

Untersuchung der $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ - $c(2\times 2)$ -
Oberfläche und dünner Al_2O_3 -Filme auf
Nickelaluminium mit
Oberflächenröntgenbeugung

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Geowissenschaften
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von Frank Wendler
aus Karlsruhe

München, 14. April 2004

Erstgutachter: Prof. Dr. W. Moritz

Zweitgutachter: Prof. Dr. F. Frey

Tag der mündlichen Prüfung: 30.7.2004

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	5
2 Experimentelle Methoden der Oberflächenanalytik	11
2.1 Abkürzungen und Kurzbeschreibung der Methoden.....	11
2.2 LEED - Beugung niederenergetischer Elektronen.....	15
2.3 AES - Augerelektronenspektroskopie.....	17
2.4 UHV-Kammern für Voruntersuchungen.....	19
3 Theoretische Einführung	21
3.1 Beschreibung der Elementarzelle in zwei Dimensionen.....	21
3.2 Röntgenbeugung an Einkristallen.....	22
3.3 Röntgenbeugung an Kristalloberflächen.....	26
3.3.1 Grundgitter- und Überstrukturstäbe.....	26
3.3.2 Temperaturfaktoren.....	29
3.3.3 Oberflächenrauigkeit.....	30
3.3.4 Streifender Einfall von Röntgenstrahlung.....	31
3.3.5 Meßprinzip und Beugungsanordnung.....	33
3.3.6 Gütefaktoren der Analyse: R-Werte, χ^2 und Goodness of Fit.....	36
4 Stabilität und Strukturprinzipien von Metalloxydoberflächen	39
4.1 Stabilitätskriterien.....	39
4.2 Modelle für die elektronische Struktur bei Übergangsmetalloxiden.....	41
4.3 Rekonstruktion verschiedener Oxidoberflächen.....	43
5 Die Rekonstruktion der Fe₃O₄(001)-Oberfläche	49
5.1 Struktur und Eigenschaften der verschiedenen Eisenoxidphasen.....	49
5.1.1 Phasendiagramm des Systems Fe/O.....	50
5.1.2 Wüstit - Fe _{1-x} O.....	52
5.1.3 Magnetit - Fe ₃ O ₄	52
5.1.4 Nichtstöchiometrischer Magnetit - Fe _{3-δ} O ₄	56
5.1.5 Maghämit - γ -Fe ₂ O ₃	57
5.1.6 Hämatit - α -Fe ₂ O ₃	57

5.2 Ergebnisse früherer Studien an der $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Oberfläche.....	59
5.2.1 Einfluß der Oberflächenpräparation.....	60
5.2.2 Die $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion der $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Oberfläche.....	61
5.2.3 Die Stabilität verschiedener Rekonstruktionsmodelle.....	63
5.2.4 Weitere beobachtete Rekonstruktionen.....	67
5.2.5 Zusammenstellung der experimentellen Hinweise.....	68
5.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ - $c(2\times 2)$: Experimentelle Durchführung.....	77
5.3.1 Präparation und LEED-Untersuchung.....	77
5.3.2 Chemische Zusammensetzung.....	81
5.3.3 SXRD-Messung und Datenreduktion.....	82
5.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ - $c(2\times 2)$: Strukturanalyse.....	87
5.4.1 Strukturrechnungen mit dem gesamten Datensatz.....	90
5.4.2 Strukturrechnungen mit den Überstrukturdaten.....	103
5.4.3 Diskussion der Ergebnisse.....	105
5.5 $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ - $c(2\times 2)$: Zusammenfassung der Ergebnisse.....	108
6 Oxid-Dünnsfilme auf Nickelaluminium.....	109
6.1 Die Phasen des Systems Nickel/Aluminium.....	110
6.2 Reine NiAl-Oberflächen.....	112
6.2.1 Ordnung und Segregation.....	112
6.2.2 Elektronische Eigenschaften.....	113
6.2.3 Oberflächenpräparation.....	113
6.2.4 Die Struktur von NiAl-Oberflächen.....	114
6.3 Die Oxidation von NiAl-Oberflächen.....	118
6.3.1 Die verschiedenen Aluminiumoxidphasen.....	118
6.3.2 Allgemeine Oxidationsprinzipien bei Metalloberflächen.....	121
6.3.3 Oxidationsverhalten von Nickelaluminium.....	122
6.3.4 Al_2O_3 / NiAl(110).....	123
6.3.5 Oxidstruktur bei anderen NiAl-Orientierungen.....	130
6.4 Al_2O_3 / NiAl(110) – Experimentelle Durchführung.....	132
6.4.1 Voruntersuchungen an NiAl(110).....	132
6.4.1.1 Präparation der reinen NiAl(110)-Oberfläche.....	133
6.4.1.2 Präparation des Al_2O_3 -Oxidfilms auf NiAl(110).....	136
6.4.1.3 AES-Untersuchungen und chemische Zusammensetzung...	145

6.4.1.4 Zusammensetzung der NiAl#1-Probe.....	150
6.4.2 Röntgenoberflächenbeugung an Al ₂ O ₃ /NiAl(110).....	152
6.4.2.1 SXRD-Messung der reinen NiAl(110)-Oberfläche.....	152
6.4.2.2 SXRD-Messung der oxidierten NiAl(110)-Oberfläche.....	158
6.4.3 Al ₂ O ₃ /NiAl(110):Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse.....	175
6.5 Ergebnisse früherer Studien von Ni ₃ Al-Oberflächen.....	177
6.5.1 Die Struktur reiner Ni ₃ Al-Oberflächen.....	177
6.5.2 Die Struktur oxidierter Ni ₃ Al-Oberflächen.....	179
6.5.2.1 Al ₂ O ₃ / Ni ₃ Al(111).....	179
6.5.2.2 Oxidation bei anderen Ni ₃ Al-Orientierungen.....	184
6.5.2.3 Generelle Ergebnisse für das System Al ₂ O ₃ /Ni _x Al	185
6.6 Al ₂ O ₃ / Ni ₃ Al(111) – Experimentelle Durchführung.....	186
6.6.1 SPA-LEED- und AES-Untersuchung von Al ₂ O ₃ /Ni ₃ Al(111).....	186
6.6.1.1 Präparation der reinen Ni ₃ Al(111)-Oberfläche.....	186
6.6.1.2 Präparation des Al ₂ O ₃ -Oxidfilms auf Ni ₃ Al(111).....	188
6.6.1.3 AES-Untersuchungen.....	196
6.6.2 Röntgenoberflächenbeugung an Al ₂ O ₃ /Ni ₃ Al(111).....	198
6.6.3 Al ₂ O ₃ /Ni ₃ Al(111): Zusammenfassung der Ergebnisse.....	201
7 Zusammenfassung.....	203
Anhang.....	205
Literaturverzeichnis.....	209

1. Einleitung

Die Strukturuntersuchungen an Oberflächen und die Oberflächenkristallographie generell haben die geometrische Anordnung der Atome an Kristalloberflächen zum Thema. Dabei ist die Oberfläche als eine Schicht endlicher Dicke aufzufassen, die die Phasengrenze zwischen dem Volumen des streng periodisch aufgebauten Festkörpers und dem Vakuum kennzeichnet. Innerhalb dieser Schicht, die eine oder mehrere Atomlagen umfassen kann, können erhebliche Abweichungen von der Volumenstruktur und Änderungen in der Symmetrie auftreten, mit weitreichendem Einfluß auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Oberflächen. Beispielsweise entstehen durch das Aufbrechen chemischer Bindungen und die Änderung der Koordinationsgeometrien der Oberflächenatome aktive Zentren (*'surface states'*). Diese können nach Adsorption von Fremdatomen aus der Gasphase aufgrund der Senkung der Aktivierungsbarrieren bestimmte Reaktionen beschleunigen, was in der heterogenen Katalyse auch technische Bedeutung besitzt. Andererseits benötigt auch die Oberflächenphysik die Kenntnis der atomaren Geometrie zur Bestimmung beispielsweise des optischen, elektrischen, magnetischen und tribologischen Verhaltens derart definierter Einkristalloberflächen. Dies liefert die Grundlage für eine Vielzahl an technischen Anwendungen, etwa im Bereich dünner Metallfilme, sub- μm -Halbleiterbauelemente und chemischer Sensoren, die Oberflächen- bzw. Korngrenzeneffekte ausnützen. Bei mikroskopischen Prozessen wie dem Schichtwachstum oder der Adsorption von Molekülen oder Atomen an Oberflächen spielt die atomare Struktur für nahezu alle relevanten Größen wie Bindungsenergien, elektronischen Zuständen oder Austrittsarbeiten eine entscheidende Rolle. Nicht zuletzt stellt die experimentell mit möglichst hoher Genauigkeit bestimmte Struktur auch einen Prüfstein dar, an der die Genauigkeit der theoretischen *ab-initio*-Verfahren wie etwa DFT (Dichtefunktional-Theorie) für atomare Strukturen gemessen werden müssen.

Im Rahmen der vorgestellten Arbeit werden die Oberflächen von Magnetit-Einkristallen und von Aluminiumoxid-Dünnschichten auf oxidierten Nickelaluminium-Legierungskristallen untersucht. Beide Oxidmaterialien stehen in großem wissenschaftlichen und technischen Interesse, für die eine sorgfältige Röntgenstrukturanalyse der Oberfläche besonders gewinnbringend erscheint.

Magnetit (Fe_3O_4) gehört zur Gruppe der Eisenoxid-Minerale, die in der chemischen Industrie als Katalysatoren für eine Vielzahl von Synthesereaktionen genutzt werden. Deren Oberflächen stellen aktive Zentren für eine Reihe von technisch wichtigen Oxidations-, Dehydrierungs- und Säure-Base-Reaktionen bereit, z.B. für die:

- Ammoniak-Synthese (Fischer-Tropsch-Verfahren)
- Dehydrierung von Äthylbenzol zu Styrol (Ausgangsstoff für Polystyrol)
- Dehydrierung von Buten zu Butadien

Aufgrund der katalytischen Eigenschaften, die sich auch in physikalischen Oberflächenparametern wie etwa der Leitfähigkeit widerspiegeln, werden Eisenoxide auf ihre Verwendbarkeit als chemische Sensoren untersucht. Darüber hinaus sind Eisenoxide photochemisch aktiv, wenn sie mit sichtbarem Licht bestrahlt werden. Die für eine solartechnische Nutzbarkeit wichtige photoinduzierte Wasserelektrolyse zur Wasserstoff- und Sauerstoffproduktion konnte an der Oberfläche von Eisenoxiden (wie auch bei Wolfram- und Titandioxid) beobachtet werden [Tur84].

Auch die über Grenzflächenprozesse ablaufende Korrosion von Eisen durch Bildung verschiedener Eisenoxid- und Hydroxidphasen ist von technischem Interesse.

In Umwelt- und Geowissenschaften sind die Oberflächen der häufig in der Erdkruste auftretenden Eisenoxide Magnetit und Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) durch ihren Einfluß auf Reaktionen in Kontakt mit Wasser, vor allem mit einfachen organischen Molekülen und Schwermetallen, von Bedeutung. Magnetit z.B. ist wegen seiner Redox-Aktivität ein wichtiger Katalysator bei natürlichen Regenerationsprozessen, so etwa der Reduktion von hochgiftigem Cr(VI) zu harmloserem Cr(III), welcher die Toxizität und Mobilität der Chromionen in wässrigen Lösungen erheblich reduziert [Ken00].

Unter für mineralisches Kristallwachstum vergleichsweise moderaten Umgebungsbedingungen sind viele Organismen in der Lage, in ihren Zellen Magnetitkristalle zu synthetisieren. Dazu sind neben einigen Bakterienarten auch höher entwickelte Lebewesen wie der Mensch in der Lage, in dessen Gehirn sich etwa 50 nm große Kristalle in der relativ hohen Dichte von 5 Mio. Kristallen pro Gramm finden, in der Gehirnmembran sogar 100 Mio. pro Gramm [Kob96]¹. Hinsichtlich des Kristallwachstums sind hier die Biomineralisationsprozesse von großem Interesse, mit denen die Zelle eine derartige Syntheseleistung vollbringt.

Seiner Eigenschaft als Ferrimagnet mit permanenter Magnetisierung verdankt Magnetit (und die strukturell verwandten Spinell-Ferrite) eine Vielzahl von technischen Anwendungen etwa als Kerne für Permanentmagnete und Hochfrequenzspulen. Bei diesen Oxidmaterialien läßt sich durch Kontrolle der Zusammensetzung (Stöchiometrie) gezielt die magnetische Anisotropie und der spezifische Widerstand hinsichtlich der geforderten Eigenschaften einstellen.

Mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) können heute dünne Magnetitschichten einkristallin hergestellt werden, was unter anderem den Aufbau von Mikrowellenresonatoren bei planaren integrierten Schaltkreisen ermöglicht. Magnetitschichten zeigen wegen des vollständig spinpolarisierten Leitungsprozesses darüberhinaus weitere interessante Anwendungsmöglichkeiten: Ein Beispiel für aktuelle Entwicklungen im Bereich oxidischer Dünnschicht-Bauelemente mit großem Potential als HD-Magnetspeicher sind sog. *'spin valves'* (Spin-Ventile): im einfachsten Fall bestehen diese aus zwei ferromagnetischen Dünnschichten, die durch eine dünne *Spacer*-Schicht

¹ Während hier die Funktion noch nicht bekannt ist, konnte dies bei Zugvögeln aufgeklärt werden: Das Navigationsorgan im Kopf dieser Tiere umfasst einen Kompaß-Sinn für die Richtungsdetektion und einer durch Erfahrung gewonnenen *'Navigationskarte'*, die auf magnetisch orientierten Fe_3O_4 -Kristalliten basiert und z.B. durch äußere Magnetpulse umorientiert werden kann [Mun97].

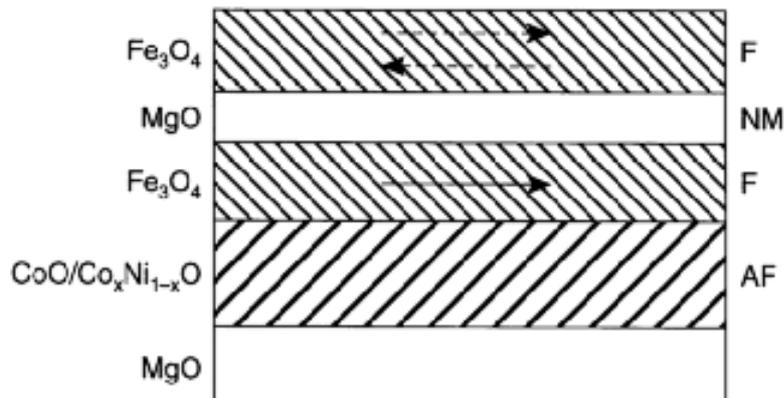


Abb. 1.1: Schema einer 'spin valve'-Heterostruktur (nach van der Zaag et al., [Zaa00]) bestehend aus zwei ferrimagnetischen Fe_3O_4 Schichten (F), getrennt durch eine unmagnetische MgO -Tunnelbarriere (NM). Durch Änderung der Magnetisierungsrichtung (Pfeile) kann der Tunnelwiderstand geschaltet werden.

aus einem nichtmagnetischen Material getrennt sind. Ohne äußeres Magnetfeld koppeln die beiden ferromagnetischen Schichten antiparallel, unter dem Einfluß eines kleinen Magnetfelds parallel. Ist die Spindiffusionslänge der Leitungselektronen in der *Spacer*-Schicht größer als dessen Dicke, besitzt die Heterostruktur in ferromagnetischer Kopplung einen erheblich geringeren Widerstand als in antiferromagnetischer, was aus dem kleineren Streuquerschnitt für Elektronen mit parallel zur Magnetisierung ausgerichtetem Spin folgt. Der Tunnelwiderstand läßt sich demnach zwischen zwei verschiedenen Werten dauerhaft umschalten, was z.B. konventionell mit Schreibköpfen von Magnetspeichermedien bewerkstelligt werden kann. In Abb. 1.1 ist die Schemazeichnung einer konkreten Struktur für dieses Bauelement wiedergegeben, die aus zwei etwa 200 - 3000 Å dicken Fe_3O_4 -Schichten besteht, getrennt durch eine mindestens 12 Å dicke, unmagnetische MgO -Barriere (die darunterliegende Co-Ni-Oxid-Schicht dient zum Abbau von Gitterspannungen, entnommen aus [Zaa00]). Die Funktionalität hängt in entscheidendem Maße von der magnetischen (und damit von der atomaren) Struktur des $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)/\text{MgO}(001)$ -Interfaces ab, was sich mit Röntgen- und Elektronenbeugungsmethoden gut untersuchen läßt [Jam98].

Der zweite Teil der hier vorgestellten Arbeit behandelt die Oxidation der Nickelaluminium-Superlegierungen NiAl und Ni_3Al unter Ultrahochvakuumbedingungen. Dabei entstehen wenige Atomlagen dicke, hochgradig geordnete Aluminiumoxidfilme. Die Nickelaluminiumlegierungen selbst sind technologisch bedeutend aufgrund ihrer Beständigkeit gegenüber Oxidation selbst bei hohen Temperaturen und der geringen Wärmeleitfähigkeit. Typische Anwendungen finden sich in der Luft- und Raumfahrt z.B. als Hochtemperaturbeschichtungen oder als Turbinenflügel, ein Grund für die intensive Untersuchung der Oxidationseigenschaften dieser Legierungen. Aktuelle Entwicklungen sehen für strukturell tragende, thermisch belastete Teile die Ein-

bettung von dünnen Aluminiumoxid-Fasern in eine intermetallische NiAl-Matrix vor, da dieses Kompositmaterial durch die Vermeidung der spröden Oxid/Legierungs-Grenzschicht geringeres Korrosionsverhalten zeigt [Sil95]. Daneben sind metallische NiAl-Oberflächen auch in der heterogenen Katalyse einsetzbar, etwa bei der thermischen Zersetzung größerer organischer Moleküle zur Produktion von Methan [Jos75]. Als magnetische Legierung mit einer hohen Koerzitivität ist die Verwendung als Trägerschicht von Chrom-basierten Speichermedien interessant (z.B. CoCr/NiAl [Zha99]).

Die durch Oxidation der NiAl-Oberflächen im UHV sich bildende, wenige Atomlagen starke Aluminiumoxidschicht ist dabei immer von besonderem Interesse. Aus wissenschaftlicher Sicht steht deren exakte Struktur (und die Vergleichbarkeit mit den Volumenphasen des Al_2O_3) und die Struktur des Oxid/Metall-Interfaces im Vordergrund. Viele Fragen über den Mechanismus und den Grund für die Selbstlimitierung des Oxidationsprozesses könnten beantwortet werden. Aus technischer Sicht wiederum versucht man vor allem die katalytischen Prozesse zu verstehen, die an der Oberfläche von Al_2O_3 (das neben SiO_2 wichtigste Oxid in der chemischen Industrie) ablaufen. Diese Eigenschaften verdankt es der Anwesenheit von Lewis-sauren Adsorptionsplätzen und der Fähigkeit zu Sauerstoffaustausch mit den Reaktanden. Weiterhin ist Aluminiumoxid als Trägersubstrat für viele Dünnschichtanwendungen von Bedeutung, etwa für Hochtemperatur-Supraleiter, für das Wachstum von GaN-Schichten für blaue Leuchtdioden und als optische Beschichtung mit hohem Brechungsindex.

Die Oxidation von Nickelaluminium und einiger weiterer, kristallin geordneter Aluminiumlegierungen stellt eine der wenigen Möglichkeiten dar, hochgeordnete, dünne Al_2O_3 -Filme zu produzieren, da auf Aluminium-Einkristallen wegen ihrer niedrigen Schmelztemperatur durch Oxidation und Tempern nur amorphe oder polykristalline Oxide entstehen können. Mit den Dünnschichten sind aufschlußreiche elektronenspektroskopische Untersuchungsmethoden wie die Beugung langsamer Elektronen (LEED), Augerelektronenspektroskopie (AES) oder die Energieverlustspektroskopie mit Elektronen (EELS) an Al_2O_3 -Oberflächen möglich. Der ultradünne Oxidfilm erlaubt das Abfließen der Elektronen ohne die Aufladungseffekte, die beim isolierenden Aluminiumoxid-Einkristall auftreten. Eingesetzt als Trägersubstanz für fein auf der Oberfläche dispergierte Edelmetalle wie Rhodium, Palladium und Platin ist das System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_x\text{Al}$ einer der am häufigsten untersuchten Modellkatalysatoren.

