

6. Diskussion: Heteroepitaktische Oxidfilme für die Modellkatalyse

6.1 Epitaktische Oxidfilme: Anorganische Festkörper mit ungewöhnlichen Eigenschaften

6.1.1 Einleitung

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

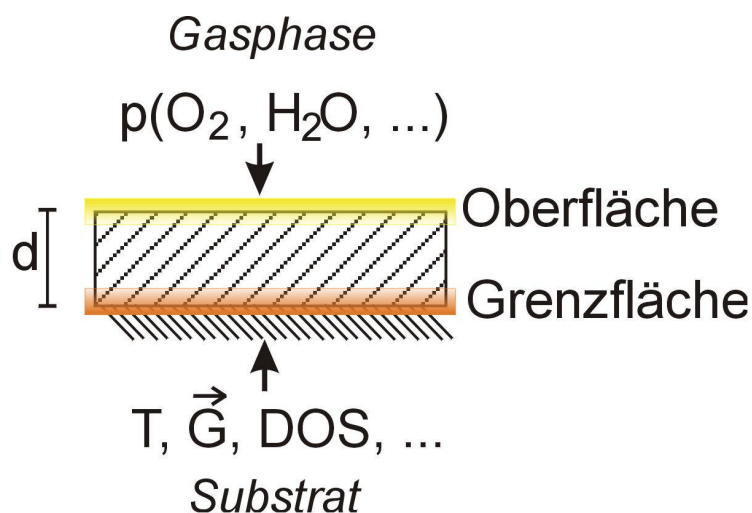


Abb. 6.1.1: Schematische Darstellung der verschiedenen Einflussgrößen auf die elektronische und geometrische Struktur von epitaktisch gewachsenen Filmen.

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

6.1.2 Prinzipien der Oberflächenstrukturchemie von Oxidfilmen

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

Die Stöchiometrie und Phasenzusammensetzung von Festkörpern wird im Gleichgewicht durch die Thermodynamik bestimmt. In Abb. 6.1.2 sind die Eisenoxidfilme, die sich in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks und der Substrattemperatur bilden, in das berechnete Phasendiagramm aus Abb. 2.3.1 eingezeichnet. **Die Bildung der verschiedenen Eisenoxidfilme stimmt für ausreichend hohe Temperaturen und Schichtdicken relativ gut mit den Stabilitätsbereichen der unterschiedlichen Eisenoxidphasen überein.** Ausnahmen bestehen entlang Phasengrenzlinien, wo sich besondere Oberflächenphasen ausbilden. FeO-Filme konnten nur in sehr dünner Schichtdicke präpariert werden (s. o.). Der Stabilitätsbereich von FeO beginnt erst bei sehr hohen Temperaturen, bei denen die Eisenoxide im Vakuum bereits desorbieren (~ 1300 K). In dem Stabilitätsbereich B' bildet sich eine eisenreichere Zweiphasen-Ordnungsstruktur von Fe₃O₄(111) mit einer FeO(111)-Oberflächenphase.

