5} mbar Sauerstoff oxidiert. Nach einem kurzen Heizen auf 1300 K in Vakuum erhielten wir die in Abb. 4.4.7 gezeigten polykristallinen Fe₃O₄(111)-Kristalle.

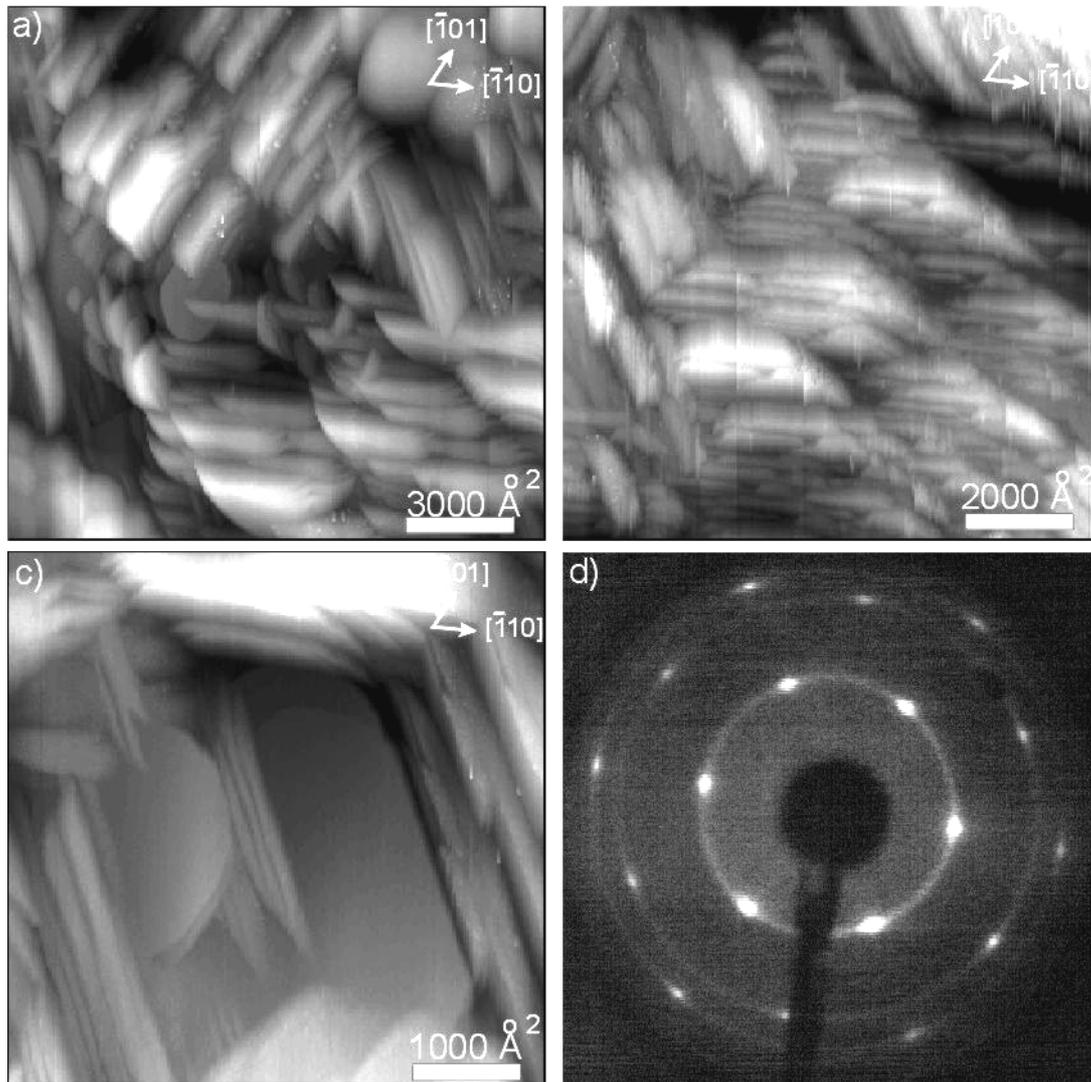


Abb. 4.4.7: Polykristalline $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Filme auf $\text{Ru}(0001)$. (a) $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$ STM-Bild ($V_B = +1.3 \text{ V}$, $I_t = 1.0 \text{ nA}$); (b) $1.0 \times 1.0 \mu\text{m}^2$ STM-Bild ($V_B = +1.3 \text{ V}$, $I_t = 1.0 \text{ nA}$); (c) $5000 \times 5000 \text{ \AA}^2$ STM-Bild ($V_B = +1.3 \text{ V}$, $I_t = 1.0 \text{ nA}$); (d) LEED-Beugungsbild (60 eV).

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

LEED und atomar aufgelöste STM-Bilder auf den ausgedehnten Terrassen zeigen die wohlbekannt 6x6 Å Periodizität von (111)-terminierten $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Filmen (Abb. 4.4.7d, 4.4.8a) [258]. Zusätzlich sind in dem LEED-Beugungsbild Beugungsringe zu sehen ähnlich wie sie bei pulverisierten Debye-Scherrer-Aufnahmen in der Röntgenbeugung auftreten. Dies zeigt die azimutale Verdrehung der einzelnen Kristalle. Gleichzeitig zeigt das LEED-Bild, dass alle Kristalle

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

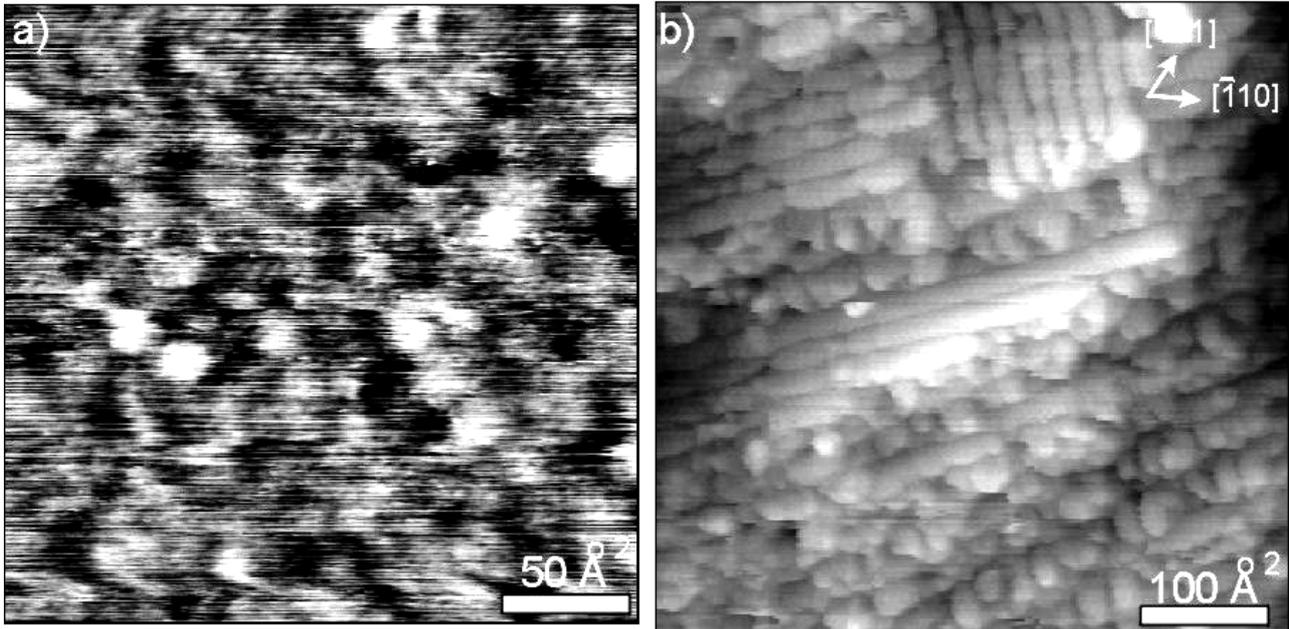


Abb. 4.4.8: (a) $250 \times 250 \text{ \AA}^2$ STM-Bild ($V_B = +1.3 \text{ V}$, $I_t = 1.0 \text{ nA}$) der ausgedehnten $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Terrassen mit einer Periodizität von $6 \times 6 \text{ \AA}$. (b) $500 \times 500 \text{ \AA}^2$ STM-Bild ($V_B = +1.3 \text{ V}$, $I_t = 1.0 \text{ nA}$) der facettierten $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Bereiche.