Seitdem vor etwa 40 Jahren mit dem Aufkommen der Ultrahochvakuumtechnik die notwendigen Randbedingungen für die Untersuchung kontaminationsfreier Festkörperoberflächen vorhanden waren, wurden eine Vielzahl physikalischer Untersuchungsmethoden eingeführt. Unter den veröffentlichten Arbeiten dominieren spektroskopische Verfahren wie etwa die Photoelektronenspektroskopie, die die elektronische Struktur der Oberflächen entschlüsseln helfen. Eng damit verbunden ist jedoch deren Geometrie. Will man die Struktur einer (einkristallinen) Festkörperoberfläche bestimmen, muß man experimentell eine besonders oberflächensensitive Methode wählen, da die Anzahl der an der Oberfläche sitzenden Atome verglichen

mit der Anzahl der Atome im Volumen verschwindend gering ist. Seit den Anfängen der Oberflächenstrukturanalyse haben sich daher stark mit den Oberflächenatomen wechselwirkende Partikel wie niederenergetische Elektronen (etwa bei LEED, *low energy electron diffraction*) oder Ionen bzw. neutrale Atome durchgesetzt, welche eine geringe Eindringtiefe von nur wenigen Atomlagen besitzen. Der Nachteil dieser Verfahren ist durch die Notwendigkeit gegeben, Mehrfachstreuung in der Analyse zu berücksichtigen, was mit erheblichem Rechenaufwand verbunden ist. Auch dürfen die verwendeten Startmodelle von den tatsächlichen Strukturen aufgrund der kleinen Konvergenzradien nur sehr wenig abweichen, eine erhebliche Beschränkung in der Zahl der möglichen zu testenden Strukturen. Daneben haben die verwendeten geladenen Partikel oft einen erosiven Einfluß auf empfindliche oder schwach gebundene Oberflächenebenen. So kann bei Oxiden die Stoßdesorption von Sauerstoff unter Beschuß von Elektronen auftreten.

Bei der Untersuchung dünner Oxidfilme, durch die elektronische Aufladungseffekte vermieden werden, hat in den letzten Jahren die Rastertunnelmikroskopie einen wesentlichen Anteil an den veröffentlichten Arbeiten über Oxide erzielt. Trotz vieler wertvoller Informationen über Morphologie und Periodizität von Oxidoberflächen ist eine Interpretation der gewonnenen Tunnelbilder oft mehrdeutig, außerdem bleiben tiefere Atomlagen meist unsichtbar.

Eine Methode, die viele der oben genannten Nachteile umgeht und gleichzeitig die Behandlung größerer Elementarzellen mit einer größeren Anzahl freier struktureller Parameter erlaubt, ist die Oberflächenröntgenbeugung (SXR, *surface X-ray diffraction*). Aufgrund der geringen Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie ist es für die Analyse ausreichend, in der kinematischen Näherung eine Einfachstreuung der Röntgenphotonen anzunehmen. Daraus folgen entsprechend geringere Rechenzeiten bei der Verfeinerung, weshalb erheblich mehr Strukturmodelle getestet werden können. Ein weiterer Vorteil besteht in der Möglichkeit, mit praktisch derselben Meß- und Analysetechnik auch tiefer liegende Interface-Strukturen zu untersuchen, die anderen Techniken prinzipiell verborgen bleiben.

Da eine typische Festkörperoberfläche etwa 10^{15} Atome/cm² besitzt, sind in den hier durchgeführten Röntgenexperimenten bei ca. 0.1 cm² beleuchteter Kristallfläche nur ca. 10^{14} Atome an der Beugung beteiligt. Die Messung muß daher unter streifendem Einfall erfolgen und der Strahl senkrecht zur Oberfläche besonders gut kollimiert sein, da nur Bruchteile eines Millimeters im Strahldurchmesser genutzt werden können. Die Messungen in dieser Arbeit wurden daher ausschließlich an Synchrotronstrahlungsquellen durchgeführt, die die benötigte hohe Intensität und niedrige Strahldivergenz aufweisen. Dies ist gerade bei Oxiden von Bedeutung, da der Sauerstoff, der das dichtgepackte Subgitter aufbaut, einen vergleichsweise kleinen Streuquerschnitt für Röntgenstrahlung besitzt. Durch die erweiterten instrumentellen Möglichkeiten konnten verschiedene Arbeitsgruppen in letzter Zeit mit SXR die Strukturen vieler Oberflächen und Interfaces vor allem strukturell einfacher Oxide wie MgO mit bisher unbekannter Genauigkeit lösen [Ren98].

Die vorliegende Arbeit besitzt folgenden Aufbau: Nach einer kurzen Übersicht über die experimentellen Methoden der Oberflächenanalytik in Kapitel 2 (die zum Teil im Rahmen der Literaturergebnisse zitiert sowie auch bei den Messungen zur Anwendung kamen) folgt in Kapitel 3 eine Einführung in die Oberflächenröntgenbeugung. Ausgehend von der bekannten Beugung an Einkristallen werden die Besonderheiten bei der Beugung an Oberflächen skizziert, Meßprinzipien und Grundlagen für die folgende Strukturanalyse erklärt. Um eine Einordnung der hier untersuchten Systeme zu erleichtern, zählt Kapitel 4 allgemeine Stabilitäts- und Strukturprinzipien bei Metalloxidoberflächen auf mit einem knappen Überblick über relevante, aktuell behandelte Oxidstrukturen.

Das in der Arbeit untersuchte System $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)\text{-c}(2\times 2)$ wird in Kapitel 5 behandelt. Nach einer Beschreibung der atomaren Struktur der zahlreichen auftretenden Volumen-Eisenoxidphasen (Kap. 5.1) folgt dann eine Zusammenfassung der bisher veröffentlichten Ergebnisse zur rekonstruierten (001)-Oberfläche des Magnetits. Diese liefern den Ansatzpunkt für die im Rahmen der Strukturanalyse getesteten atomaren Modelle (Kap. 5.3), nachdem zuvor im experimentellen Teil Präparation, Voruntersuchungen und die Röntgenmessungen beschrieben wurde (Kap. 5.2).

Kapitel 6 enthält alle Ergebnisse der Untersuchungen der dünnen Oxidfilme auf den Nickelaluminiumlegierungen $\text{NiAl}(110)$ und $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$. Nach der Beschreibung des Ni/Al-Phasendiagramms (Kap. 6.1) folgt im weiteren eine Zusammenstellung der aus der Literatur bekannten strukturellen Eigenschaften der reinen Legierungsoberflächen von NiAl (Kap. 6.2) und Untersuchungen zu deren Oxidation (Kap. 6.3). Kapitel 6.4 beinhaltet die experimentellen Ergebnisse und Auswertungen aus den hier durchgeführten LEED- und Röntgenmessungen für das System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$, wobei auch eine Strukturanalyse der reinen NiAl(110)-Fläche vorgestellt wird. Entsprechend folgt eine Literaturübersicht über reine und oxidierte Ni_3Al -Oberflächen in Kap. 6.5, während Kap. 6.6 die Messungen und Analysen für das System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ enthält. Eine Zusammenfassung aller Ergebnisse folgt schließlich in Kapitel 7.

2. Experimentelle Methoden der Oberflächenanalytik

In den meisten Fällen werden Teilchen (Elektronen, Ionen, Atome, Neutronen) oder elektromagnetische Strahlung (Röntgen-, UV-Strahlung) als Sonde benutzt, um die interessierende oberflächenphysikalische Eigenschaft zu charakterisieren. Die Teilchen selbst bzw. ihre Sekundärprodukte werden dann detektiert. Hier soll ein kurzer Überblick über die verwendeten bzw. in den Literaturübersichten zitierten oberflächenanalytischen Methoden gegeben werden, um die in späteren Kapiteln häufig verwendeten Abkürzungen zu erklären und die Einschätzung der Ergebnisse zu erleichtern. Eine ausführlichere Beschreibung ist in grundlegenden Lehrbüchern wie etwa bei Henzler und Göpel [Hen94] zu finden. Für die speziell in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Grundlagen folgt dann eine genauere Beschreibung in den Abschnitten 2.2 - 2.4, während die Prinzipien der Oberflächenröntgenbeugung (SXR) in Kap. 3.3 erklärt werden.

2.1 Abkürzungen und Kurzbeschreibung der Methoden

AES	<i>Auger Electron Spectroscopy</i>	siehe Kap. 2.3
AFM	<i>Atomic Force Microscope</i> (Rasterkraftmikroskop)	siehe SPM
DFT	<i>Density Functional Theory</i>	
EPMA	<i>Electron Probe Micro Analysis</i> (Mikrosonde)	
	Durch einen Elektronenstrahl mit Energien im Bereich von 10-20 keV werden Probenatome im Bereich des Strahls zur Emission ihrer charakteristischen Röntgenspektren angeregt. Da die Strahlung in einer Tiefe von bis zu 2 μm entsteht, ist diese Methode nicht oberflächensensitiv. Durch den Vergleich der elementspezifischen Spektren mit Standards definierter Zusammensetzung kann daraus die Stöchiometrie des Materials an beliebigen Punkten der Probe bestimmt werden. Außerdem kann eine Analyse des gesamten Fluoreszenzspektrums die in der Probe vorhandenen Elemente identifizieren.	
EXAFS	<i>Extended X-Ray Absorption Fine Structure</i>	
(HR)EELS	<i>(High Resolution) Electron Energy Loss Spectroscopy</i>	
	Bei EELS wird auf die Probe ein monoenergetischen Elektronenstrahl gerichtet und das Energieverlustspektrum der Elektronen aufgezeichnet. Um oberflächensensitiv zu messen, erfolgt Einstrahlung und Detektion unter einem niedrigen Winkel. Das Spektrum enthält neben dem elastischen Peak eine Vielzahl an charakteristischen Verlustlinien bei niedrigeren Energien, die etwa durch Anregung von Plasmonen und	

Phononen zustandekommen. Im Falle von HREELS ist es durch die höhere Auflösung (z.B. 30 meV) möglich, verschiedene Schwingungsmodi von Ionen oder adsorbierten Molekülen zu detektieren und damit strukturelle Hinweise zu erhalten.

- LEED** *Low Energy Electron Diffraction* siehe Kap. 2.2
- LEEM** *Low Energy Electron Microscope*
- LEIS** *Low Energy Ion Scattering* bzw.
MEIS *Medium Energy Ion Scattering*
Beschuß der Oberfläche mit niederenergetischen (LEIS, 1-10 keV) bzw. höherenergetischen Ionen (MEIS, 20-200 keV) bei energie- und winkelabhängiger Analyse der gestreuten Ionen. Wählt man die Einstrahlung entlang einer bekannten kristallographischen Richtung, so lassen sich tiefer liegende Atomlagen vollständig durch Abschattung abschirmen. Durch Variation des Detektionswinkels kann die geometrische Struktur der obersten ein bis drei Atomlagen nach einer entsprechenden Streurechnung bestimmt werden. Gleichzeitig kann man auch die Masse der Stoßpartner, also den Typ der Kristallatome, bestimmen.
- MBE** *Molecular Beam Epitaxy*
Bei der Molekularstrahlepitaxie werden auf der Substratoberfläche geordnete Atomlagen der selben oder einer anderen Struktur aufgedampft. Dies geschieht z.B. über die Verdampfung des Materials aus einer geheizten Quelle. Beim Wachstum von Oxiden befindet sich meist zusätzlich eine Sauerstoffatmosphäre oder ein Sauerstoffplasma in der Vakuumkammer. Oft ist es aber auch möglich, den epitaktisch abgedampften Metallfilm nachträglich zu oxidieren, um geordnete Oxidschichten zu erzeugen.
- PAX** *Photo electron spectroscopy of adsorbed Xenon* siehe UPS
- RHEED** *Reflection High Energy Electron Diffraction*
Ein hochenergetischer Elektronenstrahl (3-100 keV) trifft unter Glanzwinkel auf die Oberfläche und wird von den obersten Atomschichten gebeugt. Auf einem der Elektronenkanone gegenüberliegenden Leuchtschirm ist dann ein System von Streifen sichtbar, deren Abstand mit der Dimension der Einheitszelle zusammenhängt. Aufgrund der günstigen Beugungsgeometrie wird RHEED insbesondere bei MBE-Experimenten verwendet, z.B. um Anzahl der aufgedampften Atomschichten und den Wachstumsmodus zu bestimmen.

- SPALEED** *Spot Profile Analysis LEED* siehe Kap. 2.2
- SPM** *Scanning Probe Microscopy* (Rastersondenmikroskopie)
Mittels piezomechanischen Antriebs wird bei dieser Methode eine Nadel mit idealerweise atomar feiner Spitze in den drei Raumkoordinaten über die Probenoberfläche gerastert und so das Höhenprofil aufgezeichnet. Es gibt zwei wesentliche Methoden der Rastersondenmikroskopie mit atomarer Auflösung:
- AFM** *Atomic Force Microscope* (Rasterkraftmikroskop)
Die Spitze der Nadel erfährt hierbei die Van-der-Waals-Kraft durch Annäherung an die Oberfläche, die entweder abstoßend (bei geringem Abstand, ca. 1nN) oder anziehend (bei großem Abstand) wirkt. Die auf einem meist schwingenden Kantilever (*non-contact mode*) sitzende Nadel wird über die Festkörperoberfläche geführt, wobei dieser Oszillator durch Wechselwirkung der Nadel mit den Oberflächenschichten gedämpft wird. Das Höhenprofil kann dann abgetastet werden, wenn Dämpfung oder Frequenzverschiebung des oszillierenden Systems als Regelparameter gemessen und durch Höhenregelung der Nadel über der Probe konstant gehalten wird.
- STM** *Surface Tunneling Microscope* (Rastertunnelmikroskop)
Ist die Probe leitfähig, kann bei Anlegen einer Spannung zwischen der Nadel und der Probe der Tunnelstrom der Elektronen als Meßgröße für den Nadel/Oberflächen-Abstand dienen. Im '*constant current mode*' wird dieser konstant gehalten, indem die Nadel der Oberflächenkontur nachgeführt wird, im '*constant height mode*' ist die Höhe der Nadel über der Probe fest und der Tunnelstrom wird beim Abrastern ortsabhängig gemessen. Da die Elektronen, abhängig vom Vorzeichen der Spannung Nadel-Probe (sog. Bias) in unbesetzte bzw. aus besetzten elektronischen Zuständen der Oberfläche tunneln, ergibt sich als Bild eigentlich die lokale Topologie der Zustandsdichte am Fermi-Niveau. Obwohl es also nicht möglich ist, in einem STM-Bild Elementsorten zu identifizieren, können doch wichtige strukturelle Details wie Domänenart und -Größe, Terrassenhöhen und die Dimension der Elementarzelle bestimmt werden.
- SXRD** *Surface X-Ray Diffraction* (Oberfl.röntgenbeugung) siehe Kap. 3.3
- TEM** *Transmission Electron Microscopy*
- UHV** *Ultra-High Vacuum* (Ultrahochvakuum)

UPS
XPS
(PAX)

Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy bzw.

X-Ray Photoelectron Spectroscopy

Diese Methoden basieren auf dem photoelektrischen Effekt, d.h. einer Emission von Photoelektronen aus dem Probenmaterial bei Absorption von Lichtquanten. Durch die geringe Reichweite der Elektronen im Festkörper werden nur Elektronen oberflächennaher Atomlagen nachgewiesen. Bei XPS nutzt man Röntgenstrahlung ($E = 0.2-5 \text{ keV}$), mit der Kern-Niveaus angeregt werden und bei UPS Ultraviolett-Licht (z.B. He-Lampe: 21.2 eV, 40.8 eV) für den Nachweis von Valenzelektronen. Das Spektrum der im Analysator aufgefangenen Photoelektronen zeigt eine Serie von Peaks mit elementspezifischen Bindungsenergien, wobei durch Peak-Integration auch die Oberflächenzusammensetzung bestimmbar ist. Auch die Peakform und -Energie sind vom Bindungszustand des Atoms abhängig. So führt bei XPS der Valenzzustand bzw. die lokale chemische oder physikalische Umgebung eines Atoms zu Verschiebungen der Bindungsenergie (*chemical shifts*). Werden die Elektronen winkelabhängig detektiert, können auch Bandstrukturen vermessen werden (**ARUPS**). Bei der **PAX-** (*photo electron spectroscopy of adsorbed Xenon*) Methode, vor allem bei Metalloberflächen eingesetzt, werden die Photoelektronenspektren des bei niedrigen Temperaturen adsorbierten Xenons untersucht. Die Bindungsenergie der Xe($5p_{1/2}$)-Zustände besitzen eine sehr geringe substratspezifische Verschiebung, weshalb diese Methode ideal für die Bestimmung von Austrittsarbeiten und Bedeckungen ist.

XPD

X-Ray Photoelectron Diffraction

Durch Absorption von Röntgenstrahlung höherer Energie werden im Oberflächenbereich Photoelektronen der inneren Atomorbitale erzeugt. Diese werden von benachbarten Atomen in definierte Raumrichtungen gebeugt. Detektiert man die Elektronen bei einer speziellen Peak-Energie in Abhängigkeit von Azimutal- und Polarwinkel, so lässt sich aus der Intensitätsverteilung die Struktur durch Anpassung der Daten rückrechnen. Da die charakteristischen Peak-Energien elementspezifisch sind, kann durch deren gezielte Auswahl die jeweilige strukturelle Nachbarschaft des jeweiligen emittierenden Atoms untersucht werden.

2.2 LEED – Beugung niederenergetischer Elektronen

Elektronen mit Energien im Bereich von 20 bis 500 eV besitzen eine De-Broglie-Wellenlänge $\lambda = h/p$ im Bereich atomarer Abstände und dringen wegen ihrer starken Wechselwirkung mit Materie nur etwa 5 - 10 Å in den Festkörper ein. Sie sind damit eine ideale Oberflächensonde und werden in der LEED (*low energy electron diffraction*) -Technik häufig für strukturelle Oberflächenuntersuchungen eingesetzt. Mit einer Elektronenkanone wird dabei ein monochromatischer Elektronenstrahl erzeugt und meist senkrecht auf die Kristalloberfläche gelenkt (Abb. 2.1). Die von den oberen Atomlagen rückgestreuten Elektronen treffen auf eine Serie von engmaschigen Potentialgittern, die den inelastisch gestreuten Anteil herausfiltern und die elastisch gebeugten Elektronen auf einen sphärischen Fluoreszenzschirm beschleunigen. Befindet sich die Probe im Zentrum des Leuchtschirms, so wird die Anordnung der Beugungsreflexe durch den Schnitt der Ewald-Kugel mit den reziproken Gitterstäben der Oberfläche bestimmt. Aus dem Beugungsbild läßt sich neben der Oberflächensymmetrie die Dimension und der geometrische Zusammenhang zwischen rekonstruierter und unrekonstruierter Oberflächenzelle bzw. zwischen Adsorbat- und Substratzelle einfach bestimmen. Wird daneben die Intensität der Beugungsreflexe als Funktion der Energie der einfallenden Elektronen in Form von sog. I/V-Kurven aufgezeichnet (eventuell auch bei schrägem Einfall zur Messung des reflektierten Strahls), ist durch Vergleich mit theoretisch berechneten Kurven eine exakte Bestimmung der Atompositionen möglich. Diese Methode wird in der vorliegenden Arbeit allerdings nicht genutzt.

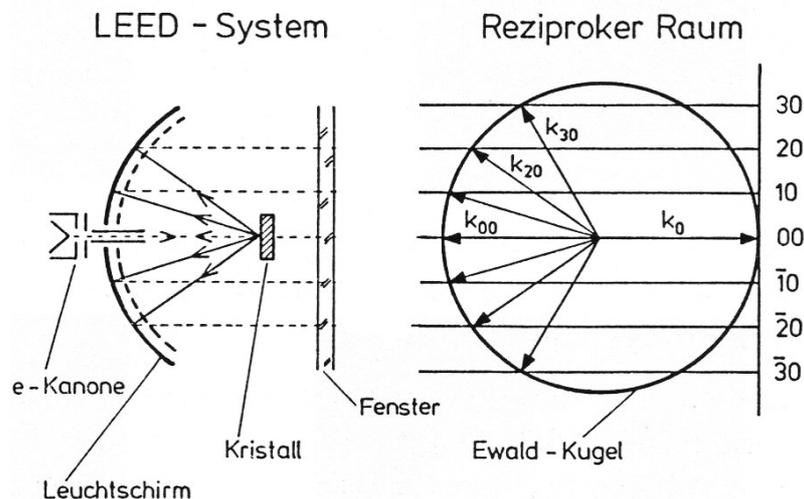


Abb. 2.1: Vereinfachte Schemazeichnung eines LEED-Systems und der Beugungsgeometrie im reziproken Raum (aus [Hen94]). Ein monochromatisierter Elektronenstrahl trifft über ein Driftrrohr senkrecht auf die Kristallfläche und wird zurückgebeugt. Ein System von meist vier Potentialgittern (hier nur eines gestrichelt angedeutet) filtert die elastisch gestreuten Elektronen heraus und beschleunigt sie auf einen Leuchtschirm. Das Beugungsmuster lässt sich, wie rechts angedeutet, durch eine Ewaldkonstruktion mit k_0 als einfallenden und k_{h0} als gebeugten Strahl konstruieren (h = Beugungsordnung). Der Radius der Ewaldkugel kann über die Elektronenenergie variiert werden.