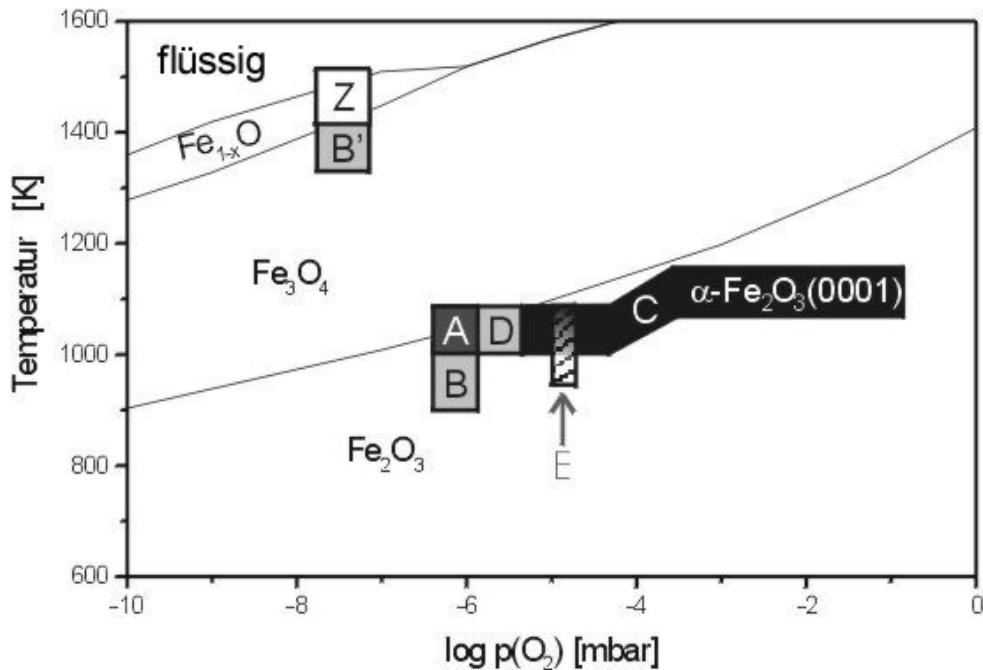


Abb. 6.1.2: Eisenoxid-Phasendiagramm (aus Abb. 2.3.1), in das die experimentell präparierten Eisenoxidfilme mit ihren Präparationsbedingungen eingetragen wurden. A: Defektfreie Fe₃O₄(111)-Filme; B, B': Zweiphasen-Ordnungsstrukturen von Fe₃O₄(111)-Defektstrukturen mit FeO(111); C: α-Fe₂O₃(0001); D: Zweiphasen-Ordnungsstrukturen von FeO(111) mit Fe₃O₄(111) (Oxidation von Fe₃O₄) oder α-Fe₂O₃(0001) (Reduktion von Fe₂O₃). E: $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ -Rekonstruktion von γ -Fe₂O₃(111); Z: Desorption von Eisenoxiden.

Die thermodynamisch stabilen Phasen können in ihrer Oberflächenstruktur in Abhängigkeit der Umgebungsvariablen stark variieren wie die Oberflächenstruktur von α-Fe₂O₃(0001) zeigt [303] (vgl. Kapitel 4.2). Die Oberflächenstruktur, die sich in 1 mbar (sauerstoffterminiert, stark relaxiert) und 10⁻⁵ mbar Sauerstoff (hydroxiliert) bildet, ist stark unterschiedlich, obwohl beide Bedingungen innerhalb des gleichen Stabilitätsbereiches von α-Fe₂O₃(0001) liegen. Je mehr man sich der Phasengrenzlinie zu der stärker reduzierten Phase nähert (10⁻⁵ mbar Sauerstoff), desto mehr Sauerstofffehlstellen bilden sich, die den Ausgangspunkt für die Hydroxilierung bilden. **Durch Veränderung des Umgebungsvariablen lässt sich also die Oberflächenstruktur entscheidend verändern**, diese Ergebnisse sind wichtig für ein Verständnis der Vorgänge, die im Bereich der „Drucklücke“ auftreten. Dies zeigt, dass eine einfache Extrapolation von modellkatalytischen Studien auf realkatalytische Bedingungen nicht ohne weiteres möglich ist.

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

Auch Zirkoniumoxidfilme nehmen in dünnen Schichten eine kubische Struktur an, und nicht die thermodynamisch stabilere tetragonale oder monokline (vgl. Kapitel 5). Wie in Kapitel 4.1 dargelegt wurde, liegt dies daran, dass die kritische Keimgröße für die thermodynamisch stabilste Phase überschritten werden muss. **Bei Oxiden entspricht die kritische Schichtdicke meist einer stöchiometrischen Wiederholungseinheit oder sogar Einheitszelle.** Bei Verbindungen mit einer entsprechend großen Wiederholeinheit können für geringere Schichtdicken metastabile Phasen gebildet werden, deren kritische Keimgröße kleiner ist. Bei FeO(111) ist dies eine Fe-O-Bilage, während Fe₃O₄(111) eine Wiederholeinheit von mindestens 5¼ Fe- und 5 O-Schichten benötigt (vgl. Kapitel 4.1). Die Keimbildungswahrscheinlichkeit der thermodynamisch stabilen Phase steigt mit zunehmender Schichtdicke an. Entsprechend wäre es unter Umständen angemessener, das Wachstum von Oxiden nicht als ein Lage-für-Lage Wachstum, sondern als **ein Wachstum von Einheiten** (z.B. FeO-Bilagen, Fe₃O₄-Wiederholungseinheiten) zu beschreiben, die Kriterien wie chemische Zusammensetzung oder elektrostatische Neutralität (vgl. dazu Kapitel 2.5) erfüllen [111,335].