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

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

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

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

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

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

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

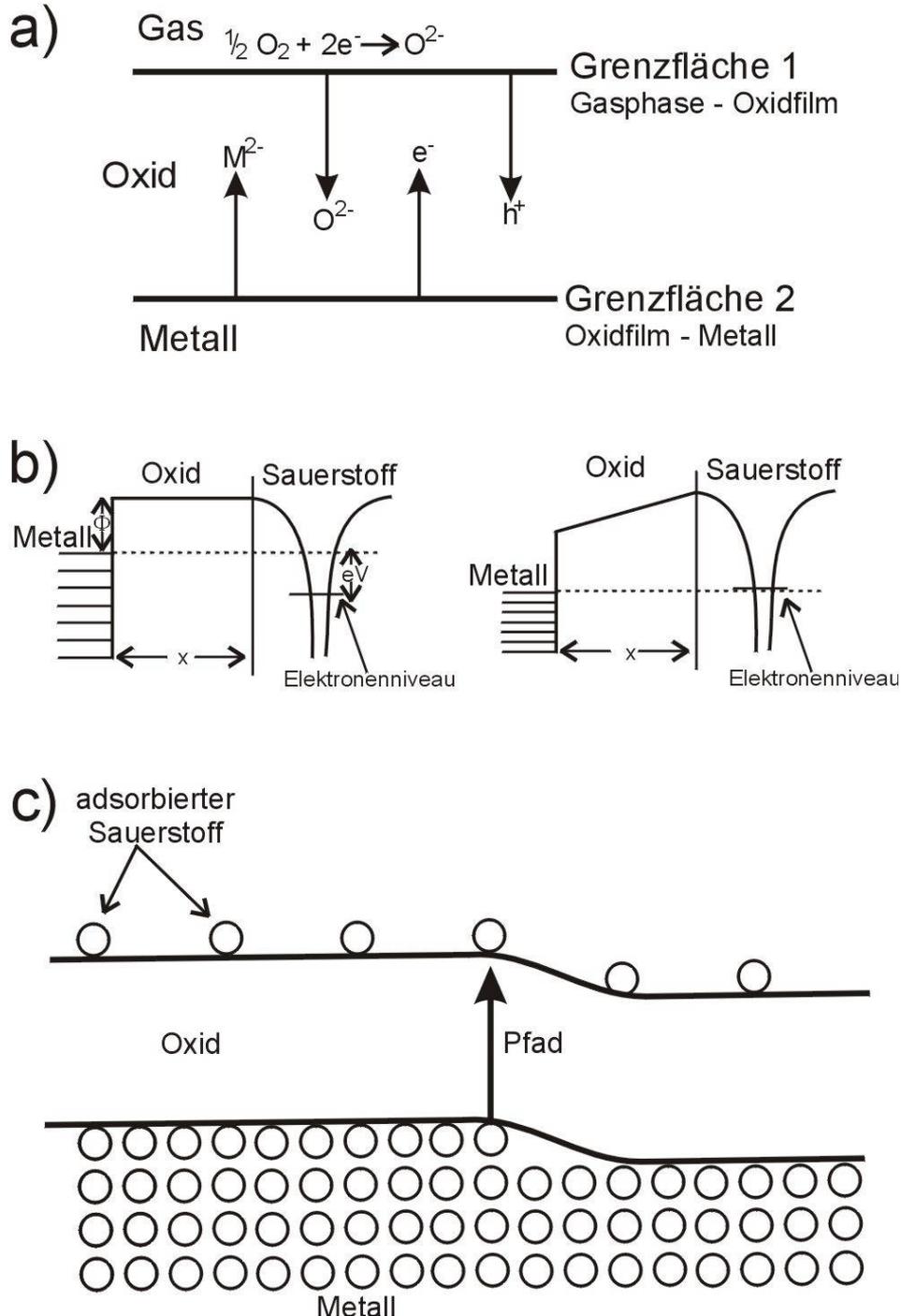


Abb. 4.4.9: (a) Transport von Ionen, Elektronen und Löchern in dem Gradienten der Sauerstoffaktivität und eines elektrischen Potentials durch einen wachsenden Oxidfilm. (b) Elektronische Energieniveaus in einem Metall, einem Oxidfilm und adsorbiertem Sauerstoff: Bevor Elektronen durch den Oxidfilm gelangt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

Die polykristalline Morphologie der von uns präparierten Eisenoxidfilme liegt in der großen Menge des abgeschiedenen Eisens mit einer hohen Defektdichte begründet. Viele Stufen- oder Eckenatome sind günstig nach der Cabrera-Mott Theorie (Abb. 4.4.9c). Grundsätzlich gibt die epitaktische Orientierung der Grenzfläche die Vorzugsorientierung der Kristalle an, so dass größtenteils flache (111)-Kristalle gebildet werden. Die stark exotherme Oxidation des Metalls stellt viel Energie für Diffusionsprozesse in dem Oxid zur Verfügung, die zu der einheitlichen Phasenzusammensetzung führen. Die Rauigkeit des abgeschiedenen Metalls und Diffusionsbarrieren an der Substratgrenzfläche bedingen möglicherweise die polykristalline statt einkristalline Morphologie trotz des einkristallinen Substrats. Die Umwandlung zu dem bei niedrigen Temperaturen und hohen Sauerstoffpartialdrücken deutlich stabileren α -Fe₂O₃ [55] ist bei niedrigen Temperaturen kinetisch gehemmt. Es hat sich gezeigt, dass für die Präparation von Hämatitfilmen Temperaturen ≥ 1100 K notwendig sind [190,303].