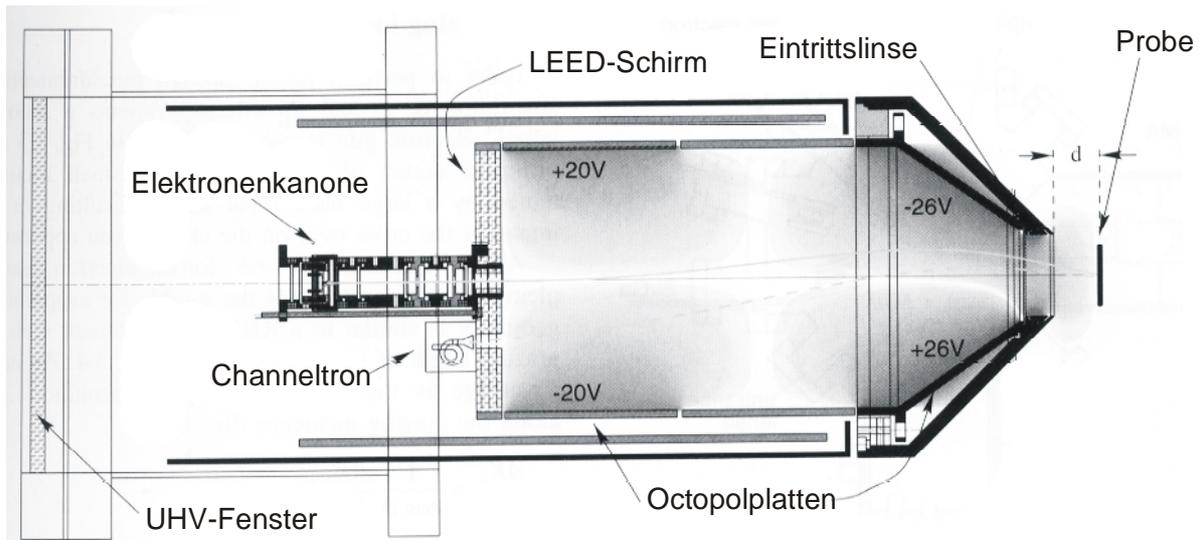


Abb. 2.2: Schemazeichnung des verwendeten SPA-LEED-Systems. Neben der Detektion der Elektronen im Channeltron kann auch ein gewöhnlicher *back-view*-LEED-Schirm mit 4-Gitter-Optik betrieben werden. Für eine korrekte Abbildung muß die Probe in einen festen Abstand vor der Eintrittslinse positioniert werden.

Für die Untersuchung der komplexen Beugungsbilder der dünne Oxidfilme wurde ein SPA-LEED (*spot profile analysis*) -System der Fa. Omikron verwendet, bei dem die von der Probe gebeugten Elektronen durch elektrostatische Ablenkplatten (Oktopolplatten) abgelenkt und durch einen Halbleiter-Elektronendetektor (*Channeltron*) registriert werden. Der schematische Aufbau ist in Abb. 2.2 dargestellt. Damit kann der reziproke Raum in einstellbarer Auflösung punktwise abgetastet werden. Im Gegensatz zu LEED-Systemen mit Fluoreszenzschirm wird dabei die gebeugte Intensität nicht mit einer Videokamera aufgezeichnet, sondern kann durch Steuerung der Ablenkspannungen in beliebigen Richtungen und Ausschnitten des Beugungsbilds, etwa als Linien- oder Flächenscans, auf einem Monitor dargestellt werden. Der Halbleiterdetektor ermöglicht durch die Wahl großer *Gate*-Zeitkonstanten die Abbildung auch extrem schwacher Reflexe und damit das Aufspüren gering ausgeprägter Überstrukturen, die in konventionellen LEED-Systemen im Hintergrundrauschen verschwinden würden. Die Dimensionen der Überstrukturzelle lassen sich dann durch Ausmessen und Vergleich mit den vorhandenen Reflexen der bekannten Grundstruktur genau bestimmen.

2.3 AES – Auger-Elektronenspektroskopie

Bei der Auger-Elektronenspektroskopie wird die Probenoberfläche mit einem hochenergetischen Elektronenstrahl mit Elektronenenergien von etwa 2 bis 5 keV bestrahlt. Dabei werden bevorzugt die Rumpfelektronen der inneren (K-,L-) Schalen der Probenatome herausgeschlagen, woraufhin in dem ionisierten, angeregten Atom ein Elektron der höheren Schalen oder aus dem Valenzband in den freien Rumpfzustand relaxiert. Der Übergang kann dabei entweder strahlend durch Emission eines Photons (Fluoreszenz) erfolgen oder durch einen Auger-Übergang, bei dem die gesamte Energie an ein Elektron derselben oder einer höheren Schale transferiert wird und der das Atom danach zweifach ionisiert zurücklässt. Beim Auger-Zerfall, der bei Elementen mit niedrigen Kernladungszahlen dominiert, sind also drei atomare Bindungsniveaus beteiligt: dasjenige des herausgelösten Rumpfelektrons, das des Energie transferierenden Elektrons einer höheren Schale und das des emittierten Auger-Elektrons. Für die Charakterisierung des Übergangs orientiert man sich an der röntgenspektroskopischen Notation für die Bindungszustände. K entspricht dem 1s-Niveau, L_1 dem 2s-, L_2 dem $2p_{1/2}$ und L_3 dem $2p_{3/2}$ -Niveau etc. Abb. 2.3 zeigt anhand eines Bindungsniveau-Schemas eine Reihe möglicher Auger-Prozesse, bei denen hier ausschließlich Elektronen aus dem Valenzband (durchgezogene Kurve) als Auger-

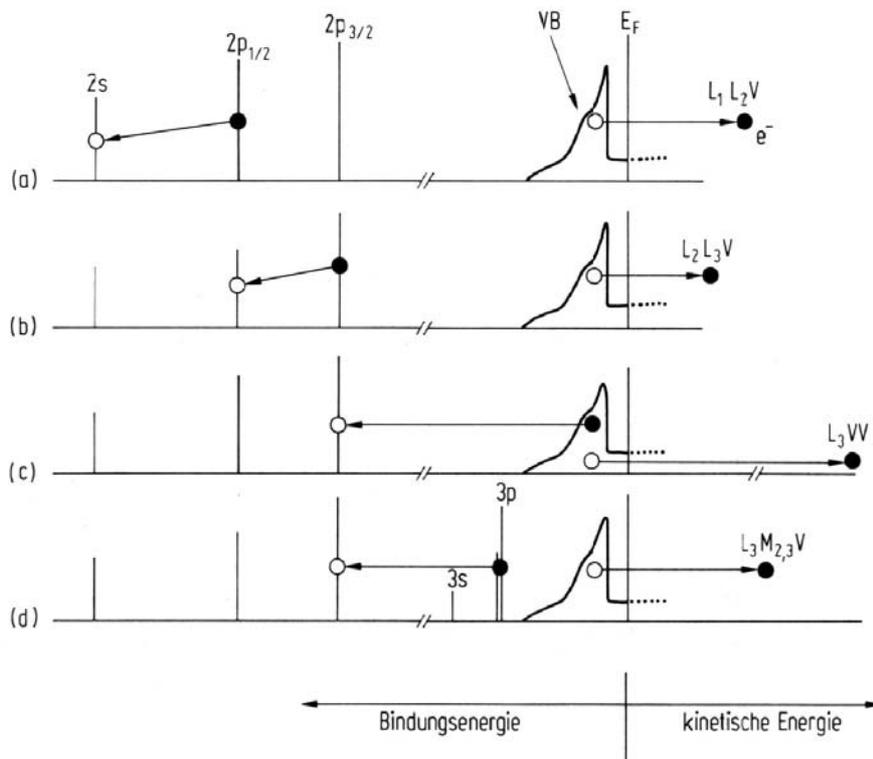


Abb. 2.3: Typische Auger-Übergänge, in einem Bindungsenergie-Schema dargestellt. Ausgangspunkt ist eine Vakanz in einem 2s, $2p_{1/2}$ bzw. $2p_{3/2}$ -Niveau (offener Kreis), die durch ein Elektron aus einem höher liegenden Niveau oder dem Valenzband besetzt wird. Die Bindungsenergie-differenz geht an das Auger-Elektron über (hier immer aus dem Valenzband, Zustandsdichte schematisch wiedergegeben), das mit einer charakteristischen Energie (Pfeil rechts) emittiert wird (aus [Ber92]).

Elektronen emittiert werden. L_1L_2V bezeichnet also einen Übergang, bei dem das anfangs entvölkerte $2s$ -Rumpfniveau mit einem $2p_{1/2}$ -Elektron besetzt wird, dessen Energie an ein Valenzelektron (V) abgegeben wird.

Jedes Element (außer H und He) besitzt eine Zahl charakteristischer Auger-Linien, deren Energie sich aus den Bindungsenergien berechnet. Aufgrund des drei-Elektronen-Prozesses ist die Linienbreite jedoch relativ groß und auch der genaue Wert des Auger-Übergangs kann durch die vom jeweiligen Material abhängige chemische Verschiebung erheblich variieren.

Da Elektronen im Festkörper eine sehr geringe freie Weglänge besitzen, ist die Auger-Elektronenspektroskopie eine sehr oberflächensensitive Methode, die noch Atome in der Größenordnung eines Prozentes einer Monolage nachweisen kann. Bei der Messung wird das elementtypische Augerelektronenspektrum durch einen in die Nähe der Probe gebrachten Zylinderspiegel-Analysator (CMA) energieaufgelöst aufgezeichnet. Dabei verwendet man meist das nach der Energie differenzierte Signal (dI/dE), das über einen *Lock-in*-Verstärker aufbereitet einen geringeren Rauschanteil aufweist und bei Vergleich zweier Linien zuverlässige Aussagen erlaubt. Zwangsläufig vorhandene Driften des Proben-Elektronenstroms und nicht exakt reproduzierbare Meßgeometrien wirken sich dann nur gering aus. Es lassen sich auch quantitative Aussagen über relative Adsorbatbedeckungen treffen, wenn man die Intensität der Auger-Peaks (beim differenzierten Signal als Peak-to-Peak-Verhältnisse) von Substrat und Adsorbat bestimmt und in Relation zueinander setzt.

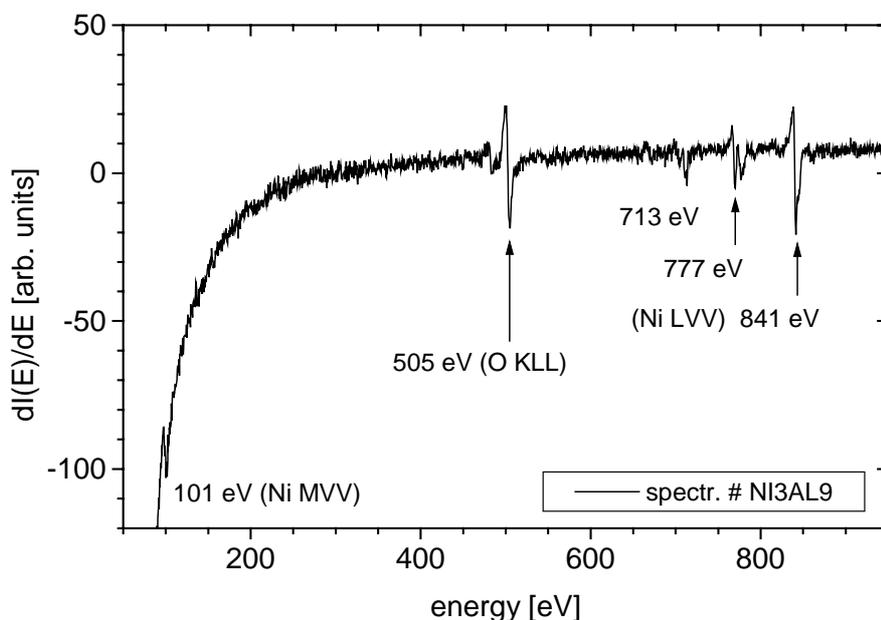


Abb. 2.4: Beispiel für ein typisches Auger-Spektrum, hier als differenziertes Spektrum $dI(E)/dE$ für die oxidierte $Ni_3Al(111)$ -Oberfläche. Es sind die wichtigsten Nickel- (Ni LVV und MVV) und Sauerstoff-Linien (O KLL) erkennbar. Der Abstand zwischen dem Peak-Maximum und -Minimum wird als Peak-to-Peak-Höhe bestimmt. Setzt man die Peak-to-Peak-Höhen zweier Linien in Relation, lassen sich quantitative Vergleiche des Oberflächenanteils eines Elements treffen.

2.4 UHV-Kammern für Voruntersuchungen

Die bei einer Röntgenstrukturanalyse notwendigen Voruntersuchungen umfassen vor allem die Bestimmung der optimalen Prozedur für eine spätere Präparation am Synchrotron und die erste Oberflächencharakterisierung mit LEED und AES.

Die Magnetit-Proben wurden in einer ersten UHV-Kammer mit einem Basisdruck von ca. 3×10^{-11} mbar untersucht, der mithilfe eines Ionisationsmanometers gemessen wurde. Das Vakuum wurde über eine in Serie geschaltete Drehschieber- und Turbomolekularpumpe erzeugt und zusätzlich durch eine mit der Probenkammer in Kontakt stehende Ionengetter- und eine Titan-Sublimationspumpe verbessert. Es stand ein eigenentwickeltes LEED-System und Einrichtungen für den Ionenbeschuss (Ionenkanone und Gasreservoir) und Tempern der Probe mittels Widerstandsheizung zur Verfügung. Die Zusammensetzung des Restgases der Kammer und des Sputtergases (Ar) wurde mit einem Quadrupolmassenspektrometer (Balzer QMA 430) geprüft.

Für die Messungen an den Nickelaluminiumproben wurde eine weiterentwickelte UHV-Kammer verwendet (Basisdruck ca. 5×10^{-10} mbar) mit einem vergleichbaren Pumpsystem und Einrichtungen für den Ionenbeschuss der Probe. Zusätzlich war ein weiteres Gasreservoir zur Aufnahme von Sauerstoff für die Oxidation vorhanden. Die geometrische Charakterisierung der Oberfläche war mit einem kommerziellen *Back-View*-LEED-System (Omikron SPECTALEED) und einem SPA-LEED-System (Omikron) möglich, für die Augerelektronenspektroskopie stand ein Standard-Doppel-Spiegelanalysator (CMA, Staib Instruments) mit Elektronenquelle zur Verfügung, die in den meisten Fällen mit 3 keV Hochspannung betrieben wurde.

Bei beiden Kammern wurden die Proben mit Molybdänklammern auf die Molybdän-Heizplatte des Kristallmanipulators montiert, die mit NiCrNi-Thermoelementen und Widerstandsheizung ausgerüstet waren. Die radial angeordneten Analysensysteme konnten durch Drehen des Manipulators angefahren werden, der außerdem eine Translation in alle drei Raumrichtungen und eine Verkipfung des Kristalls aus der Horizontalen erlaubte.

3. Theoretische Einführung

In der Oberflächenkristallographie existiert für die Beschreibung der Strukturen ein mehr oder weniger einheitlicher Fachterminus, der aber bereits bei verwandten Disziplinen abweichen kann. Dies trifft in stärkerem Maße noch auf die Oberflächenröntgenbeugung zu. Aus diesem Grund wird in den nächsten Kapiteln eine knappe Übersicht über die theoretischen Grundlagen der Beugung an Kristalloberflächen geliefert, die für das Verständnis der in der Arbeit verwendeten experimentellen Verfahren, Begriffe und physikalischen Größen hilfreich ist.

3.1 Beschreibung der Elementarzelle in zwei Dimensionen

Im Fall einer in zwei Dimensionen periodischen Oberfläche geht man von einem idealen Kristall aus, in den eine Begrenzungsfläche mit den Miller-Indizes (hkl) geschnitten wird. Dabei wird eine zweckmäßige Einheitsmasche und Basisvektoren gewählt, die sich von denen der Volumenstruktur unterscheiden können. Gewöhnlich wird die kleinste Wiederholeinheit in der Oberfläche als Einheitszelle gewählt. In dem verwendeten Koordinatensystem liegen also zwei Achsen (als \bar{a}_1 und \bar{a}_2 bezeichnet) in der Fläche und die dritte (entlang \bar{a}_3) senkrecht dazu. In dieser Arbeit werden bei der Beschreibung aller Strukturen Rechtssysteme verwendet, bei denen die positive z-Achse von der Oberfläche in Richtung Vakuum weist. Das Gitter mit der Einheitsmasche (\bar{a}_1, \bar{a}_2 , Zwischenwinkel) kann im Ortsraum also einfach durch

$$\mathbf{r}_1 = m_1 \bar{a}_1 + m_2 \bar{a}_2 \quad (3.1)$$

mit ganzzahligen m_1, m_2 beschrieben werden. Da ja nur in den zwei Dimensionen der Ebene eine Periodizität vorliegt, müßten eigentlich auch alle tiefer liegenden Atomlagen zur Basis gerechnet werden. Man beschränkt sich in z-Richtung allerdings auf die Anzahl an Lagen, die eine meßbare Abweichung von den idealen Positionen aufweisen und betrachtet diese als zur Elementarzelle gehörend.

Im einfachsten Fall eines volumenterminierten Kristalls sitzen die Oberflächenatome auf den durch die Periodizität der Volumenstruktur vorgegebenen Plätzen und bilden so eine ideale Gitterebene. Eine derartige unrelaxierte $p(1 \times 1)$ -Struktur ist allerdings in den seltensten Fällen vorhanden. Meist sind zumindest wie bei einer relaxierten Oberfläche die oberste bzw. die obersten Atomlagen senkrecht gegen die Unterlage verschoben. Oft tritt daneben eine Rekonstruktion, also eine Vergrößerung der Einheitsmasche durch Aneinanderrücken, unterschiedliche Vertikalverschiebungen der Oberflächenatome oder durch Desorption oder Adsorption zusätzlicher Atome auf. Für die Beschreibung einer so gebildeten Überstrukturzelle mit den neuen Basisvektoren \bar{b}_1 und \bar{b}_2 haben sich zwei unterschiedliche Nomenklaturen etabliert:

1. Für kohärente Überstrukturen wird oft die Wood-Notation verwendet [Woo64], bei der das Verhältnis der Beträge der Basisvektoren von Über- und Grundstruktur b_1/a_1 und b_2/a_2 und eventuell der Rotationswinkel angegeben wird, den die Über-

strukturzelle gegenüber der Unterlage verdreht ist. Ein vor der Klammer stehender Zusatz wie p bzw. c gibt an, ob die Überstrukturzelle primitiv oder zentriert aufgestellt ist. So wird etwa die in dieser Arbeit behandelte, rekonstruierte Magnetitfläche entweder als $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)\text{-}c(2\times 2)$ zentriert oder primitiv als $(\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ aufgestellt. In Abb. 5.5 (S.62) ist für die Magnetit(001)-Fläche der Zusammenhang zwischen primitiver $p(1\times 1)$ -Grundstruktur und den beiden möglichen Aufstellungen der Überstruktur als $(\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ oder $c(2\times 2)$ illustriert.

- Die allgemeinere, für alle Überstrukturen verwendbare Nomenklatur ist die Matrixschreibweise, ursprünglich von Park und Madden vorgeschlagen [Par68]. Die Basisvektoren der Überstrukturzelle \bar{b}_1 und \bar{b}_2 lassen sich als Linearkombination der Grundstrukturvektoren folgendermaßen angeben:

$$\begin{pmatrix} \bar{b}_1 \\ \bar{b}_2 \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} \bar{a}_1 \\ \bar{a}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{a}_1 \\ \bar{a}_2 \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

Die oben erwähnte $(\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ Struktur wäre also als $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)\text{-}\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$ zu bezeichnen. Diese Rekonstruktion repräsentiert die einfachste von drei möglichen Klassen, bei der die Koeffizienten der Matrix S_{ij} alle ganzzahlig sind und damit alle Positionen des Überstrukturnetzes mit regulären Positionen der Unterlage zusammenfallen. Nehmen die S_{ij} dagegen rationale, nicht ganzzahlige Werte an, so ergeben sich Koinzidenzstrukturen. Hier fallen nicht alle Überstrukturpositionen mit denen der Grundstruktur zusammen und es tritt eine Übereinstimmung erst nach einer gewissen Wiederholperiode auf. Diese Strukturen bezeichnet man auch als kommensurabel. Die dritte Klasse umfaßt inkommensurable Überstrukturen, die sich durch irrationale Werte der Koeffizienten S_{ij} auszeichnen. Die Oberflächenstruktur ist in diesem Fall unabhängig von der darunterliegenden Grundstruktur und auch nach großen Abständen fallen Über- und Grundstrukturpositionen nicht zusammen.

3.2 Röntgenbeugung an Einkristallen

In diesem Kapitel sollen in knapper Form die Grundlagen der Röntgenbeugung in drei Dimensionen zusammengestellt werden, sofern sie für die folgend behandelte Oberflächenbeugung von Bedeutung sind. Eine ausführlichere Darstellung findet sich z. B. in den Lehrbüchern von C. Giacovazzo [Gia92] oder B.E. Warren [War69].