Die laterale Ausdehnung der kritischen Oxidkeime ist schwieriger zu bestimmen. Bei den selbstorganisiert angeordneten Fe₃O₄-Nanodomänen lassen sich auch Strukturen beobachten, die nur aus einem einzigen Intensitätsmaximum, eingebettet in die FeO-Matrix, bestehen, entsprechend einem Fe-Kation einer terminierenden Eisenschicht in Fe₃O₄. Freie Fe₃O₄-Inseln sind lateral in der Regel deutlich ausgedehnter (vgl. Abb. 4.1.6 und 4.1.9). Für metallische Keime wurden „magische“ laterale Partikelgrößen („*magic clusters in two dimensions*“) von 3, 7 und 10 Atomen vorhergesagt, die besonders stabil sein sollten, da zu bei Entfernung eines Atoms mindestens drei Bindungen gebrochen werden müssen [336]. Die kritische Keimgröße von Oxiden ist vermutlich lateral deutlich größer als eine Oxid-Einheitszelle, da ein aus wenigen Moleküleinheiten bestehender Festkörper aufgrund des hohen Ladung-zu-Radius-Verhältnisses elektrostatisch nicht stabil sein sollte. Zudem sind die Seitenfacetten der Fe₃O₄-Oxidkeime deutlich instabiler als die terminierende (111)- oder eine (110)-Fläche [240]. Kleine Keime wie bei den Fe₃O₄-Nanostrukturen beobachtet, lassen sich nur durch die umgebende FeO-Matrix stabilisieren, die zu einer elektrostatisch stabileren Anordnung führt [136]. Hier wären detaillierte Messungen der ersten Wachstumsstadien mit sehr geringen Oxidmengen hilfreich, um die laterale Ausdehnung der kritischen Keime zu bestimmen.

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

Energiegewinn verursachen und zu einem veränderten Wachstumsmodus führen, z.B. wenn die thermodynamisch stabilste Verbindung eine größere kritische Keimgröße besitzt als ein kinetisch gebildeter ultradünner Film. So ist das Wachstum der Eisenoxide nicht als ein Stranski-Krastanov Wachstum anzusehen, sondern als ein Frank-Van der Merwe Wachstum von FeO(111), das aufgrund einer Phasenumwandlung schichtdickenabhängig nach Überschreiten der kritischen Keimgröße in ein Volmer-Weber Wachstum von Fe₃O₄(111) übergeht. Der hohe Energiegewinn der stark exothermen Oxidation zu Fe₃O₄ stellt genügend Energie für die erforderlichen Diffusionsprozesse zur Verfügung, die die flachen Eisenoxidfilme zu kompakteren Fe₃O₄-Inseln umwandeln.

Ein Spezialfall stellt die Phasenumwandlung zu selbstorganisierten Fe₃O₄(111)-Nanodomänen in 4 ML-dicken FeO(111)-Filmen auf Ru(0001) dar. In diesem Fall ist die kritische Keimgröße für die Phasenumwandlung homogen über ausgedehnte Bereiche erreicht, und die Vorstrukturierung (FeO-Moiré) und elektrostatische Instabilität der FeO(111)-Filme führt zu einer periodischen Keimbildung von Fe₃O₄(111)-Nanodomänen. Es kombinieren sich also ein thermodynamischer und elektrostatischer Energiegewinn. Auch die periodische Anordnung von Verbindungen mit unterschiedlicher Austrittsarbeit ermöglicht nach Vanderbilt [136] einen Energiegewinn.

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

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

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

nicht auf die instabile Situation reagieren, die aus dem partiell ionischen Charakter der Oxidbindungen resultiert. Zusätzlich ist die Wechselwirkung mit dem inerten Ag-Substrat schwach. Die Filme reagieren nur aufgrund ihres kovalenten Bindungsanteils auf die Gitterfehlpassung wie andere kovalente Verbindungen auf einem schlecht wechselwirkenden, fehlangepassten Substrat. Bei polaren FeO(111)-Filmen dominiert die Ionizität und damit der Madelungbeitrag $\gamma_{M,n}$ die Filmstruktur. Generell lässt sich also sagen, dass die Filmstruktur von Oxiden durch das Wechselspiel von ionischen und kovalenten Bindungsanteil bestimmt wird: **Bei polaren Filmen erfordert die Stabilisierung eine Berücksichtigung elektrostatischer Kriterien und die Ionizität bestimmt das Wachstum. Bei unpolaren Filmen spielt die Elektrostatik eine untergeordnete Rolle und Fehlanpassungen und Verspannungen bestimmen das Wachstum.** Bemerkenswert ist, dass sämtliche Eisenoxidfilme polare Filme sind, obwohl derartige Strukturen eigentlich nicht stabil sein sollen. Im Limit ultradünner FeO(111)-Filme lässt sich noch erklären, dass Relaxationen in der Lage sind, die Filme zu stabilisieren, da aufgrund der begrenzten Schichtdicke das Dipolmoment noch nicht sehr stark angestiegen ist. Obwohl Relaxationen alleine nie in der Lage sind, das Dipolmoment vollständig auszugleichen [140], so ist die verbleibende Oberflächenenergie möglicherweise immer noch günstiger als z.B. eine unpolare (001)-Terminierung, die aufgrund der ungünstigen epitaktischen Beziehung (quadratische Symmetrie des wachsenden Films auf einem hexagonalen Substrat) eine hohe Grenzflächenenergie aufweisen müsste. Mit zunehmender Schichtdicke steigt das Dipolmoment der FeO(111)-Filme an. Oberhalb von 3 ML kommt es daher zu einer starken Expansion der Gitterkonstanten, die eine Verringerung der Lagenabstände und damit des Dipolmomentes ermöglicht. Die Phasenumwandlung zu Fe₃O₄(111) oberhalb von einer Schichtdicke von 4 ML reduziert zusätzlich das Dipolmoment der Filme.