Leider ist die Präparation der polykristallinen Fe₃O₄-Filme nicht sehr gut reproduzierbar. Die Herstellung von kinetisch gebildeten Strukturen ist ein empfindliches Zusammenspiel der verschiedenen Parameter, da eine ausreichende Ionenbeweglichkeit vorhanden sein muss, damit überhaupt eine Phase gebildet wird, gleichzeitig aber zu hohe Temperaturen und/oder zu lange Oxidationszeiten bereits thermodynamisch stabile Phasen ausbilden können.

4.4.3 Zusammenfassung: Defektreiche Eisenoxidfilme

Wir haben zwei verschiedene Ansätze benutzt, um gezielt Defekte in die Eisenoxid-Modellkatalysatorfilme einzuführen. Zum einen haben wir versucht, über ein defektreiches Substrat Defekte in die wachsenden Filme einzuführen. Das Wachstum von Eisenoxiden zeigt relativ instabile Oxid-Vicinalflächen und führt zunächst zu FeO(111)-Filmen mit einer verdreifachten Stufenbreite, bevor relativ defektarme Fe₃O₄-Inseln wachsen (Stranski-Krastanov Wachstum). Der andere Ansatz benutzt ein einkristallines, sauberes Substrat, die Einführung von Defekten wurde in diesem Fall durch die Wahl der Präparationsbedingungen versucht. Es hat sich gezeigt, dass in beiden Fällen kinetisch kontrollierte Präparationsbedingungen günstiger sind. So lassen sich durch hohe Eisenabscheidungsraten und kurze Oxidationszeiten gestufte Fe₃O₄-Partikel auf dem gestuften Substrat herstellen. Auf einem Ru(0001)-Einkristall konnten wir polykristalline Fe₃O₄-Kristalle mit einer Vorzugsorientierung entlang [111] abscheiden. Gleichzeitig bilden sich hier auch regelmäßig gestufte Vicinalflächen mit einer Terrassenbreite von 20-30 Å. Insbesondere hat sich die ungeordnete Abscheidung großer Mengen Eisen als günstig herausgestellt. Für eine homogene

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

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