Röntgenstrahlung erlaubt die Beugung an Strukturen mit atomaren Dimensionen, da die Wellenlänge etwa die Größe der inneratomaren Bindungsabstände besitzt. Ausgangspunkt für die Beschreibung der Beugung an Kristallen ist die Thomsonsche Formel (z.B. [War69]), die die Streuung einer einfallenden ebenen Welle mit dem Wellenvektor \bar{k}_i und der Amplitude A_0 an einem einzelnen Elektron am Ort \bar{r}_e in eine auslaufende (Kugel-) Welle mit dem Wellenvektor \bar{k}_f der Amplitude A_1 beschreibt,

$$A_1 \exp(-i\bar{k}_f \bar{r}_e) = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} \exp(-i\bar{k}_i \bar{r}_e) \quad (3.3)$$

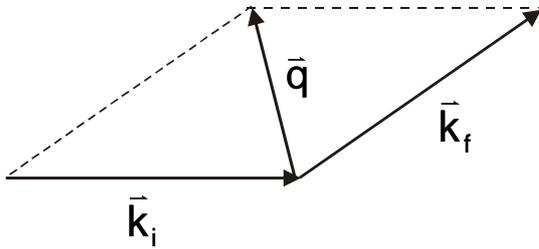


Abb. 3.1: Streugeometrie mit den ein- und ausfallenden Wellenvektoren \vec{k}_i und \vec{k}_f und dem Impulsübertrag $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$.

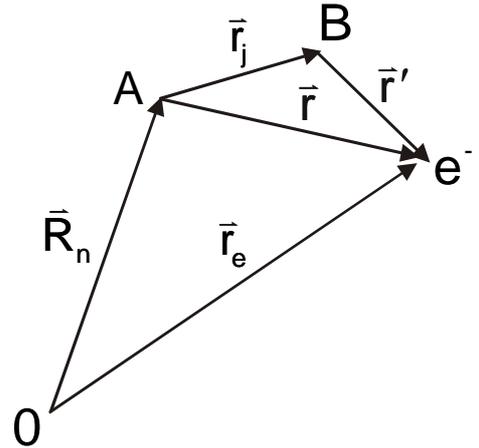


Abb. 3.2: Zusammenhang zwischen den Ortsvektoren der Gl. 3.3 ff. O ist der Ursprung des Kristalls, bei A liegt der Ursprung der n. Elementarzelle und bei B das j. Atom der n. Elementarzelle. Alle Streubeiträge werden schrittweise aufsummiert, ausgehend von der Streuung an dem einzelnen Elektron e^- (nach [Rob92]).

mit der Elementarladung e , Elektronenmasse m und dem Abstand R_0 zum Beobachter. Der Vorfaktor e^2/mc^2 besitzt den sehr kleinen Wert von etwa 3×10^{-15} m, weshalb nur ein sehr geringer Anteil der einfallenden Intensität gestreut wird und daher Mehrfachstreuanteile im allgemeinen nicht berücksichtigt werden müssen. Es kann daher in der Röntgenbeugung die kinematische Näherung angewendet werden: Die gesamte vom Kristall gestreute Amplitude lässt sich als Summe aus allen Streuamplituden der einzelnen Elektronen berechnen.

In der Kristallographie ist der Impulsübertrag \vec{q} die entscheidende experimentelle Variable im reziproken Raum, die sich als Vektordifferenz zwischen dem aus- und einfallenden Wellenvektor $\vec{k}_f - \vec{k}_i$ berechnet. Bei elastischer Streuung gilt für die Beträge $k_i = k_f = k = 2\pi/\lambda$, und mit der Abb. 3.1 lässt sich unter Verwendung des Streuwinkels 2θ die der Bragg-Gleichung entsprechende Beziehung

$$|\vec{q}| = 2k \sin\theta \quad (3.4)$$

ableiten. Durch Umformen von Gl. 3.3 unter Verwendung von $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ erhält man für die Amplitude der an einem Elektron gestreuten Strahlung

$$A_1 = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} \exp(i\vec{q}\vec{r}_e) . \quad (3.5)$$

In einem Experiment wird die Intensität abhängig vom Impulsübertrag gemessen, der durch die Orientierung von Probe und Detektor festgelegt wird.

Um die gesamte gestreute Intensität zu erhalten, werden in den folgenden Schritten die Beiträge der einzelnen Atome, der Elementarzelle und schließlich des ganzen

Kristalls aufsummiert, was im Rahmen der kinematischen Näherung erlaubt ist. Abb. 3.2 zeigt den Zusammenhang zwischen den dabei verwendeten Ortsvektoren.

Den Beitrag des einzelnen Atoms in der Elementarzelle mit dem Index j zur Amplitude A_2 erhält man durch Integration über dessen kontinuierliche Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ über das gesamte Volumen V :

$$\begin{aligned} A_2 &= A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} \int_V \rho(\vec{r}') \exp(i\vec{q} \cdot (\vec{R}_n + \vec{r}_j + \vec{r}')) d^3r' \\ &= A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} f(\vec{q}) \exp(i\vec{q} \cdot (\vec{R}_n + \vec{r}_j)) \end{aligned} \quad (3.6)$$

Der atomare Formfaktor $f(\vec{q})$ wird dabei durch

$$f(\vec{q}) = \int_V \rho(\vec{r}') \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}') d^3r' \quad (3.7)$$

als Fouriertransformierte der Elektronendichte des Atoms j ausgedrückt. Der Formfaktor als Funktion von \vec{q} ist für alle Elemente und einige ionisierte Atomsorten in der Literatur als eine durch neun Parameter beschriebene Kurve tabelliert [INT95] und wird auch in den in der vorliegenden Arbeit genutzten Analyseprogrammen eingesetzt (diese Näherung gilt nicht bei Energien nahe der Röntgen-Absorptionskanten der im Kristall vorkommenden Elemente).

Im nächsten Schritt wird der Beitrag aller N Atome der Elementarzelle mit den eventuell verschiedenen Formfaktoren f_j zur Streuamplitude A_3 durch Bildung der Summe von $j = 1$ bis N berechnet:

$$A_3 = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} F(\vec{q}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n). \quad (3.8)$$

Hier ist der Strukturfaktor $F(\vec{q})$ definiert durch

$$F(\vec{q}) = \sum_{j=1}^N f_j(\vec{q}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_j) \quad (3.9)$$

und enthält die gesamte geometrische Konstellation aller Atome in der Elementarzelle. Stellt man die gesamte Elektronendichte alternativ durch die Summe von Dirac-Deltafunktionen $\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \rho(\vec{r} - \vec{r}_j)$ mit den Singularitäten an den Atompositionen \vec{r}_j dar, so kann der Strukturfaktor $F(\vec{q})$ einfach als die Fouriertransformierte der Elektronendichte aufgefaßt werden.

Im letzten Schritt wird schließlich über alle Elementarzellen des Kristalls summiert (der Einfachheit halber als Parallelepiped mit den Dimensionen $N_1 \cdot \vec{a}_1$, $N_2 \cdot \vec{a}_2$ und $N_3 \cdot \vec{a}_3$ in Richtung der Kristallachsen angenommen), um die Amplitude der nun gebeugten gesamten Intensität A_4 zu erhalten. Die Summation von Gl. 3.8 über die drei Dimensionen des Ortsvektors $\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$ liefert:

$$\begin{aligned}
 A_4 &= A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} F(\bar{q}) \sum_{n_1=1}^{N_1-1} \sum_{n_2=1}^{N_2-1} \sum_{n_3=1}^{N_3-1} \exp(i\bar{q} \cdot (n_1\bar{a}_1 + n_2\bar{a}_2 + n_3\bar{a}_3)) \\
 &= A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} F(\bar{q}) S_{N_1}(\bar{q} \cdot \bar{a}_1) S_{N_2}(\bar{q} \cdot \bar{a}_2) S_{N_3}(\bar{q} \cdot \bar{a}_3)
 \end{aligned} \tag{3.10}$$

Neben dem Strukturfaktor sind hier nur noch die drei Gitterfunktionen vom Typ

$$S_N(\bar{q}\bar{a}) = \sum_{n=0}^{N-1} \exp(i\bar{q}\bar{a}n) = \frac{1 - \exp(i\bar{q}\bar{a}N)}{1 - \exp(i\bar{q}\bar{a})} \tag{3.11}$$

von der Variable \bar{q} abhängig. Zur Berechnung der gebeugten Strahlungsintensität muß das Betragsquadrat der Amplitude A_4 und damit auch von S_N gebildet werden:

$$|S_N(\bar{q}\bar{a})|^2 = \frac{\sin^2(N\bar{q}\bar{a}/2)}{\sin^2(\bar{q}\bar{a}/2)} \tag{3.12}$$

Diese Funktion ist identisch mit der aus der Optik bekannten Spaltfunktion und besitzt für große N (d.h. eine große Anzahl von Elementarzellen, wie sie im Kristall vorhanden sind) scharfe Maxima, wenn der Nenner Werte ganzzahliger Vielfacher von π annimmt, und verschwindet fast vollständig für alle anderen Werte. Daraus folgt unmittelbar die Beugung der eingestrahnten Intensität in diskrete Raumrichtungen, da die Bedingung $\bar{q}\bar{a}/2 = n\pi$ von allen drei Gitterfunktionen S_N gleichzeitig erfüllt werden muß:

$$\bar{q} \cdot \bar{a}_1 = 2\pi h, \quad \bar{q} \cdot \bar{a}_2 = 2\pi k, \quad \bar{q} \cdot \bar{a}_3 = 2\pi l \tag{3.13}$$

Die drei Gleichungen sind die Laue-Gleichungen mit den ganzzahligen Miller-Indices h, k und l , die durch die reziproken Vektoren

$$\bar{q} = h\bar{a}_1^* + k\bar{a}_2^* + l\bar{a}_3^* \tag{3.14}$$

erfüllt werden. Die Basisvektoren des reziproken Gitters (im folgenden durch den hochgestellten Stern $*$ gekennzeichnet) sind dabei als

$$\bar{a}_1^* = 2\pi \frac{\bar{a}_2 \times \bar{a}_3}{\bar{a}_1 \cdot \bar{a}_2 \times \bar{a}_3}, \quad \bar{a}_2^* = 2\pi \frac{\bar{a}_3 \times \bar{a}_1}{\bar{a}_1 \cdot \bar{a}_2 \times \bar{a}_3}, \quad \bar{a}_3^* = 2\pi \frac{\bar{a}_1 \times \bar{a}_2}{\bar{a}_1 \cdot \bar{a}_2 \times \bar{a}_3} \tag{3.15}$$

definiert. Die Position eines Reflexes ist also durch seine ganzzahligen Koordinaten (hkl) im reziproken Raum bestimmt, der seinerseits ein regelmäßiges Gitter bildet. Die meßbare Intensität des Reflexes (hkl) erhält man als Betragsquadrat von Gl. 3.10,

$$I_{hkl} = \left| A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} F(h\bar{a}_1^* + k\bar{a}_2^* + l\bar{a}_3^*) N_1 N_2 N_3 \right|^2. \tag{3.16}$$

Damit ist die gebeugte Intensität proportional zum Betragsquadrat des Strukturfaktors:

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \tag{3.17}$$

F_{hkl} berechnet sich dann mit den Gleichungen 3.9 und 3.14 zu

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j(\bar{q}) \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] \exp(-M_j), \quad (3.18)$$

Summiert wird über die Einheitszelle mit den fraktionalen Koordinaten der Atome x_j , y_j und z_j . Zusätzlich ist hier der Debye-Waller-Term mit den Temperaturfaktoren M_j angegeben, der die thermische Schwingung der Atome um ihre Gleichgewichtslage ausdrückt.

3.3 Röntgenbeugung an Kristalloberflächen

3.3.1 Grundgitter- und Überstrukturstäbe

Durch den Abbruch des in drei Dimensionen periodischen Gitters an der Oberfläche des Kristalls erfährt die Beugung eine Besonderheit: die Intensität wird nicht mehr ausschließlich in punktförmige Bragg-Reflexe gestreut, es wird daneben Intensität auch entlang von senkrecht zur Oberfläche orientierten Grundgitterstäben - und bei einer Rekonstruktion der Oberfläche entlang von Überstrukturstäben - gemessen. Diese zusätzliche, kontinuierliche Intensität läßt sich qualitativ über die gebrochene Translationssymmetrie senkrecht zur Oberfläche verstehen, durch die die Auslöschung in dieser Richtung nicht mehr vollständig gegeben ist. Die reziproken Koordinaten h und k werden dabei so gewählt, daß sie in der Oberfläche liegen (*in plane*), die Koordinate l senkrecht dazu (*out of plane*). Für die Ebenen $l = \text{const.}$ parallel

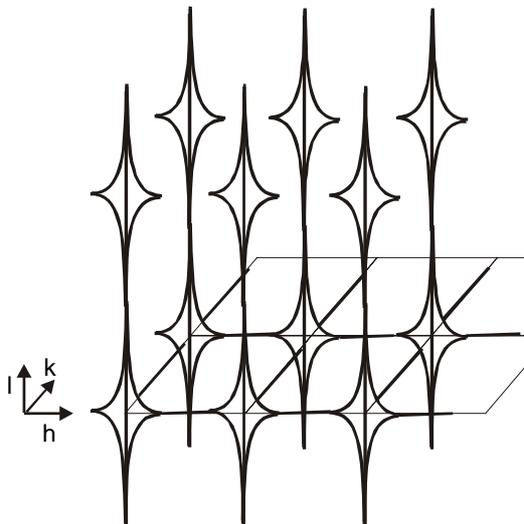


Abb.3.3: Intensität entlang der Grundgitterstäbe (CTRs) im reziproken Raum in schematischer Darstellung: Neben den Maxima an den Bragg-Punkten findet sich auch schwächere Beugungsintensität an jeder anderen Stelle entlang der zweidimensionalen Stäbe. Im Intensitätsverlauf zwischen den Bragg-Punkten steckt die wesentliche Information über die Oberflächenstruktur. Das Gitter deutet die $l=0$ -Ebene an.

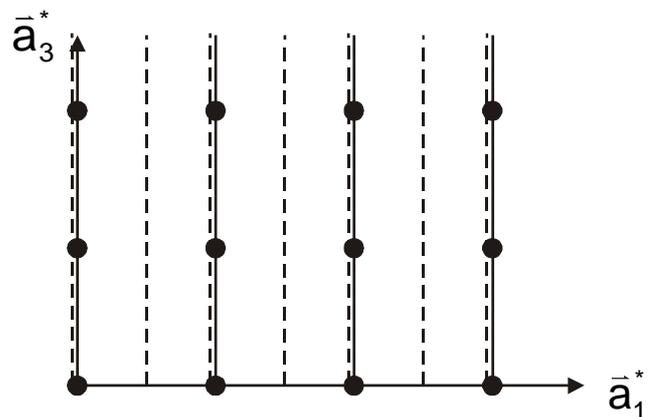


Abb.3.4: Schnitt entlang der $[100]$ -Richtung durch den reziproken Raum der rekonstruierten $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ - $c(2 \times 2)$ -Oberfläche. Die Volumen-Bragg-Reflexe sind hierbei durch Punkte, die Grundgitterstäbe durch durchgezogene und die Überstrukturstäbe durch gestrichelte Linien dargestellt. Die durch die Überstruktur gebeugte Intensität überlagert an den ganzzahligen Positionen entlang a_1^* dabei kohärent die Intensität der Grundgitterstäbe.

zur Oberfläche ist die Intensität jedoch nach wie vor diskret verteilt bei den ganzzahligen (h,k)-Werten, da lateral die Translationssymmetrie unverändert bleibt. Schematisch ist die Intensitätsverteilung in Abb. 3.3 dargestellt.

Abhängig davon, ob die Oberfläche einen 'einfachen' Abschluß des Kristalls bildet, oder aber sich durch Rekonstruktion bzw. Adsorptionsschichten eine zusätzliche Periodizität ausbildet, kann man zwei verschiedene Typen von Gitterstäben unterscheiden:

Die Grundgitterstäbe (*crystal truncation rods, CTRs*) finden sich an den ganzzahligen Werten von h und k und verbinden die Bragg-Reflexe senkrecht zur Oberfläche miteinander. Die vereinfachte Schemazeichnung in Abb. 3.4 zeigt einen Schnitt durch den reziproken Raum der in dieser Arbeit behandelten rekonstruierten Fe₃O₄(001)-c(2×2)-Oberfläche entlang der [100]-Richtung, in dem die CTRs durch durchgezogene Linien repräsentiert werden, die Bragg-Reflexe durch schwarze Punkte.

Will man den Intensitätsverlauf zwischen den Bragg-Reflexen quantitativ beschreiben, bietet es sich an, wie bei dem dreidimensionalen Fall in Gl. 3.10 nun für den halbumendlichen Kristall lateral (in x- und y-Richtungen) über alle Elementarzellen mit dem Strukturfaktor $F(\vec{q})$ zu summieren. Diese Summation liefert wieder die ersten beiden Laue-Bedingungen (erste zwei Terme von Gl. 3.13) und damit Intensitäten nur bei diskreten h- und k-Werten. Senkrecht zur Oberfläche tragen alle tiefer liegenden, über den Translationsvektor \vec{a}_3 miteinander verbundenen Elementarzellen zu den Grundgitterstäben bei. Faßt man alle diese Lagen in einem zweidimensionalen Strukturfaktor $F_{\text{CTR}}(\vec{q})$ zusammen, ergibt sich:

$$F_{\text{CTR}}(\vec{q}) = F(\vec{q}) \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-i \vec{q} \cdot \vec{a}_3 + \varepsilon) n = \frac{F(\vec{q})}{1 - \exp(-i \vec{q} \cdot \vec{a}_3 + \varepsilon)} \quad (3.19)$$

Der letzten Ausdruck ist der bekannte Grenzwert der geometrischen Reihe für große n. Hierbei wurde zusätzlich die in jeder Schicht auftretende Absorption über einen Exponentialfaktor $\exp(-\varepsilon)$ berücksichtigt, was eine Divergenz der Summe an den Bragg-Punkten verhindert (für eine exakte Beschreibung müßte man hier auf die dynamische Streutheorie zurückgreifen). Die Absorption ε allerdings besitzt sehr kleine Werte von ca. 10^{-4} , so daß sie fern der Bragg-Punkte vernachlässigt werden kann. Die Intensität der Gitterabbruchstäbe erhält man dabei wieder über die Bildung des Betragsquadrates als

$$I_{\text{CTR}}(\vec{q}) \propto |F_{\text{CTR}}(\vec{q})|^2 = |F(\vec{q})|^2 \frac{1}{4 \sin^2(\vec{q} \cdot \vec{a}_3 / 2)}. \quad (3.20)$$

Der $1/\sin^2$ -Term, der aus der Betragsbildung der Exponentialfunktion stammt, dominiert den Verlauf der CTRs zwischen den Bragg-Reflexen und gilt streng nur für den ideal terminierten Kristall. An den Minima, den sog. Anti-Bragg-Punkten, ist die Intensität um einen Faktor von bis zu 10^{-5} reduziert. In Abb 3.5 ist ein CTR als Funktion von $\vec{q} \cdot \vec{a}_3 / 2$ als durchgezogene Linie für einen ideal terminierten Kristall dargestellt. In dem spezifischen Verlauf der Intensität zwischen den Bragg-Reflexen, also den

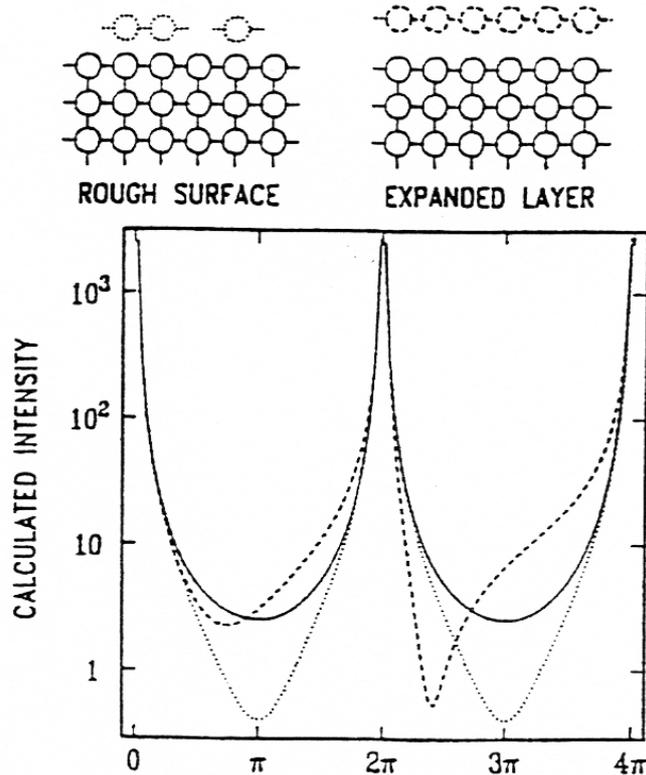


Abb. 3.5: Intensität entlang von Gitterabbruchstäben (CTRs = crystal truncation rods): Die durchgezogene Linie gibt den Verlauf für einen idealterminierten Kristall nach Gl. 3.20 wieder und die gestrichelte Linie den Effekt einer obersten, relaxierten Atomlage (*expanded layer*). Die dabei auftretende Verschiebung der Minima wird durch die Abstandsänderung der obersten Lage bewirkt. Gepunktet ist der Einfluß einer rauhen Oberfläche auf die CTRs dargestellt (aus [Rob92]).