Im Fall von dickeren Oxidfilmen lässt sich aber aufgrund des immens angestiegenen Dipolmoments der polaren Filme eine Stabilisierung allein aufgrund von Relaxationen nicht mehr erklären. Für die Stabilisierung von polaren Oxiden wurden eine Reihe von Mechanismen vorgeschlagen, die eine Umverteilung der elektronischen Zustandsdichte oder Veränderungen der Oberflächenstöchiometrie (durch Adsorbate oder Defekte) beinhalten [139,141,143]. Relaxationen oder eine Reduzierung des ionischen Bindungsanteils allein sind nicht in der Lage, polare Oberflächen zu stabilisieren. Bei Filmen ist die Situation aber anders, da zusätzlich auch die Terminierung zum Substrat beachtet werden muss [141]. Wie in den Kapiteln 2.5 und 4.2 ausführlich dargelegt, lässt sich so das endliche Oberflächendipolmoment der Sauerstoffterminierung von α -Fe₂O₃(0001) durch die starken Relaxationen durchaus ausgleichen. Die OH-terminierten α -Fe₂O₃(0001)-Filme, die sich in 10⁻⁵ mbar Sauerstoff bilden, stellen entsprechend Abb. 2.5.2b autokompensierte Filme dar. **Für die**

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

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

Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so bilden sich neuartige Filmstrukturen. Diese können außerordentlich wohlgeordnet sein wie unter Gleichgewichtsbedingungen gewachsene ultradünne FeO(111)-Filme auf Pt(111) oder Ru(0001) zeigen [129,130,334]. In Grenzbereichen der drei genannten Bedingungen erhält man meist „Zweiphasen-Ordnungsstrukturen“ (*biphase ordering*) [55,254], sowie vermehrt Defekte: Im Grenzbereich der Schichtdicke einer Fe₃O₄(111)-Wiederholeinheit auf Ru(0001) wachsen periodisch angeordnete Fe₃O₄(111)-Nanostrukturen in dem ca. 4 ML dicken FeO(111)-Film [33] (vgl. Kapitel 4.1). Entlang der Grenzlinien der thermodynamischen Stabilitätsbereiche bilden sich „Zweiphasen-geordnete“ FeO(111)-Oberflächenschichten auf Fe₃O₄(111)-Filmen [55,254]. α -Fe₂O₃(0001) bildet entsprechend dem von uns aufgestellten Modell in der Nähe der Phasengrenzlinie zu Fe₃O₄(111) (10^{-5} mbar O₂) O-Fehlstellen als Ausgangspunkt für eine Hydroxilierung. Genauso zeigen Fe₃O₄(111)-Filme in der Nähe zur Phasengrenze zur höher oxidierten α -Fe₂O₃-Phase vermehrt Defekte, nämlich Eisenfehlstellen [55]. Es werden also generell umso mehr Defekte gebildet, je näher man sich einer Phasengrenzlinie nähert.

Bei zu niedrigen Temperaturen oder hohen Aufdampfzeiten und kurzen Oxidationszeiten können sich Zwischenstufen der Oxidation wie γ -Fe₂O₃(111) bilden [55]. Auch polykristallines Fe₃O₄(111) lässt sich so präparieren (vgl. Kapitel 4.4). Der Nachteil bei der Präparation derartig kinetisch stabilisierter Strukturen besteht in der relativ geringen Reproduzierbarkeit, da die gebildeten Strukturen stark von der Substratmorphologie, Filmdicke und der Oxidationszeit abhängen und zu langes Oxidieren immer zu der thermodynamisch stabilen Phase führen sollte.