Abweichungen von Gl. 3.20, steckt nun die Information über die Oberfläche: der Einfluß einer expandierten ersten Lage auf die Intensität (gestrichelte Kurve, erste Atomlage mit vergrößertem Ebenenabstand) führt zu einer asymmetrischen Verschiebung der Minimas. Der Grund hierfür ist ein Phasensprung des Grundgitterbeitrages um π am Bragg-Punkt mit charakteristischen Wechsel von destruktiver zu konstruktiver Interferenz. Eine raue Oberfläche mit einer Vielzahl von Stufen wirkt sich dagegen in einem stärkeren Abfall der Intensität zwischen den Bragg-Peaks aus (gepunktete Kurve). Auf die genaue Beschreibung der Oberflächenrauigkeit wird im Abschnitt 3.3.3 eingegangen.

Bei Oberflächen, die infolge einer Adsorbatlage eine inkommensurable Überstruktur bilden und bei rekonstruierten Oberflächen mit einer zweidimensionalen Einheitszelle, die größer ist als das Substrat, treten Überstrukturstäbe auf.

Trägt nur eine Atomlage zur Überstruktur bei, ist die Beugung im Idealfall unabhängig vom senkrechten Impulsübertrag $q_z = \bar{q} \bar{a}_3$. Man sieht dies quantitativ durch Einsetzen von $N=1$ in die Gitterfunktion Gl. 3.11, die dadurch einen konstanten Wert annimmt. Bei einer Messung wird die Intensität des Überstrukturstabs entlang der Koordinate l in diesem Fall schwach und wenig moduliert erscheinen. Berücksichtigt

man die Temperaturschwingungen über den Debye-Waller-Faktor, ergeben sich für eine flache Atomlage typischerweise monoton mit l abnehmende Überstrukturstäbe. Bei einer Rekonstruktion, die sich über mehrere Atomlagen erstreckt, sind dagegen die z -Positionen der Atome einer in vertikal ausgedehnten Schicht gegenüber den Positionen der Volumenstruktur verschoben. Man erwartet also stärker modulierte Stäbe.

Die in dieser Arbeit untersuchte $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion der $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Oberfläche erzeugt eine Überstruktur mit dem doppelten Verschiebungsvektor entlang der $[110]$ -Richtung, und führt also im reziproken Raum zu zusätzlichen Gitterstäben. Die Überstrukturstäbe mit einer Periode von $\bar{a}^*/2$ sind in Abb. 3.4 als gestrichelte Linien eingezeichnet und fallen an jeder zweiten Position mit den Grundgitterstäben zusammen. Die Beiträge von Grundgitter $F_{\text{CTR}}(\bar{q})$ und Überstruktur $F_{\text{ÜS}}(\bar{q})$ überlagern sich dabei kohärent zur Gesamtintensität, was in der Analyse zu berücksichtigen ist:

$$I(\bar{q}) \propto |F_{\text{CTR}}(\bar{q}) + F_{\text{ÜS}}(\bar{q})|^2. \quad (3.21)$$

Die Intensität der *CTR*-Reflexe liegt in der Nähe der Bragg-Punkte um Größenordnungen höher als die der Überstrukturstäbe, da praktisch alle Atomlagen in den Gitterabbruchstab streuen. Nur an den Anti-Bragg-Punkten mit $\bar{q}\bar{a}_3 = 2\pi l$ gehen ausschließlich Oberflächeneffekte der obersten Atomlagen ein und beide Intensitäten besitzen eine vergleichbare Dimension. Während für die Bestimmung der relativen Lage von Adsorbatatomen zu dem darunterliegenden Substrat die Messung von Gitterabbruchstäben zwingend erforderlich ist (weil diese den kohärenten Beitrag von Substrat und Adsorbat enthalten), kann im Prinzip bei rekonstruierten Oberflächen darauf verzichtet werden. Allerdings wird man bei ausreichend vorhandener Meßzeit auch die Grundgitterstäbe untersuchen, um den Datensatz möglichst umfangreich und aussagekräftig werden zu lassen.

3.3.2 Temperaturfaktoren

Durch die Temperaturschwingungen der Atome um ihre Gleichgewichtslage wird ein Teil der Photonenintensität "diffus" gestreut und geht somit den Bragg-Reflexen verloren. In dieser Arbeit wurden bei der Anpassung der Modellstrukturen in den meisten Fällen isotrope Temperaturfaktoren verwendet, wie sie bereits in Gl. 3.18 als Faktor $\exp(-M_j)$ eingeführt wurden. Diese harmonische Näherung der Temperaturbewegung führt zu einer Abschwächung der Strukturfaktoren gemäß

$$F_{\text{hkl}}(T) = F_{\text{hkl}} \exp\left(-1/2 \langle u^2 \rangle q^2\right) = F_{\text{hkl}} \exp\left(-Bq^2 / 16\pi^2\right), \quad (3.22)$$

mit dem Impulsübertrag q , der thermisch gemittelten quadratischen atomaren Abweichungen $\langle u^2 \rangle$ und den Debye-Waller- (Temperatur-) Faktoren B . Die Umrechnung zwischen B und den quadratischen Schwingungsamplituden folgt der Beziehung

$$B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle. \quad (3.23)$$

3.3.3 Oberflächenrauigkeit

Bei der Oberflächenröntgenbeugung wird prinzipiell über den relativ großen Bereich der Probenoberfläche gemittelt, der vom Röntgenstrahl beleuchtet wird. Somit ist im gemessenen Intensitätsverlauf entlang der Gitterstäbe auch ein Einfluß der Oberflächenmorphologie zu erwarten, der im atomaren Strukturmodell selbst noch nicht berücksichtigt wird. Dieses geht von einer ideal glatten Oberfläche aus, wohingegen die reale Oberfläche eine Vielzahl von ein oder mehrere Atomschichten umfassenden Stufen und begrenzt breite Terrassen besitzt. Der gemittelte morphologische Einfluß läßt sich durch einen einzelnen Parameter, die Oberflächenrauigkeit, ausdrücken.

Beschreibt man die Oberfläche formal als Produkt eines unendlich ausgedehnten Kristallgitters mit einer Stufenfunktion entlang der Dimension von \bar{a}_3 , so erhält man das Beugungsmuster (mathematisch die Fouriertransformierte des Ortsraumes) als Faltungsprodukt eines reziproken Gitters aus δ -Funktionen mit der Funktion $(i\bar{q}\bar{a}_3)^{-1}$. Damit wird die Intensität des Bragg-Peaks entlang des Stabes ausgeschmiert und man erhält einen Verlauf $\propto |\bar{q}\bar{a}_3|^{-2}$. Die Einführung einer statistischen Rauigkeit bewirkt eine Verbreiterung der ursprünglich scharfen Stufenfunktion, die die Oberfläche definiert, woraus ein Intensitätsabfall mit einer steileren Abnahme als q^{-2} resultiert. In Abb. 3.5 zeigt der gepunktet dargestellte Gitterabbruchstab diesen Effekt einer Intensitätsreduktion.

Eine einfache Annäherung an die Realität stellt das β -Rauigkeitsmodell von I.K. Robinson dar, bei dem auf die anfangs ideal glatte Oberfläche weitere, mit dem Bedeckungsfaktor β teilbelegte Atomlagen hinzugefügt werden. Jede einzelne wiederum ist mit einem Faktor β von weiteren Lagen bedeckt, so daß sich für die n . Lage ein Besetzungsfaktor von β^n ergibt. Diese Beschreibung ist auch für Terrassen gültig, wenn deren Dimension klein gegenüber der Kohärenzlänge der Röntgenstrahlung ist. Die exponentielle Verteilung der Bedeckung führt bei der Summation über alle Gitterplätze (gemäß Gl 3.19) zu folgender Modifikation des Strukturfaktors nach [Rob86]:

$$\left| F_{\text{CTR}}^{\text{rough}}(\bar{q}) \right|^2 = N_1^2 N_2^2 \left| \sum_{j=-\infty}^0 \beta^{-j} e^{iq_3 a_3 j} + \sum_{j=1}^{\infty} \alpha^j e^{iq_3 a_3 j} \right|^2 \quad (3.24)$$

Die Summation über die Zellen im Kristallvolumen (j positiv) erhält einen Dämpfungsfaktor α für die eindringende Röntgenstrahlung und ergibt für den hier gültigen Grenzfall $\alpha \rightarrow 1$ folgende von q_z abhängigen Korrektur von Gl. 3.20 als Intensität bei einer rauhen Oberfläche:

$$I_{\text{CTR}}^{\text{rough}} = I_{\text{CTR}} \frac{(1-\beta)^2}{1+\beta^2 - 2\beta \cos(\bar{q}\bar{a}_3 \xi)} \quad (3.25)$$

Der Rauigkeitsfaktor β kann dabei Werte zwischen 0 (ideal glatte Oberfläche) und 1 annehmen. Der Korrekturfaktor ξ sorgt für eine Anpassung der Maxima der Kosinusfunktion an die vorhandenen Bragg-Peaks, da infolge von Auslöschungsregeln bei

mehratomiger Basis einzelne Reflexe der Volumenstruktur verschwinden können¹. Der Rauheitsfaktor führt zu einer symmetrischen Absenkung der Intensität rechts und links neben einem Bragg-Reflex und geht in dessen Nähe gegen den Wert eins, hat also in dessen unmittelbarer Umgebung keinen Einfluß mehr.

Bei den schwächer modulierten Überstrukturstäben, die einen eher kontinuierlichen Intensitätsverlauf aufweisen, ist die Rauigkeit unabhängig vom senkrechten Impulsübertrag q_z . Der Einfluß der Rauigkeit kann hier nach [Zaj97] durch einen konstanten Faktor korrigiert werden:

$$I_{\text{ÜS}}^{\text{rough}} = I_{\text{ÜS}} \frac{1-\beta}{1+\beta} \quad (3.26)$$

Wird für die Überstrukturintensitäten, etwa aufgrund nicht vollständig rekonstruierter Oberfläche, ein eigener Skalenfaktor eingeführt, so kommt es natürlicherweise zu einer starken Korrelation zwischen beiden Parametern. Die Rauigkeit kann dann z.B. zuerst durch alleinige Verwendung der *CTR*-Intensitäten angepaßt werden.

Der Rauheitswert β kann in den häufiger verwendeten *root-mean-square*-Parameter σ_{rms} umgerechnet werden, der die Rauigkeit in Einheiten von [Å] angibt (d_{\perp} bezeichnet hierbei den Abstand zweier Terrassen senkrecht zur Oberfläche) [Rob86]:

$$\sigma_{\text{rms}} = \frac{\beta^{1/2}}{1-\beta} d_{\perp} \quad (3.27)$$

.

3.3.4 Streifender Einfall von Röntgenstrahlung

Betrachtet man den Festkörper als Kontinuum, so tritt Totalreflektion von Licht bei Unterschreitung des kritischen Winkels beim Übergang vom optisch dichteren zum optisch dünneren Medium auf. Dabei läuft an der Grenzfläche eine ins optisch dünnere Medium exponentiell gedämpfte Welle entlang. Im Gegensatz zu sichtbarem Licht ist für Röntgenstrahlung der Brechungsindex für die meisten Materialien minimal kleiner als eins (etwa um $1/10^5$), weshalb dieser Effekt zur Verstärkung des Oberflächensignals bei der Röntgenbeugung verwendet werden kann.

Der Brechungsindex n ist eine komplexwertige Größe, die sowohl die Änderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts im Medium als auch Absorptionseffekte beschreibt. Mit dem aus der Optik bekannten Snellius'schen Gesetz und den Fresnel-Formeln für Reflexion und Brechung elektromagnetischer Strahlung berechnet sich der Brechungsindex zu [Fei89]

$$n = 1 - \delta + i\beta^*, \quad \delta = \lambda^2 e^2 F(0) / 2\pi mc^2 V \quad (3.28)$$

Hier bezeichnet λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, $F(0)$ den Strukturfaktor bei verschwindendem Impulsübertrag, c die Lichtgeschwindigkeit, m und e die Elektro-

¹ Im hier verwendeten Analyseprogramm PROMETHEUS wird dies in der Intensitäts-Eingabedatei für jede (hkl)-Intensität durch die Angabe der l-Koordinate des nächsten Bragg-Reflexes gekennzeichnet. Der Rauheitsparameter β kann neben den Atompositionen zusätzlich angepaßt werden.

nenmasse und -ladung und V das Volumen der Elementarzelle. In den gegenüber δ kleinen Imaginärteil β^* fließen Röntgenstrahlung absorbierende Prozesse wie die Anregung innerer Atomschalen ein. Nähert man den Strukturfaktor $F(0)$ unter Vernachlässigung der Absorption durch die Summe der Kernladungszahlen in der Elementarzelle $\sum Z_j$ und setzt die Zahlenwerte ein, so wird aus Gl. (3.28)

$$n = 1 - \delta = 1 - 2.701 \times 10^{-6} \left(\sum Z_j / \sum A_j \right) \rho \lambda^2 \quad (3.29)$$

mit den Atommassen A_j , der Dichte ρ (in g/cm^3) und der Wellenlänge λ in \AA . Der kritische Winkel für Totalreflektion ($\cos \alpha_c = n$) läßt sich für kleine Winkel nähern als $\alpha_c = \sqrt{2\delta}$ und liegt für typische Wellenlängen um 1 \AA bei etwa $0.1 - 1^\circ$.

Bei Unterschreitung des kritischen Winkels läuft eine exponentiell in Richtung des Mediums gedämpfte Welle an der Oberfläche entlang, wodurch die Eindringtiefe erheblich reduziert wird. Das optimale Signal-Rauschverhältnis wird bei Einstrahlung unter dem kritischen Winkel α_c für äußere Totalreflexion erzielt. Der bei den Winkelscans auftretende Untergrund wird dadurch beträchtlich gesenkt, was vor allem an der Reduktion der thermisch diffus gestreuten Intensität und der Defektstreuung aus dem Volumen liegt. Allerdings variiert dann die gebeugte Intensität stark mit dem Einfallswinkel. Voraussetzung für eine Messung bei α_c ist eine exakt plangeschliffene Kristalloberfläche, eine Röntgenquelle mit einer Strahldivergenz kleiner als der kritische Winkel und ein sehr genau positionierbares Diffraktometer. Abb. 3.6 zeigt den Verlauf der Intensität bei Variation des Einfallswinkels für den $(0 \ 5/3 \ 0)$ -Überstrukturreflex der $\text{TiO}_2(100)$ - (1×3) -Oberfläche, der von H. Zajonz gemessen wurde [Zaj97]. Hier beträgt die Winkelbreite des Bereichs, innerhalb derer die Intensität konstant bleibt, nur 0.05° ($\alpha_c = 0.23^\circ$).

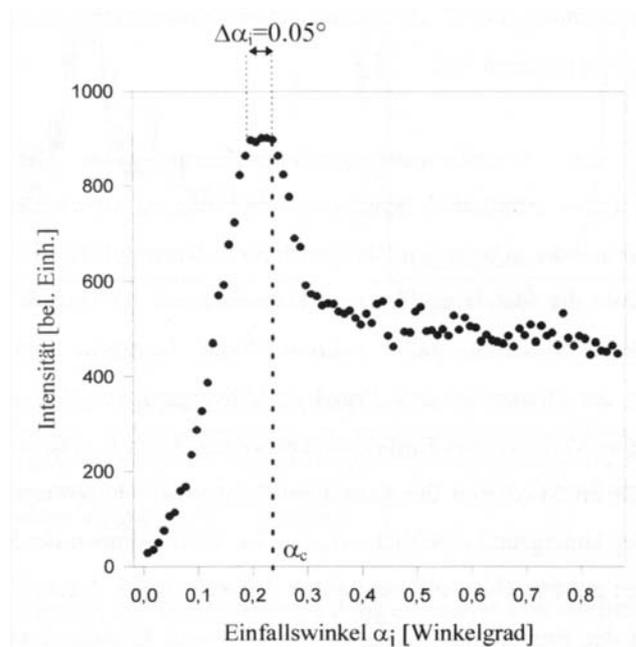


Abb. 3.6: Abhängigkeit der Intensität des $(0 \ 5/3 \ 0)$ -Überstrukturreflexes der $\text{TiO}_2(100)$ - (1×3) -Oberfläche vom Einfallswinkel α_i des Primärstrahls (kritischer Winkel $\alpha_c = 0.23^\circ$), entnommen aus [Zaj97].

² Im Falle von Magnetit befinden sich in der Elementarzelle 24 Eisenatome mit einer Masse von 55.85 u und 32 Sauerstoffatome mit einer Masse von 16.0 u. Damit ergibt sich: $\sum Z_j = 24 \times 26 + 32 \times 8 = 880$, $\sum A_j = 24 \times 55.85 + 32 \times 16.00 = 1852.4$. Bei einer Dichte von $\rho = 5.2003 \text{ g/cm}^3$ [Wea74] und der für die Messung benutzten Wellenlänge $\lambda = 0.826 \text{ \AA}$ ergibt sich der kritische Winkel zu $\alpha_c = 0.17^\circ$.

3.3.5 Meßprinzip und Beugungsanordnung

Nach der theoretischen Diskussion der Reflexintensitäten und deren Zusammenhang mit atomarer Struktur und Morphologie der Oberfläche soll im folgenden Kapitel die praktische Vorgehensweise und Versuchsanordnung zur Messung der Gitterstäbe beschrieben werden.

Alle in der vorliegenden Arbeit gemessenen Proben wurden erst im institutseigenen Labor mit Elektronenbeugung (LEED, SPA-LEED) und Augerelektronenspektroskopie untersucht. Die SXRD-Messung erfolgte dann an den Meßstationen zweier verschiedener Synchrotronstrahlungsquellen (Beamline W12, LURE, Orsay und Beamline ID3, ESRF, Grenoble), die mit Sechs-Kreis-Diffraktometern mit Z-Achsengeometrie ausgestattet waren. Durch für Röntgenstrahlung durchlässige Berylliumfenster wird die Probenoberfläche beleuchtet und die gebeugte Intensität zum außerhalb liegenden Detektor geführt. Die Oberflächennormale liegt bei der Z-Achsengeometrie in der Waagrechte und damit in der Polarisationsebene des Strahls, wodurch bei der Messung von *in plane*-Reflexen ($q_z = 0$) eine Polarisationskorrektur entfällt.

Abb. 3.7 zeigt schematisch die Anordnung und Bezeichnung der sechs Kreise für ein typisches in der Oberflächenröntgenbeugung verwendetes Diffraktometer. Mit den χ - und φ -Kreisen wird die Probenoberfläche so justiert, daß die Normale exakt parallel zur Rotationsachse des Kristalls (ω -Kreis) ausgerichtet ist. Dies kann optisch erfolgen mithilfe eines Lasers bzw. durch Beobachtung der Totalreflexion des Strahls mit einer Röntgenkamera (X-Ray-Eye). Anhand von Volumenreflexen wird die Probe

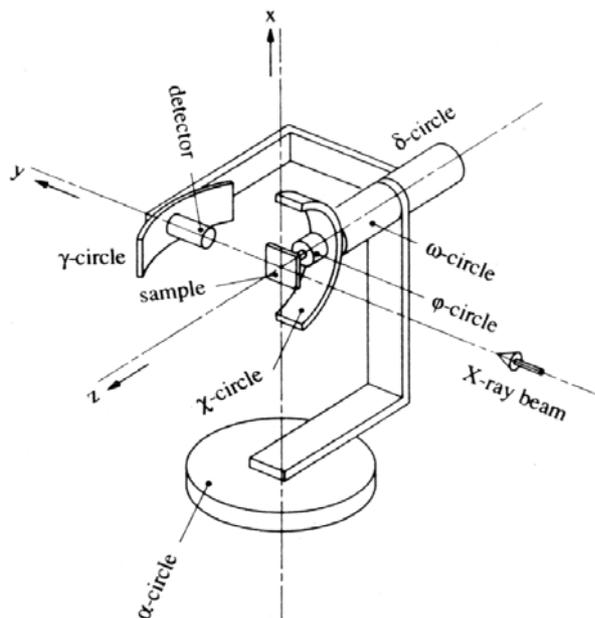


Abb. 3.7: Schema eines 6-Kreis-Diffraktometers für SXRD-Messungen: Die Probenoberfläche wird mit den χ - und φ -Kreisen so justiert, daß mit dem ω -Kreis eine Drehung um die Normale möglich ist. Der Einfallswinkel des Strahls kann mit dem α -Kreis eingestellt werden. Die Detektorpositionierung wird (*in plane*) durch den δ - und (*out of plane*) durch den γ -Kreis realisiert (Abb. aus [Loh93]).

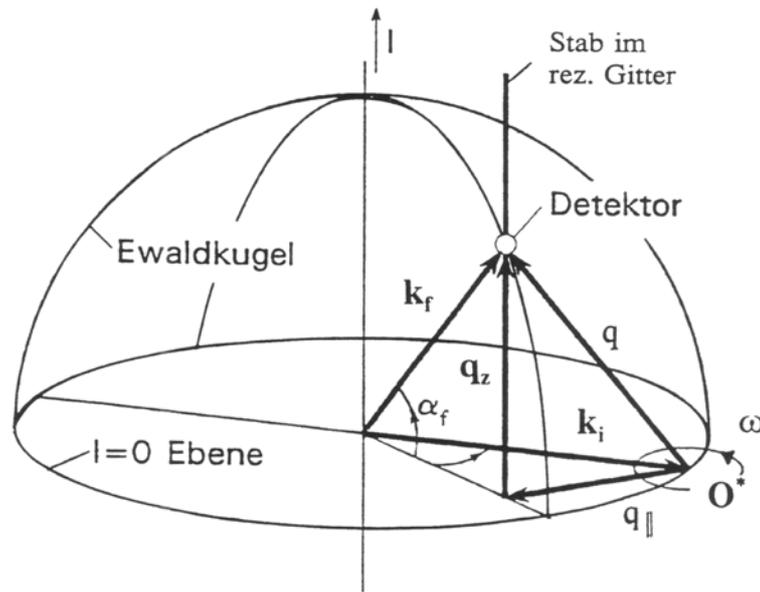


Abb. 3.8: Beugungsgeometrie für die Messung von Gitterstäben in der Oberflächenröntgenbeugung. Durch einfallenden Wellenvektor k_i (Richtung durch Primärstrahl festgelegt) und den gebeugten Wellenvektor k_f (durch Detektorposition fixiert) wird der Beugungsvektor q definiert, der sich in einen Anteil parallel und einen senkrecht zur Oberfläche zerlegen lässt [Mey94].

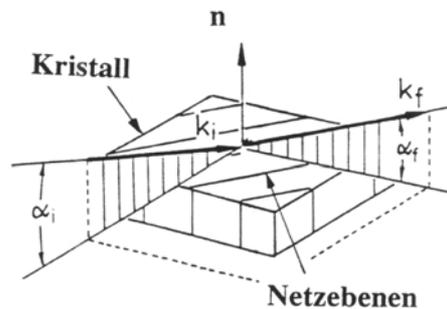


Abb. 3.9: Einfallender (k_i) und ausfallender Strahl k_f nach Beugung an den Netzebenen [Mey94].

kristallographisch orientiert. Wie in Abschnitt 3.3.4 erläutert, ist es zur Erhöhung der Oberflächensensitivität und zur Senkung des Untergrundsignals günstig, Einfallswinkel kleiner oder gleich dem kritischen Winkel für die Totalreflektion α_c einzustellen. Dies erfolgt mithilfe des α -Kreises. Die Positionierung des Detektors in der Meßgeometrie erfolgt in der Ebene (*in plane*) über den δ -Kreis und senkrecht dazu (*out of plane*) über den γ -Kreis. Variable Schlitzzsysteme vor der UHV-Kammer und vor dem Detektor begrenzen den einfallenden und gebeugten Strahl.

Bei der Oberflächenröntgenbeugung unter streifendem Einfall trifft der Primärstrahl mit dem Wellenvektor \bar{k}_i unter dem (sehr kleinen) Einfallswinkel α_i auf die Oberfläche (Abb. 3.9) und tritt als gebeugter Strahl \bar{k}_f unter dem Winkel α_f wieder aus.

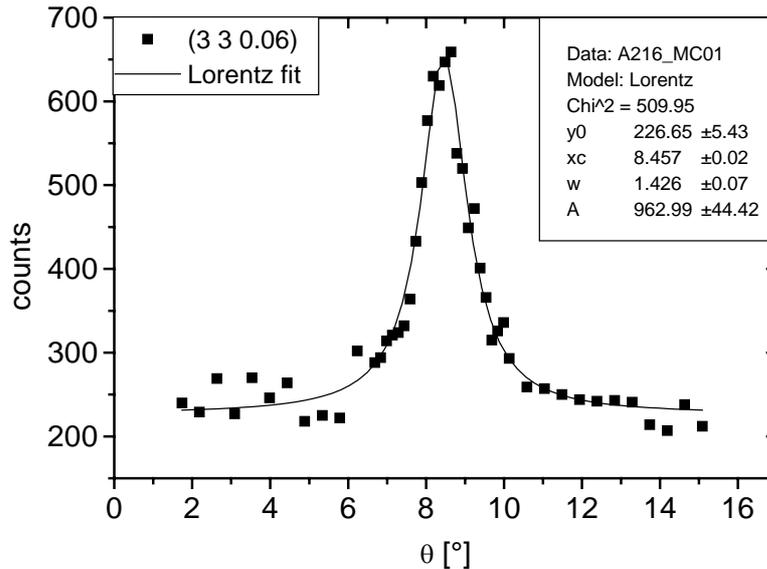


Abb. 3.9: Beispiel für einen ω - bzw. θ -Scan zur Bestimmung der Reflexintensität. Hier ist der (3 3 0.06)-*in plane*-Überstrukturreflex der $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ - $c(2\times 2)$ -Oberfläche abgebildet, der gut mit einer Lorentzfunktion zur Ermittlung der Integralintensität angepaßt werden kann.

Die Wellenvektoren \bar{k}_i und \bar{k}_f schließen dabei den Winkel von 2θ ein, ihre Richtung ist durch Primärstrahl und Detektorposition fixiert. In Abb. 3.8 ist die Beugungsgeometrie im reziproken Raum dargestellt, die zur Vermessung des Intensitätsverlaufs entlang von Gitterstäben verwendet wird. Bei der Ewald-Konstruktion wird durch die Differenz zwischen einfallendem und gebeugtem Wellenvektor der Beugungsvektor \bar{q} definiert, der sich in die Komponenten parallel zur Oberfläche q_{\parallel} und q_z senkrecht dazu zerlegen läßt. Zur Messung der Reflexintensität $I(\bar{q})$ wird nun die Ewaldkugel um den Ursprung O^* gedreht, die den reziproken Gitterstab in der Höhe q_z schneidet. Dies erreicht man durch Drehen des Kristalls um die Oberflächennormale \bar{n} unter gleichzeitiger Aufzeichnung der integrierten Intensität im Detektor. Wegen der Verwendung des entsprechenden Diffraktometerkreises aus Abb. 3.7 bezeichnet man eine derartige Meßkurve auch als ω - oder θ -Scan. Abb. 3.9 zeigt den (3 3 0.06)-*in plane*-Überstrukturreflex der $c(2\times 2)$ -rekonstruierten Magnetitfläche.

Bei einer justierten Probe mit bekannter Dimension der Oberflächenzelle sollte eine möglichst große Anzahl von Grundgitter- und Überstrukturstäben vermessen werden, die die dreidimensionale Information über die Oberflächenstruktur beinhalten. Eventuell können auch symmetrisch äquivalente Stäben gemessen werden, die eine exakte Festlegung des systematischen Fehlers ermöglichen. Darüberhinaus wird man im Fall einer Überstruktur auch einen möglichst vollständigen Satz von *in plane*-Daten bestimmen, also von Reflexen mit sehr geringem senkrechten Impulsübertrag ($q_z \approx 0$). Diese enthalten nur die Information über die entlang der Oberflächennormale projizierte Struktur und können im Rahmen einer Patterson- bzw. Differenzfouriersynthese wertvolle Hinweise auf wichtige Vektoren in der Elementarzelle bzw.

überschüssige Elektronendichte geben. Um einer möglichen Verschmutzung der Oberfläche während der Meßdauer Rechnung zu tragen, werden ein oder mehrere Kontrollreflexe in regelmäßigen Abständen mitgemessen und über deren Intensitätsabnahme der gesamte Datensatz nachkorrigiert.

Zusätzlich sind vor einer Verwendung der Reflexintensitäten im Rahmen einer Analyse drei weitere Korrekturen nötig: Die Flächenkorrektur berücksichtigt die unterschiedlich große vom Röntgenstrahl beleuchtete Fläche in Abhängigkeit von der Probenstellung und der vom Detektor erfaßten Fläche in Abhängigkeit von der Detektorposition. Hierbei geht die Breite der Strahl- und Detektorblenden ein. Die Lorentzkorrektur ist als Folge der winkelabhängigen Intensitätsmessung nötig, da für große Beträge des Streuvektors \bar{q}_\perp die Reflexe wesentlich schmaler erscheinen. Weiterhin erfordert die Nutzung der linear (horizontal in der Bahnebene der Elektronen) polarisierten Synchrotronstrahlung zusätzlich eine Polarisationskorrektur der *out of plane*-Reflexe, da die Intensität mit dem Quadrat des Kosinus des Ausfallswinkels abnimmt.

3.3.6 Gütefaktoren der Analyse: R-Werte, χ^2 und Goodness of Fit

Für die im letzten Schritt der Strukturanalyse durchgeführte Anpassung einer Modellstruktur an die gemessenen Daten stellt sich das Problem, die Abweichung der gemessenen Intensitätswerte (proportional zu $|F_{hkl}|^2$) von den berechneten zu minimieren. Das Optimierungsverfahren, z.B. ein *least-squares*-Algorithmus, das die Modellparameter variiert, benötigt hierfür eine Fehlerfunktion als Maß für diese Abweichung bzw. die Qualität des Fitergebnisses. Am Ende der Strukturverfeinerung schließlich benötigt man ein Kriterium, ob das beste Modell der Wirklichkeit sehr nahe kommt, also im Vergleich die anderen verworfen werden können. Da in der Literatur unterschiedliche Gütefaktoren in Gebrauch sind, die die gemessenen Daten unterschiedlich gewichten, sollen hier die wesentlichen aufgeführt werden.

In der Kristallographie verwendet man dazu den R-Wert, der die Abweichung der beobachteten Strukturfaktorbeträge $|F_{hkl}^{\text{OBS}}|$ von den berechneten $|F_{hkl}^{\text{CALC}}|$ aufsummiert und zur Summe der $|F_{hkl}^{\text{OBS}}|$ in Relation setzt. In dieser Arbeit wurden die Strukturen vor allem auf die Intensitäten, also auf $|F_{hkl}|^2$ verfeinert. Grundsätzlich werden dann die höheren Intensitäten stärker gewichtet als bei einer Verfeinerung auf die Beträge, was den Einfluß der *CTRs* meist etwas verstärkt. Der ungewichtete R-Wert, in den alle gemessenen Intensitäten mit dem gleichen Gewicht eingehen, berechnet sich in diesem Fall zu:

$$R_u = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{hkl}^{\text{OBS}}|^2 - |F_{hkl}^{\text{CALC}}|^2 \right|}{\sum_{hkl} |F_{hkl}^{\text{OBS}}|^2} \quad (3.30)$$

Eine Verfeinerung nach R_u bewirkt eine möglichst optimale Anpassung an jede einzelne mit einem Fehler $\sigma(|F_{hkl}|^2)$ behafteten Intensität, so daß eventuelle Abweichungen überinterpretiert werden. Besonders bei der gleichzeitigen Analyse von Grundgitterstäben mit meist hoher Intensität und vergleichsweise schwächeren Überstrukturstäben ist der ungewichtete R-Wert eher ungünstig, während er für reine *truncation rod*- oder Überstrukturdaten gut geeignet ist. Bei kombinierten Analysen wird daher der mit dem Meßfehler gewichtete R-Wert herangezogen:

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w_{hkl} \left| |F_{hkl}^{OBS}|^2 - |F_{hkl}^{CALC}|^2 \right|}{\sum_{hkl} w_{hkl} |F_{hkl}^{OBS}|^2}} \quad (3.31)$$

$$\text{Gewichtungsfaktor } w_{hkl} = 1/\sigma(|F_{hkl}|^2)$$

Skalieren die Fehler mit der Intensität, spielen also systematische Fehler etwa durch schlechte Übereinstimmung symmetrisch äquivalenter Reflexe keine große Rolle, ist der Unterschied zwischen gewichtetem und ungewichtetem R-Wert meist gering.

Ein anderes häufig verwendetes Kriterium für die Güte eines Fitergebnisses ist die reduzierte χ^2 -Funktion, bzw. deren Wurzel, der sogenannte 'Goodness of Fit' (GoF). Hierbei wird die Abweichung zwischen gemessenen und berechneten Intensitäten in Relation gesetzt zu deren Meßfehlern σ_{hkl} :

$$\chi^2 = \frac{1}{N-P} \sum_{hkl} \frac{\left(|F_{hkl}^{OBS}|^2 - |F_{hkl}^{CALC}|^2 \right)^2}{\sigma(|F_{hkl}|^2)^2} \quad (3.32)$$

$$\text{GoF} = \sqrt{\chi^2}$$

In den Wert geht mit dem Faktor $1/(N-P)$ auch die Differenz zwischen der Anzahl der Datenpunkte N und der angepaßten Parameter P ein, wodurch bei einer guten Übereinstimmung bei kleinem χ^2 -Wert eine ausreichende Überbestimmtheit garantiert ist. Der χ^2 -Gütefaktor wird alternativ oft als Verfeinerungsfaktor verwendet, während sich mit dem GoF-Wert unterschiedliche Strukturmodelle für einen Datensatz oder Modelle mit unterschiedlicher Anzahl verfeinerter Parameter auf signifikante Verbesserung vergleichen lassen. Für ein optimales Fitresultat und korrekt bestimmte Meßfehler erwartet man einen χ^2 -Wert (und einen GoF) von 1.0, bei einem Wert deutlich größer als eins sind dagegen noch nicht alle strukturellen Details erfaßt. Dagegen kann man bei Werten deutlich kleiner als eins von einer Unterbestimmung des Problems ausgehen (bei korrekt bestimmten Fehlern), andernfalls sind die Fehler zu groß gewählt.

4. Stabilität und Strukturprinzipien bei Metalloxydoberflächen

Im Gegensatz zu Metalloberflächen, die geringe vertikale Schichtrelaxationen im Bereich einiger Prozent zeigen, können bei Oxidoberflächen sehr massive Lageänderungen der Atome eintreten. Die Störung des Potentials durch Bildung einer freien Oberfläche wirkt sich auf die Atome, die im Volumen streng periodisch angeordnet sind, auf drei verschiedene Weisen aus:

- durch Relaxationen, also Änderungen der interplanaren Abstände,
- durch sog. *'rumpling'*, einer differentiellen Relaxation, bei der Anionen und Kationen verschieden starke bzw. gerichtete Relaxationen zeigen, und
- durch Ausbildung von Rekonstruktionen (Umgruppierung der Atome), die mit einer Änderung der Oberflächenperiodizität verbunden sind.

Eine treffende Charakterisierung einer experimentell untersuchten Oberfläche ist bei vielen Oxiden nur schwer möglich: viele beobachtete Rekonstruktionen sind nicht intrinsisch, sondern treten beispielsweise durch eine Ordnung der bei der Präparation erzeugten Sauerstoffleerstellen auf. Weiterhin erlauben die betrachteten komplizierteren Oxidstrukturen mehrere nichtäquivalente Terminierungsschnitte.

Aufgrund der isolierenden Eigenschaften vieler Oxide und der Schwierigkeit in der Präparation stöchiometrischer Einkristallobereflächen gibt es zur Zeit noch relativ wenige vollständige, meist mit niederenergetischer Elektronenbeugung (LEED) durchgeführte Strukturanalysen. Die Oberflächenröntgenbeugung (SXR) ist wegen des geringen Streuquerschnitts des Sauerstoffs erst seit etwa zehn Jahren durch Messung an intensiven und brillanten Synchrotronstrahlungsquellen möglich. Daneben sind seit kürzerer Zeit spektroskopische Methoden an Oxidoberflächen weiterentwickelt worden, die wichtige Hinweise auf die lokale elektronische Struktur und Koordinationsgeometrie liefern. Das folgende Kapitel ist der Versuch, allgemeine theoretische Konzepte zur Stabilität von Oxidoberflächen und einige vorhandene, exakte Strukturanalysen in knapper Form darzustellen. Da nicht alle existierenden Arbeiten explizit zitiert werden können, sind weitergehende Informationen aus den umfassenderen Review-Artikeln von C. Noguera [Nog00] und H.-J. Freund [Fre99] zu entnehmen. Speziell mit SXR untersuchte Oxidoberflächen werden bei G. Renaud [Ren98] behandelt.

4.1 Stabilitätskriterien

Elektrostatistische Stabilität bei ionischen Oxiden:

Alle Ionenkristalle lassen sich senkrecht zur Oberfläche als eine Stapelfolge von elektrisch neutralen Wiederholeinheiten ansehen, also aus einer oder mehrer Atomlagen, die aus geladenen Kationen und Anionen aufgebaut sind. Entsprechend der Verteilung der Ladung und des elektrischen Dipolmoments auf die Ebenen innerhalb

der Wiederholeinheit lassen sich nach P.W. Tasker die Terminierungsflächen von Ionenkristallen energetisch in drei Klassen einteilen [Tas79], die in Abb. 4.1 abgebildet sind: Bei Typ 1- wie auch bei Typ 2-Oberflächen verschwindet das Dipolmoment μ innerhalb der vertikalen Struktureinheit (durch eckige Klammern markiert). Diese Oberflächen sind daher stabil, insbesondere die Typ-1-Oberfläche mit einer verschwindenden Gesamtladung Q innerhalb jeder atomaren Ebene. Bei den Typ 3-Oberflächen (z. B. Magnetit(001) und (111)) trägt jede Struktureinheit senkrecht zur Oberfläche ein nichtverschwindendes Dipolmoment, was beim Aufbau des Kristalls aus unendlich vielen Einheiten zu einer divergierenden elektrostatischen Oberflächenenergie führen würde. Derartige polare Flächen sind also prinzipiell instabil

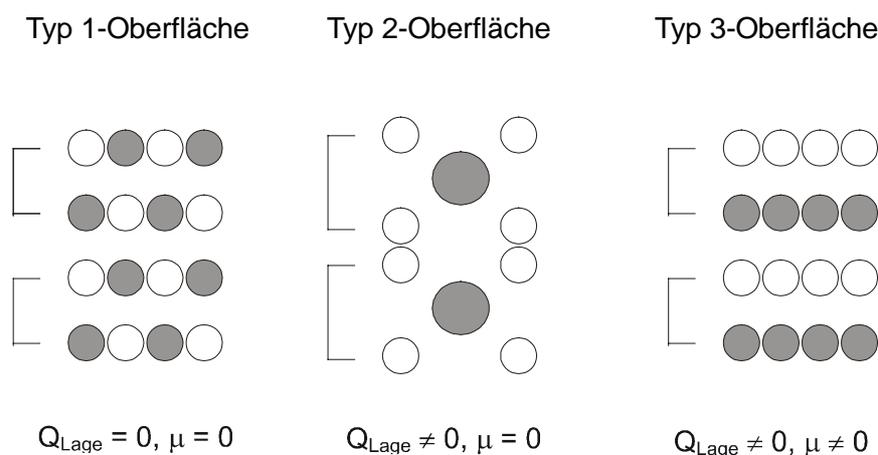


Abb. 4.1: Einteilung der Isolatoroberflächen in drei Klassen nach fallender Stabilität (nach [Tas79]). Q bezeichnet die Gesamtladung innerhalb der aus negativen (dunkel) und positiven Ionen (hell) aufgebauten Lagen, μ das resultierende elektrische Dipolmoment der Wiederholeinheit (durch eckige Klammern markiert). Eine Typ 3-Oberfläche ist prinzipiell instabil.

und zeigen auch in der experimentellen Untersuchung vielfach Rekonstruktionen und starke Relaxationen¹. Beispiele für polare Flächen bei einfachen Kristallstrukturen sind die (001)- und (110)-Fläche bei Oxiden mit Zinkblende- und die (111)-Flächen bei Oxiden mit NaCl-Struktur.

Eine Möglichkeit, trotz der polaren Terminierung eine elektrostatisch stabilisierte Oberfläche zu erhalten, liegt in der Kompensation oder Reduktion der Ladungsdichte der obersten Atomlage oder -lagen. Dies kann auf folgende Weise geschehen:

1. Desorption von Ionen der obersten Atomlagen, die bei regelmäßiger Umordnung mit einer entsprechend beobachtbaren Überstruktur verbunden ist,
2. Adsorption von geladenen Teilchen aus dem Restgas (Protonen, OH-Gruppen) bewirken eine Ladungskompensation,

¹ besitzen die Bindungen neben einem ionischen auch einen kovalenten Anteil wie bei vielen Übergangsmetalloxiden, kann den Ionen nicht mehr einfach ihre Valenzladung zugewiesen werden. Daher ist die Entscheidung, ob es sich bei einer Fläche um eine polare handelt, nicht immer einfach zu treffen.