6.1.3 Substrateinfluss bei der Metalloxid-Heteroepitaxie

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

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

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

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

Die unterschiedlichen Grenzflächenenergien von beiden Substraten zeigen sich auch in dem Einfluss von Stufen auf die Keimbildung. Wie in Kapitel 2.4 dargelegt, gilt generell, dass für $\gamma_{in} > \gamma_s + \gamma_f$ Keimbildung bevorzugt auf Terrassen stattfindet und bei $\gamma_{in} < \gamma_s + \gamma_f$ Stufen oder Hohlecken bevorzugt sind [68]. So konnten wir auf Ru(0001) tatsächlich eindeutig einen Einfluss von Stufen auf die Bildung von Fe₃O₄(111)-Inseln beobachten (vgl. Kapitel 4.1), während ein derartiger Einfluss bei einem Pt(111)-Substrat nicht beobachtet werden konnte [240]. Auch auf dem Pt(9 11 11)-Substrat mit einer hohen Stufendichte konnte im Prinzip das gleiche Stranski-Krastanov Wachstum wie auf Pt(111) beobachtet werden (vgl. Kapitel 4.4), d.h. auf Pt-Substraten ist die Grenzflächenenergie kleiner als auf Ru, und somit findet die Keimbildung bevorzugt auf Terrassen statt.

Von großer Bedeutung ist auch die elektronische Natur des Substrates. So ist zu erwarten, dass ein Metallsubstrat aufgrund der relativ „verschmierten“ elektronischen Zustandsdichte an der Oberfläche auf einen wachsenden Film leicht reagieren kann und unter dem Einfluss des Filmes rekonstruiert, um seine Zustandsdichte bestmöglich anpassen zu können, wie dies ja für Pt(100) auch beobachtet wurde [337]. Dies zeigt sich ebenfalls für das Wachstum von FeO(111) auf Pt(9 11 11), wo unter dem Einfluss des Eisenoxidfilms die Terrassenbreite verdreifacht wird (vgl. Kapitel 4.4). Demgegenüber besitzt ein Oxidsubstrat aufgrund des kovalenten Bindungsanteils gerichtete Bindungen, was zu stärkeren Verspannungen und Fehlversetzungsstellen führen kann [101]. Aufgrund des ionischen Bindungsanteils ist aber gleichzeitig die elektrostatische Stabilität der wachsenden Filme zu berücksichtigen (s.o.). Das Oxidsubstrat kann Metall-, Sauerstoff- oder gemischt terminiert sein. Dementsprechend lässt sich je nach Substratterminierung eine für den jeweilig zu wachsenden Oxidfilm günstige Grenzflächenwechselwirkung erreichen. Dies haben wir für das Wachstum von einkristallinen ZrO₂-Filmen ausgenutzt, indem wir ein Ru(0001)-Substrat mit einem sauerstoffterminierten FeO(111)-Film vorbedeckt haben. Autokompensierte Wiederholeinheiten von polarem ZrO₂(111) bestehen aus O-Zr-O-Einheiten und erfordern eine O-Schicht an der Grenzfläche, die durch den FeO(111)-Film bereit gestellt wird. Polare Fe₃O₄(111)- und Fe₂O₃(0001)-Filme bestehen aus Fe_x-O-Fe_x-Wiederholeinheiten, und die entsprechend erforderliche Eisenterminierung an der Grenzfläche zum Substrat wird auf Pt(111) erreicht [273], so dass sogar ein als instabil geltender sauerstoffterminierter α -Fe₂O₃(0001)-Film erhalten werden kann (s. o.). Die Wechselwirkung von Zirkonium mit den meisten Metallen ist sehr stark (Legierungsbildung!), so dass möglicherweise erst die Verwendung eines FeO(111)-Films eine Grenzflächenenergie > 0 ermöglicht.

6.1.4 Zusammenfassung

Eine Reihe von Parametern bestimmen das Wachstum und die Struktur von Metalloxidfilmen. Die Umgebungsvariablen p, T geben die Phasenzusammensetzung vor. Dicke Filme bilden sich entsprechend der Festkörperthermodynamik. Bei dünnen Filmen dominiert der Einfluss der beiden Grenzflächen, und es können sich je nach Umgebungsvariablen unterschiedliche Oberflächenstrukturen und –terminierungen ausbilden. Diese beinhalten eine reiche Vielfalt an möglichen Strukturen, von selbstorganisierten potentiell magnetischen $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Nanodomänen über Fe-, O- und OH-terminierte Oberflächendomänen bis zu ultradünnen $\text{FeO}(111)$ -Gleichgewichtsphasen ohne Festkörperanalogon. Die erforderliche Ionendiffusion zur Bildung der entsprechenden Phasen wird durch erhebliche Energiegewinne der stark exothermen Oxidationsprozesse und durch elektrostatisch günstigere Anordnungen ermöglicht.

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