3. Starke Relaxationen der oberen/obersten Atomlage(n), die mit einer Modifikation der elektronischen Zustandsdichte und damit der Elektronendichteverteilung an der Oberfläche verbunden sind. Dies führt zu einer Änderung des ionischen Bindungscharakters hin zu einem eher kovalentem oder metallischem Verhalten an der Oberfläche [Nog00]. Oft verschiebt sich dabei das Leitungsband der äußeren Metallkationenlagen zu tieferen, das Valenzband der äußeren Sauerstoffschichten zu höheren Energien. Für MgO(111) wurde theoretisch ein Überlappen der Energiebänder vorhergesagt [Poj97]. In diesem Fall wird die Oberfläche metallisch und ermöglicht damit einen Ladungstransfer vom Sauerstoff-Valenz- zum Magnesium-Leitungsband, welcher die Überschussladung abbaut. Grundsätzlich bewirken Relaxationen genau wie bei nichtpolaren Oberflächen ein Absenken der Oberflächenenergie; nur wenn damit auch eine Modifikation der Ladungsdichte verbunden ist, kann die divergierende elektrostatische Energie ausgeglichen werden.
4. Durch mehrere Lagen umfassende Rekonstruktionen wie bei den oktopolaren Rekonstruktionen und Mikrofacettierungen der (111)-Ebene bei Kristallen mit NaCl-Struktur. In diesem Fall wird die ursprüngliche Ebene durch ladungsneutrale {100}-Facetten ersetzt.

4.2 Modelle für die elektronische Struktur bei Übergangsmetalloxiden

Für die Beschreibung der Metall-Sauerstoff-Bindungsverhältnisse in einem kristallinen Festkörper existieren mehrere Konzepte, die ihren Ursprung in physikalischen und chemischen Modellansätzen haben:

In erster Näherung kann eine vollständige Ionisierung der atomaren Partner als ausreichende Grundannahme angesehen werden. Da aber der kovalente Anteil mit seiner richtungsabhängigen Bindung bei den Übergangsmetalloxiden oft wesentlich ist, haben sich hier die Konzepte der Autokompensation und das *electron counting model* aus dem Bereich der Verbindungshalbleiter etabliert. Neuere Ansätze wie das *bond-transfer model* versuchen, einen von der Ionizität der Bindung abhängigen Übergang zwischen diesen beiden reinen Bindungstypen zu schaffen, der besonders auf polare Übergangsmetalloxidflächen anwendbar ist.

Vollständige Ionisation: Im diesem Grenzfall werden den Oberflächenatomen dieselben formalen Ladungen zugewiesen wie den Volumenatomen. So erhält beispielsweise O die Ladung -2, Al +3, Fe in Fe_2O_3 +3 usw. Damit können eventuell vorhandene Dipolmomente der Wiederholeinheit senkrecht zur Oberfläche berechnet werden, was für viele stark ionische Oxide eine ausreichend genaue Einschätzung der Stabilität erlaubt. Dagegen versagt das Modell oft bei Übergangsmetalloxiden, etwa bei dem System der sauerstoffterminierten $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche, für die es als einzige stabile Konfiguration die Terminierung mit einer einzelnen Fe-Lage vorhersagt, während präparationsabhängig verschiedene Terminierungen existieren.

Electron counting model und das Autokompensationsprinzip: Ursprünglich für Stabilitätsbetrachtungen von rein kovalenten Verbindungshalbleitern wie GaAs oder ZnSe eingeführt [Pas89], wurde das Autokompensationsmodell auch in der Betrachtung von Übergangsmetalloxiden angewendet. In der ursprünglichen Sichtweise sind die tetraedrisch koordinierten Atome der Halbleiterkristalle sp_3 -hybridisiert. An der Oberfläche existieren durch die fehlenden Bindungspartner unabgesättigte Bindungen, sog. *dangling bonds*, deren Anzahl bei einer stabilen Konfiguration möglichst niedrig ist. Es gilt dabei als Stabilitätskriterium, daß die Überschußladungen der *dangling bonds* der Kationen (elektropositiver Partner) die fehlende Ladung der Anion-abgeleiteten *dangling bonds* (elektronegativer Partner) möglichst vollständig kompensieren sollten. Damit sind die *dangling bonds* der Kationen vollständig leer und die der Anionen vollständig gefüllt, die Oberfläche ist somit 'autokompensiert'. Formal entspricht dieser Ansatz völlig dem zuvor erwähnten Schema von Tasker für Ionenkristalle. Die notwendige Ladungsneutralität dient der Reduktion des Oberflächen-Coulomb-Potentials und kann durch eine Rekonstruktion der Oberfläche erzielt werden.

Um das Auffüllen der unabgesättigten Bindung an der Oberfläche zu berechnen, wird das *electron counting model* herangezogen: hierzu nimmt man an, daß jedes Atom die seiner Valenz im Volumen entsprechende Ladung in die chemische Bindung einbringt, wobei die Koordination berücksichtigt werden muß. So gibt ein Fe^{3+} -Kation auf einem Tetraederplatz im Magnetit (Fe_3O_4) $3 \cdot \frac{1}{4}$ Elektronen in eine Bindung, ein Fe^{3+} auf einem Oktaederplatz dagegen $3 \cdot \frac{1}{6} = \frac{1}{2}$ Elektron. Es wird also vorausgesetzt, daß an der Oberfläche und im Volumen die Anzahl der in die Bindung fließenden Ladungen erhalten bleibt, was aber *per se* nicht erfüllt sein muß.

Grundsätzlich läuft das Prinzip der Autokompensation bei polaren Oberflächen auf einen Ausgleich der Ladungen zur Elimination des Dipolmoments hinaus, weshalb solche Oberflächen dann auch als 'ladungsneutral' bezeichnet werden [Nog00].

Bond transfer model:

Ein interessanter neuer Ansatz wurde von C. Noguera et al. vorgestellt [Nog00], der bei Ladungstransfer-Oxiden dem gesamten Spektrum von kovalentem (bzw. ionischem) Bindungscharakter Rechnung trägt. Mittels eines *tight binding*-Ansatzes werden hier die Eigenzustände des Oxids nach den Valenzatom-Orbitalen entwickelt und durch Integration der lokalen Zustandsdichte bis zur Fermi-Kante für jede Bindung charakteristische Ladungen $\Delta_{A_i C_j}$ bestimmt, die aus dem Überlapp der Atomorbitale resultieren. Für einfache isolierende Oxide berechnen sich dann die Ladung der Anionen A_i und Kationen C_j mit den formalen Valenzen Q_A^0 und Q_C^0 als

$$Q_{A_i} = Q_A^0 + \sum_{C_j} \Delta_{A_i C_j} \quad Q_{C_j} = Q_C^0 - \sum_{A_i} \Delta_{A_i C_j},$$

wobei die Summation über alle nächsten Nachbar-Atome läuft. Bei Teilbesetzung von Leitungs- oder Valenzbandzuständen in kovalenten Systemen werden zusätzlich Korrekturterme hinzugefügt.

4.3 Rekonstruktion verschiedener Oxidoberflächen

Besonders ausgeprägte Relaxationen treten bei den ladungsneutralen polaren Oberflächen auf, was sowohl in theoretischen Stabilitätsuntersuchungen vorhergesagt als auch in Experimenten nachgewiesen werden konnte [Fre99]. Die meist schlechte quantitative Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *ab initio*-Rechnungen zeigt ein noch bestehendes Defizit in der theoretischen Beschreibung der oxidischen Bindung auf.

Die mit am besten untersuchten polaren Metalloxidoberflächen sind die $\text{TiO}_2(100)$ - und $\text{TiO}_2(110)$ -Oberflächen der Titanoxidmodifikation Rutil. Dieses System wird oft auch als Modellsystem für die Übergangsmetalloxide betrachtet. TiO_2 besitzt die tetragonale Rutilstruktur, in der die Ti-Atome sechsfach und die O-Atome dreifach vom anderen Bindungspartner koordiniert sind.

Mit SXRD wurde von G. Charlton und Mitarbeitern für die $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche eine vollständige Strukturanalyse durchgeführt [Cha97]: die Terminierung der $p(1 \times 1)$ -Struktur besteht aus einer Sauerstofflage mit einem um 30 % reduzierten Abstand zur darunterliegenden Ti-O-Ebene, in der jeweils die Hälfte der Ti-Ionen fünffach, die andere Hälfte vollständig sechsfach mit O koordiniert sind. Die sechsfach koordinierten Ti-Atome relaxieren nach außen, die fünffach unterkoordinierten Ti-Atome nach innen (Abb. 4.2, durch Pfeile verdeutlicht). Dies führt zu einem 'rumpling', also einer vertikalen Verzerrung der vorher glatten Ti-Lage von $0.3 \pm 0.1 \text{ \AA}$ in der obersten und etwa der halben Amplitude in der darunterliegenden Lage. Die Ti-O-Bindungslängen ändern sich dabei relativ stark über einen Bereich von minimal -11.3 % Kontraktion bis maximal +9.3 % Expansion gegenüber den Volumenabständen.

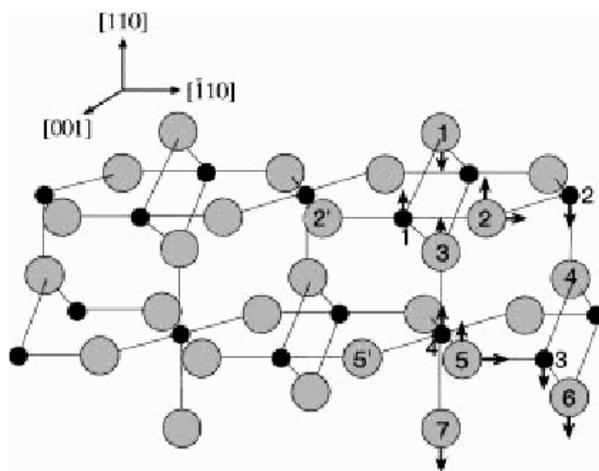


Abb. 4.2: Schemazeichnung der relaxierten $\text{TiO}_2(110)$ - $p(1 \times 1)$ -Fläche, nach der Strukturanalyse aus [Cha97]. Die Sauerstoffe sind grau, die Ti-Atome schwarz dargestellt.

Gut zutreffend sind die von Tasker [Tas79] formulierten Stabilitätskriterien z.B. für die polaren (111)-Flächen bei den einfachen kubischen Oxiden mit NaCl-Struktur und hohem ionischen Charakter wie NiO und MgO. Die **NiO(111)**-Fläche von Einkristallen wie von dünnen Filmen [Bar97, Roh94, Cap95] weist bei fast allen sorgfältigen, stöchiometrieerhaltenden Präparationen eine $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion auf, für die meist eine oktopolare Rekonstruktion vorgeschlagen wird. Dabei wird die Oberfläche aus Mikrofacetten der Größe und Orientierung der {001}-Fläche einer Elementarzelle gebildet, entsprechend aneinandergereihten Würfecken. Bei einem 5 ML dünnen NiO(111)/Au(111)-Film ergab eine SXR-Untersuchung sowohl Ni- als auch O-terminierte Oktopole als Abschlußschicht [Bar00], während ein an Luft getemperter Einkristall Oktopole mit ausschließlicher Ni-Terminierung aufwies [Bar99]. Wird dieser Kristall im UHV bei 950 K getempert, ändert sich die atomare Struktur der Rekonstruktion, die dann nur noch zwei Atomlagen umfaßt. Dagegen ist die in Anwesenheit von Wasser beobachtete $p(1 \times 1)$ -Fläche von NiO(111)/Ni(111) wahrscheinlich durch OH-Gruppen stabilisiert und läßt sich reversibel in die $p(2 \times 2)$ -Fläche überführen [Cap93].

Ähnliche Ergebnisse erhält man für die durch Oxidation von Fe(110) und -(111)-Kristallen erzeugten **FeO(111)**-Dünnschichten, die eine (2×2) -Rekonstruktion aufweisen [Cap95, Kim97b]. Verwendet man dagegen Pt(001) und (111) als Substrat bei abwechselndem Fe-Aufdampfen und Oxidation, sind die entstehenden Fe-O-Doppellagen hexagonal dichtgepackt und die atomaren Abstände lateral stark erweitert gegenüber den der Oxid-Volumenkristalle [Rit98]. Die äußere Lage besteht immer aus Sauerstoffatomen. Der Lagenabstand ist dabei gleichzeitig stark reduziert (verglichen mit dem Volumenabstand von FeO), was in Folge zu einer Reduktion des Fe-O-Bindungsabstandes von 2.15 auf 1.95 Å führt. Durch leichte Rotation gegenüber der Substratrichtung entstehen hier Koinzidenzstrukturen mit großer Periodenlänge. Dabei wird nicht durch eine Rekonstruktion der polaren (111)-Ebene, sondern durch eine vertikale Kontraktion eine Depolarisierung und damit Stabilisierung erzielt.

Bei der **MgO(111)**-Oberfläche traten nach einer Hochtemperaturbehandlung an Luft bei 1720 K drei verschiedene Rekonstruktionen auf ((2×2) , $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$), für die als Modell jeweils eine Terminierung mit Sauerstoff-Trimeren, zentriert über den darunterliegenden Mg-Atomen, vorgeschlagen wurde [Pla98]. An in Luft oder in einem UHV-Sauerstoff-Plasma bei 1075 K getemperten Einkristallproben wurde allerdings eine $p(1 \times 1)$ -Oberfläche beobachtet [Roh94]. Dies ist vermutlich die Folge der Adsorption von Protonen bzw. OH-Gruppen, die die Oberflächenladung bereitstellen. Aus den XPD-Messungen läßt sich eine terminierende Sauerstofflage ableiten, die durch gebundene Wasserstoffatome stabilisiert wird.

Neben verschiedenen Untersuchungen von durch Oxidation erzeugten CoO-Dünnschichten wurde für eine **CoO(111)**-Einkristallfläche eine SXR-Messung durchgeführt [Moc00]. Dabei konnte eine epitaktische $\text{Co}_3\text{O}_4(111)$ -Lage auf dem CoO-Substrat nachgewiesen werden, wobei die [111]- und [100]-Richtungen bei beiden Kristallsystemen übereinstimmen. Durch Tempern an Luft bzw. im UHV kann die ursprüng-

liche Stöchiometrie nicht wiederhergestellt werden, es werden dagegen metallische Co-Inseln gebildet.

Für die nichtpolare **MgO(001)-Fläche** existieren zahlreiche experimentelle und theoretische Untersuchungen, die für diese stabile Typ 1-Fläche das Auftreten von nur minimalen Relaxationen belegen. Theoretische Rechnungen mit dem Modell einer unrekonstruierten Oberfläche ergeben eine differentielle Relaxation (*'rumpling'*) in einer Stärke von 2%, wobei sich die Kationen relativ zu den Anionen stärker zum Kristallvolumen hin verschieben [Alf00]. Die Ursache hierfür wird in der unterschiedlichen Polarisierbarkeit der beiden Atomtypen gesehen, verbunden mit einer durch Überlappung von Valenz- und Leitungsband bewirkten Ladungskompensation. Eine LEED-I/V-Studie gibt als quantitatives Ergebnis für die differentielle Relaxation einen Wert von $\Delta_{1\perp}/d_{12} = 5.0 \pm 2.5 \%$ und für die Relaxation der ersten Lage $\delta_{12\perp}/d_{12} = 1.0 \pm 2.0 \%^2$ [Bla91]. Dabei sind die Mg-Atome leicht einwärts, die Sauerstoffe leicht nach außen relaxiert. Neuere, mit Oberflächenröntgenbeugung erzielte Ergebnisse ergeben dagegen für die obengenannten Größen Werte von $1.07 \pm 0.5 \%$ und $-0.56 \pm 0.35 \%$ [Rob98]. Qualitativ ähnliche Ergebnisse wurden für andere (001)-Oberflächen der Oxide mit NaCl-Struktur wie etwa **NiO** und **CoO** gefunden.

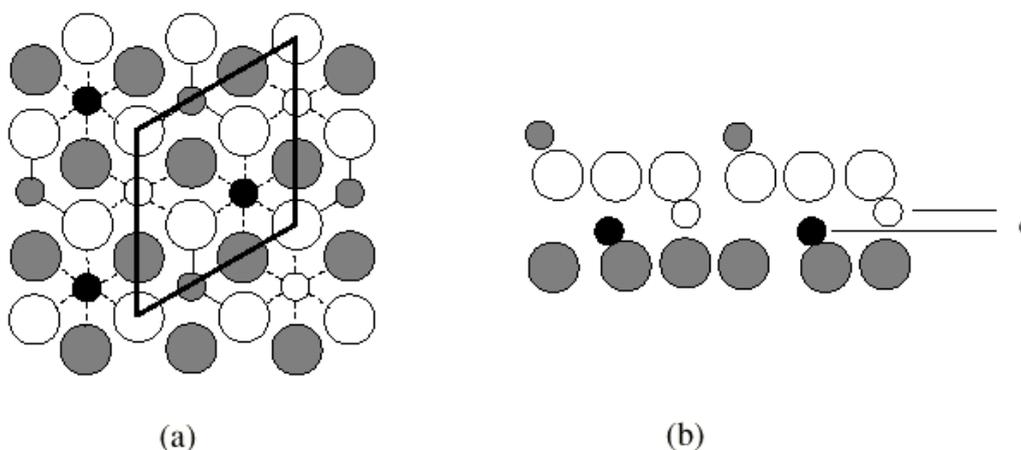


Abb. 4.3: Die (0001)-Ebene der Korundstruktur in Aufsicht (a) und Seitenansicht (b) [Nog00]. Je zwei hexagonal dichtgepackte Sauerstofflagen (große Kreise) sind durch zwei Kationlagen in geringem Abstand d (0.485 \AA bei $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) getrennt. Es gibt also drei chemisch unterscheidbare Terminierungen.

Von den Oxidflächen mit dichtgepackten Sauerstofflagen wurden die **(0001)-Flächen** von den **Oxiden mit Korundstruktur** $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [Gué97], Cr_2O_3 [Reb96] und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [Wan98] systematisch untersucht. In der [0001]-Richtung sind in der Volumenstruktur die hexagonalen, in ABAB-Packungsreihenfolge angeordneten Sauerstoffebenen durch je zwei nah beieinanderliegende Kationlagen getrennt (Abb. 4.3). Für alle drei

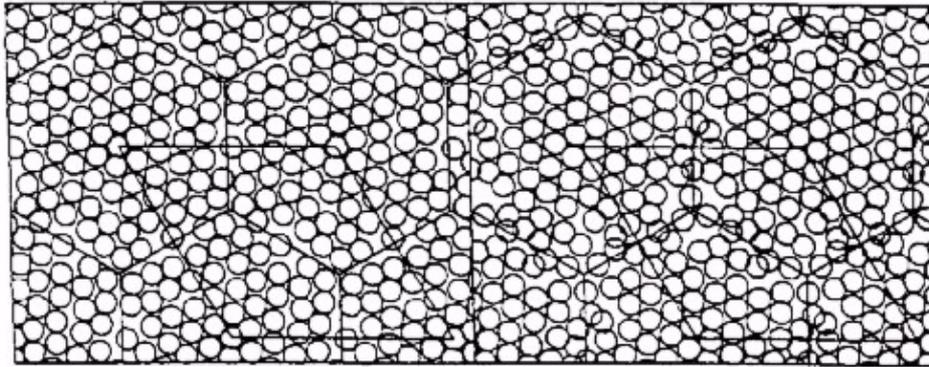
² Beide Prozentangaben beziehen sich auf Höhendifferenzen senkrecht zur Oberfläche (z-Lage) in Relation zum ersten Lagenabstand d_{12} , wobei die Symbole Δ für den Abstand $z(\text{Anion}) - z(\text{Kation})$ und δ für die Veränderung gegenüber dem ursprünglichen Lagenabstand verwendet wird.

Systeme wurde eine Terminierung durch eine einfache Lage aus den Metall-Anionen gefunden (4.3 b). Die dabei entstehende Wiederholeinheit Metall/O₃/Metall ist die einzig mögliche Anordnung mit verschwindendem Dipolmoment. Die äußere Metallschicht ist in allen Fällen stark einwärts relaxiert (bei Raumtemperatur: Al₂O₃: -51%, Cr₂O₃: -50%, Fe₂O₃: -57% des Abstandes Δ_0 zur darunterliegenden nächsten Sauerstofflage), was zur Reduktion der Polarität beiträgt [Fre99]. Der Effekt ist hier so stark ausgeprägt, weil die äußerste Kationlage nur dreifach koordiniert ist, verglichen mit der sechsfachen Koordination im Volumen. Gleichzeitig treten weitere starke negative Relaxationen in der Größenordnung von 30 % des Lagenabstandes zwischen der 4. Metallschicht und der darunterliegenden Sauerstoffschicht auf. Bis zur sechsten Lage ergeben die Strukturanalysen signifikante Positionsveränderungen. Allerdings tritt bei Wachstum von Fe₂O₃(0001)-Filmen unter hohem Sauerstoffpartialdruck parallel zu der eben beschriebenen Metall- auch eine Sauerstoffterminierung auf [Wan98], die durch starke Relaxationen bis in tiefere Lagen und Ladungsdichteumverteilung stabilisiert wird. Dies ist ein weiterer Hinweis, daß das einfache elektrostatische Bild bei den Übergangsmetalloxiden mit nicht rein ionischem Charakter allein nicht mehr gültig ist.

Eine erstaunliche Vielfalt geordneter Oberflächenstrukturen zeigt die intensiv untersuchte α -Al₂O₃(0001)-Oberfläche, die auch für die in dieser Arbeit behandelten dünnen Oxidfilme auf den NiAl-Legierungen besondere Relevanz hat. Bei steigender Präparationstemperatur im UHV werden nacheinander die folgenden vier Rekonstruktionen durchlaufen [Ren98]:

bis 1270K: (1 × 1),
 ab 1370 K: ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°,
 ab 1420 K: ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$)R30°,
 ab 1520 K: ($3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$)R30°,
 und ab 1570 K: ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)R±9°.

Mit Oberflächenröntgenbeugung durchgeführte Analysen konnten die (1 × 1)-Struktur eindeutig charakterisieren [Gué97]: Sie ist durch eine einfache Al-Lage terminiert mit einem um 51% reduzierten ersten Lagenabstand. Durch laterale Verschiebungen der Sauerstoffatome in der zweiten Lage reduzieren sich die Al-O-Bindungsabstände nur um 4.5 - 6.1%. Die folgenden tieferen Lagen weisen Relaxationen von +16%, -29% und +20% auf. Die auch an Luft stabile ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)R±9°-Hochtemperaturrekonstruktion entsteht durch vollständige Desorption der obersten beiden Sauerstofflagen und konnte durch Analyse eines *in plane*-Datensatzes gelöst werden [Ren94]: Die Überstruktur besteht aus zwei obersten metallischen Al(111)-Lagen mit wabenförmig angeordneten Domänen, die im Zentrum eine hohe Ordnung und am Rande eine starke Fehlordnung aufweisen. Abb. 4.4 zeigt die äußere, besser geordnete und die darunter auf dem α -Al₂O₃(0001)-Substrat liegende, weniger gut geordnete Aluminiumschicht. Die metastabile ($3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$)R30°-Rekonstruktion wurde dagegen einer kombinierten Analyse aus SXRD und Energieminimierungsrechnungen unterzogen. Die von den Bragg-Peaks überlagerten ganzzahligen *in plane*-Überstrukturreflexe wurden aus der simulierten Struktur gewonnen, um für eine Pattersonanalyse einen



More ordered plane More disordered plane

Abb. 4.4: Die zwei obersten Al-Lagen der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)\text{-}(\sqrt{31}\times\sqrt{31})\text{R}\pm 9^\circ$ -Rekonstruktion als Ergebnis der Patterson-Analyse aus [Ren94]. Links die besser geordnete äußerste Lage, rechts die an das Oxid grenzende, stärker fehlgeordnete Lage.

vollständigen Datensatz zu erhalten [Vil02]. Wie im Fall der $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})\text{R}\pm 9^\circ$ -Struktur entsteht die kommensurable hexagonale Überstruktur (Gitterkonstante 24.72 Å) durch zwei dichtgepackte Al-Lagen, die hier allerdings hochgeordnet in Form von dreieckigen Domänen, getrennt durch regelmäßige Domänengrenzen, vorliegen.

5 Die Rekonstruktion der Fe₃O₄(001)-Oberfläche

In erster Näherung und als Ausgangspunkt der Betrachtungen ist die atomare Struktur von Kristalloberflächen durch die zugrundeliegende Volumenstruktur vorgegeben, die aber Transformationen unterworfen sein kann. Daher wird im folgenden Abschnitt 5.1 zunächst auf die verschiedenen Eisenoxidphasen eingegangen, die sich etwa bei Variation der Temperatur ineinander umwandeln können. In Kap. 5.2 folgt die detaillierte Aufstellung der Literaturergebnisse für die Fe₃O₄(001)-Oberfläche, um in Kap. 5.3 auf die SXRD-Messungen und in Kap. 5.4 auf die Strukturanalyse einzugehen.

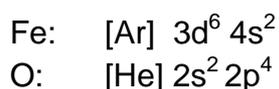
5.1 Struktur und Eigenschaften der verschiedenen Eisenoxidphasen

Das Mineral Magnetit, das aus O²⁻-Ionen und Fe²⁺- bzw. Fe³⁺-Kationen besteht, gehört als Eisenoxid zur Gruppe der Übergangsmetalloxide mit überwiegend ionischem Charakter. In vielen strukturellen und physikalischen Aspekten unterscheiden diese sich deutlich von den rein ionischen Oxiden, da zusätzlich zu den geometrischen Verhältnissen Kristallfelder eine wesentliche Rolle spielen.

Bei Ionenkristallen sind Ladung und Größenverhältnisse der Ionen die hauptsächlichen strukturbestimmenden Faktoren. So beträgt der Ionenradius des Oxidions O²⁻ nach Shannon bei einer Koordinationszahl von 6 genau 1.4 Å im Vergleich mit dem von Fe²⁺ mit etwa 0.6 Å [Sha76].

Der strukturelle Aufbau dieser Kristalle läßt sich prinzipiell durch eine dichteste Packung der Sauerstoffionen beschreiben, da hier der wesentlich größere Ionenradius von O²⁻ gegenüber dem Kationenradius dominiert. In die zwischen den Sauerstoffionen vorhandenen Lückenplätze können dann Eisenionen - oft in beträchtlichem Umfang - eingefügt, entfernt oder ersetzt werden. Dies bewirkt große Veränderungen der Materialparameter und führt zu einer Vielzahl physikalisch interessanter Eigenschaften, die von denen der einfachen Oxide abweicht.

Zusätzlich spielen kovalente Bindungsanteile eine nicht zu vernachlässigende Rolle, da Eisen ein Übergangsmetall mit offener d-Schale ist [San91]. Die elektronische Konfiguration für die Partner beträgt dabei



Dabei kommt es zu einer Hybridisierung der antibindenden O 2p - mit den Fe 3d-Orbitalen, womit sich ein teilweise kovalenter Bindungscharakter ergibt. Elektronegativitätsbetrachtungen zeigen jedoch, daß der ionische Anteil bei mehr als 50 % liegt [Bar94]. Mit hochauflösenden Wolfram-K α Röntgenbeugungsmessungen ($\lambda = 0.0209$ Å) und Analyse der Daten mittels der Maximum-Entropie-Methode konnte für Magnetit die Existenz von Elektronendichte an den Positionen der Fe³⁺-Tetraederbindungen und lokalisierte 3d-Elektronen nachgewiesen werden [Kin98].

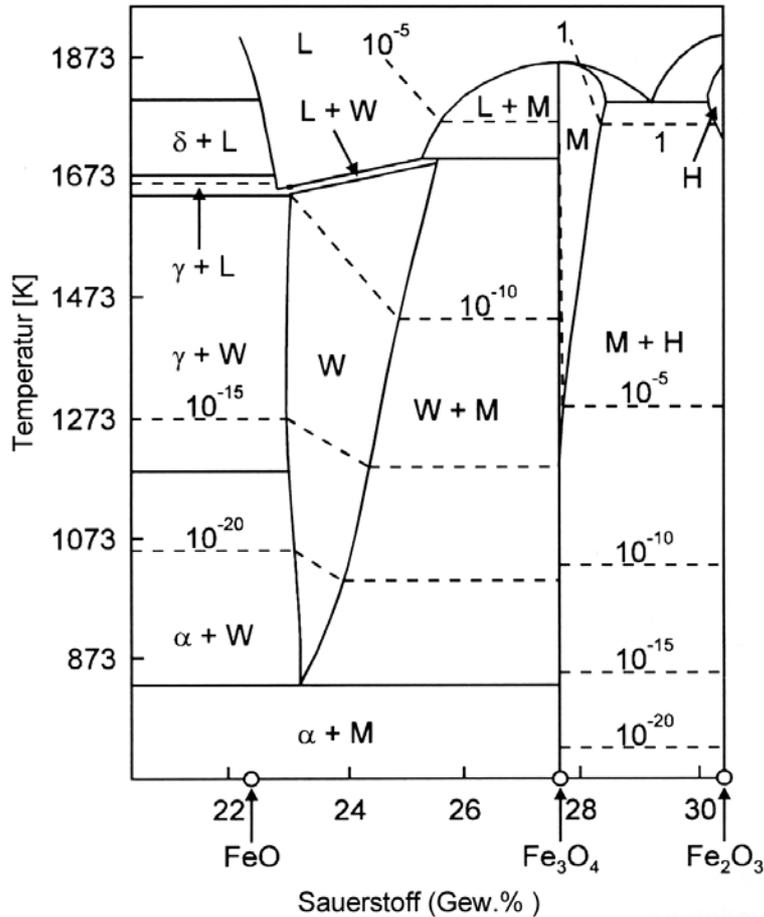


Abb. 5.1: Phasendiagramm des Systems Eisen-Sauerstoff, entnommen aus [Voo98a]. W, M und H bezeichnen die Oxidphasen Wüstit, Magnetit und Hämatit, α , γ und δ die Phasen metallischen Eisens und L die flüssige Phase. Gestrichelt sind die Sauerstoff-Gleichgewichtsdampfdrücke angegeben.

5.1.1 Phasendiagramm des Systems Fe/O

Es existieren mehrere stöchiometrisch und strukturell verschiedene Oxide des Eisens, die bei Variation der Umgebungsbedingungen, d.h. der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks, ineinander übergehen können. Die drei thermodynamisch stabilen Oxidphasen sind, in der Reihenfolge einer zunehmenden Oxidationstufe des Eisens: Wüstit (Fe_{1-x}O), Magnetit (Fe_3O_4) und Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). In Abb. 5.1 ist das Phasendiagramm des Systems Fe-O dargestellt, das die im Gleichgewicht stabilen Phasen in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung angibt. Zusätzlich sind hier die metallischen Eisenphasen gekennzeichnet: die raumzentrierte (bcc) α -, die flächenzentrierte (fcc) γ - und die bcc Hochtemperatur- δ -Fe-Phase. Mit steigendem Sauerstoffanteil werden die Stabilitätsregionen von Wüstit, Magnetit nach Hämatit durchlaufen. Wüstit ist allerdings nur oberhalb 833 K thermodynamisch stabil, darunter disproportioniert der Kristall in α -Fe und Fe_3O_4 . Zusätzlich existiert die zu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ polymorphe, metastabile Form $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Maghemit).

Tab. 5.1: Die kürzesten Sauerstoff-Eisen (Fe_x) und Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände (O_x) in Å für die verschiedenen Eisenoxidphasen [Wu97]. In Klammern angegeben ist die Anzahl der Bindungen. Die letzte Zeile enthält den mittleren Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand der dichtgepackten O-Subgitter.

	α -Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	FeO
Fe1	1.95 (×2)	1.887 (×1)	2.15 (×6)
Fe2	2.08 (×2)	2.059 (×3)	
O1	2.60 (×2)	2.854 (×2)	3.041 (×12)
O2	2.75 (×2)	2.969 (×2)	
O3	2.88 (×2)	3.082 (×3)	
O4	3.048 (×2)		
<O-O>	2.868	2.968	3.041

Diese Phasen sind auf vielfältige Weise ineinander überführbar: Fe₃O₄ kann durch Tempern an Luft bei moderaten Temperaturen (z.B. bei etwa 575 K [Oga88]) zu metastabilem γ -Fe₂O₃ oxidiert werden und geht bei höheren Temperaturen in α -Fe₂O₃ über, das unter atmosphärischen Bedingungen das thermodynamisch stabilste Eisenoxid ist. Bei Berücksichtigung allein der Bildungsenthalpien von Wüstit, Hämatit und Magnetit (-272, -826 und -1121 kJ/mol [Cha98]) sollte Magnetit am stabilsten sein. So kann etwa α -Fe₂O₃ durch Tempern im UHV auf 600 K zu Fe₃O₄ [Kur99], über 880 K allerdings auch zu FeO reduziert werden [Voo98a]. Von FeO (Wüstit) über Fe₃O₄ (Magnetit) zu α -Fe₂O₃ (Hämatit) steigt mit zunehmender Oxidationszahl des Eisens auch die Anzahl unbesetzter Zustände im Fe 3d - Orbital an, die sich mit den O 2p - Orbitalen mischen können. Verbunden damit ist eine Abnahme der Fe-O Bindungslänge. Tabelle 5.1 gibt eine Übersicht über die Eisen-Sauerstoff- und Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände in diesen drei Eisenoxiden.

Man kann die Struktur der Eisenoxide wegen der Dominanz der Anion-Kation-Bindung und des überwiegend ionischen Charakters durch ein dicht gepacktes Oxid-Untergitter mit durch Fe gefüllten Lücken beschreiben. Die Stöchiometrie der Oxidphase bestimmt den Anteil und die Art der Lückenplätze: Fe-Kationen können von 4 (tetraedrische Koordination) oder von 6 O-Atomen umgeben sein (oktaedrische Koordination). Die Valenz des Eisens kann dabei 2+ oder 3+ betragen, wohingegen metallisches Eisen mit spektroskopischen Methoden nie nachgewiesen werden konnte.

Auch an Eisenoxidoberflächen sind viele präparationsbedingte Phasenumwandlungen bekannt, etwa durch Oxidation von Magnetit zu Hämatit [Wei99] oder von Magnetit zu Maghemit [Cha99]. Im Folgenden werden daher die kristallographischen Strukturen der einzelnen Oxidphasen genauer diskutiert, auch um später für die modellgebundene Strukturanalyse des Magnetits eine Grundlage zu schaffen.

5.1.2 Wüstit - Fe_{1-x}O

Wüstit kristallisiert in der NaCl-Struktur mit einer Gitterkonstante von 4.31 \AA [Gai97a, Wyc82]. Idealerweise sind im kubisch dichtgepackten O^{2-} -fcc-Gitter alle Oktaederlücken mit Fe^{2+} gefüllt, alle Tetraederlücken dagegen leer. Die Realstruktur weist allerdings immer einen Unterschuß von Eisen und damit eine Abweichung von der Stöchiometrie auf: es bilden sich Defekte im Fe^{2+} -Subgitter, die dadurch entstehende Überschußladung wird durch Bildung je zweier Fe^{3+} -Ionen ausgeglichen. Der maximal auftretende Eisenanteil im Fe_{1-x}O beträgt 0.97 ($x = 0.03$), der minimale 0.84 ($x = 0.16$) [Voo98a]. Der nichtstöchiometrische Wüstit zeigt eine interessante Defektstruktur [Cat75], bei der einzelne Defektcluster gebildet werden:

In der einfachsten Form bestehen diese aus einem Fe^{3+} -Ion in einem tetraedrischen Zwischengitterplatz mit Leerstellen auf vier benachbarten Oktaederplätzen, angeordnet als Tetraeder. Diese sind erforderlich, da andernfalls der Fe-Fe-Abstand lediglich 1.87 \AA betragen würde. Die als 4:1-Cluster bezeichnete Struktur (4 Leerstellen, 1 Zwischengitteratom) besitzt einen negativen Kern umgeben von einer positiv geladenen Schale aus substitutionellen Fe^{3+} -Ionen auf Oktaederplätzen. Größere Cluster können auch als kanten- bzw. flächenverknüpfte Gebilde aus den kleineren aufgebaut werden. Lokal ähnelt diese Struktur der von Magnetit, man vermutet sie auch als Ausgangspunkt der Phasenumwandlung Wüstit-Magnetit, die unterhalb einer Temperatur von etwa 830 K einsetzt. Dabei zersetzt sich Fe_{1-x}O in $\alpha\text{-Fe}$ und Fe_3O_4 , so daß zur Bildung von Wüstit aus der stabilen Hochtemperaturphase ein schnelles Ausfrieren nötig ist.

Als Mineral tritt Wüstit sehr selten auf, es wird aber als wesentlicher Bestandteil des Erdkerns diskutiert und ist daher ein wichtiges Untersuchungsobjekt der Mineralogie. Physikalisch bedeutsam ist Wüstit durch seine Eigenschaft als Antiferromagnet mit einer Néel-Temperatur von 200 K , die jedoch stark mit der Stöchiometrie variieren kann.

5.1.3 Magnetit - Fe_3O_4

Magnetit, das älteste bekannte magnetische Material, besitzt unter den Eisenoxiden die komplexeste Struktur und die vielfältigsten physikalischen Eigenschaften. Magnetit nimmt die kubische, inverse Spinellstruktur in der Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ an (Nr. 227, [INT95]) mit einer Gitterkonstanten von 8.396 \AA [Wyc82], die in den einzelnen Kristallen, abhängig von der Anzahl der Punktdefekte und Verunreinigungen, von 8.393 \AA ($\text{Mg}_{0.04}\text{Fe}_{2.96}\text{O}_4$ [Fle82]) bis 8.406 \AA (synth. Fe_3O_4 , [Seo99]) variiert. Die Sauerstoffatome bilden ein flächenzentriertes dichtgepacktes Subgitter, das allerdings durch die Besetzung der tetraedrischen und oktaedrischen Zwischengitterplätze mit Fe-Kationen leicht deformiert ist. Diese Deformation wird hauptsächlich durch die Aufweitung der Tetraederlücken durch das eingebaute Fe^{3+} bewirkt. Die Auslenkung aus den idealen Lagen wird mit dem Positionsparameter u beschrieben, für den bei ver-

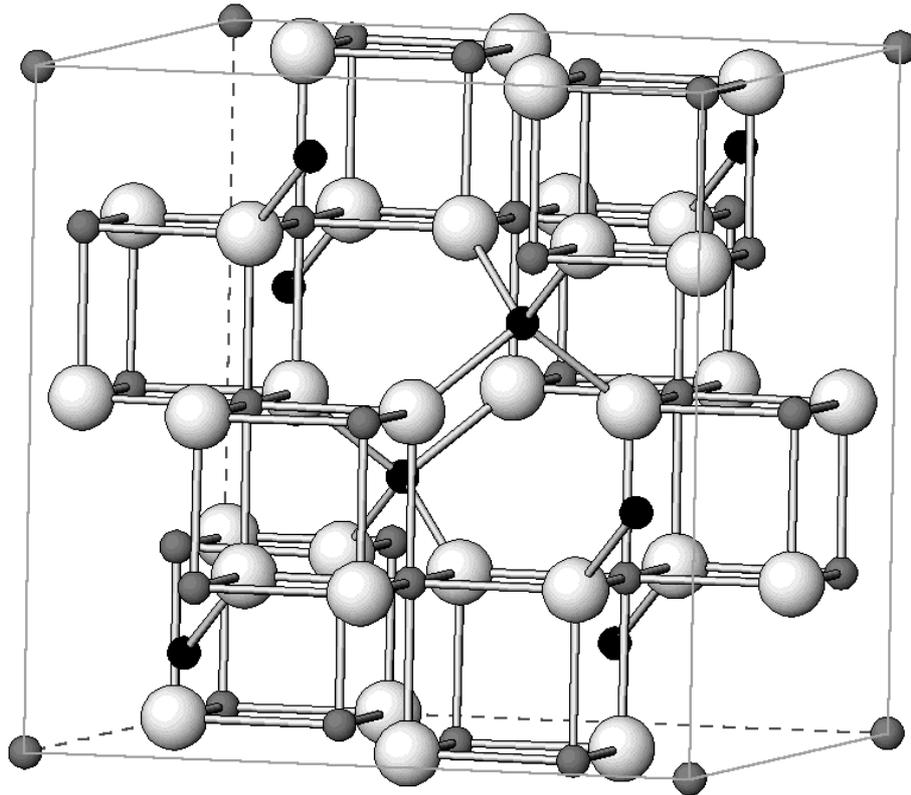
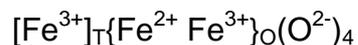


Abb. 5.2: Die Magnetit-Elementarzelle, bestehend aus 32 O^{2-} -Anionen (große weiße Kugeln), 16 Fe^{2+} -Kationen auf Oktaederplätzen (Fe_{okt} , kleine graue Kugeln) und 8 Fe^{3+} -Kationen auf Tetraederplätzen (Fe_{tet} , kleine schwarze Kugeln). In der Aufsicht auf die oberste (001)-Begrenzungsfläche ist eine Fe_{okt} -Kette als Strukturelement erkennbar.

schiedenen Magnetitproben Werte von 0.0049 gefunden wurden [Fle84,Fle81]. In der Elementarzelle sind 1/8 der Tetraederplätze mit dreiwertigen Eisenionen (8 Fe^{3+} -Kationen) und die Hälfte der Oktaderplätze jeweils zu gleichen Teilen mit zwei- und dreiwertigen Eisenionen besetzt (8 Fe^{2+} - und 8 Fe^{3+} -Kationen). Mit den 32 O^{2-} -Anionen befinden sich also insgesamt 56 Atome in der Elementarzelle. Auf eine Struktureinheit Fe_3O_4 bezogen läßt sich Magnetit also folgendermaßen beschreiben:



Die Fe^{3+} -Ionen verteilen sich also in gleichen Teilen auf die tetraedrisch- bzw. oktaedrisch koordinierten Plätze, hier gekennzeichnet durch die Indizes T und O.

In den Wachstumsrichtungen entlang $\{111\}$ besteht der Kristall aus dichtgepackten Sauerstoffebenen, zwischen denen abwechselnd Schichten aus rein oktaedrisch koordiniertem Eisen und Schichten mit sowohl oktaedrisch als auch tetraedrisch koordiniertem Eisen folgen.

In Abb. 5.2 ist die Elementarzelle des Magnetits mit den vorhandenen Eisen-Sauerstoff-Bindungen dargestellt, wobei die großen hellen Kugeln die Sauerstoffionen, die kleinen grauen Kugeln die Eisenionen in oktaedrischer Koordination ($\text{Fe}_{\text{okt}}^{2+}$ und

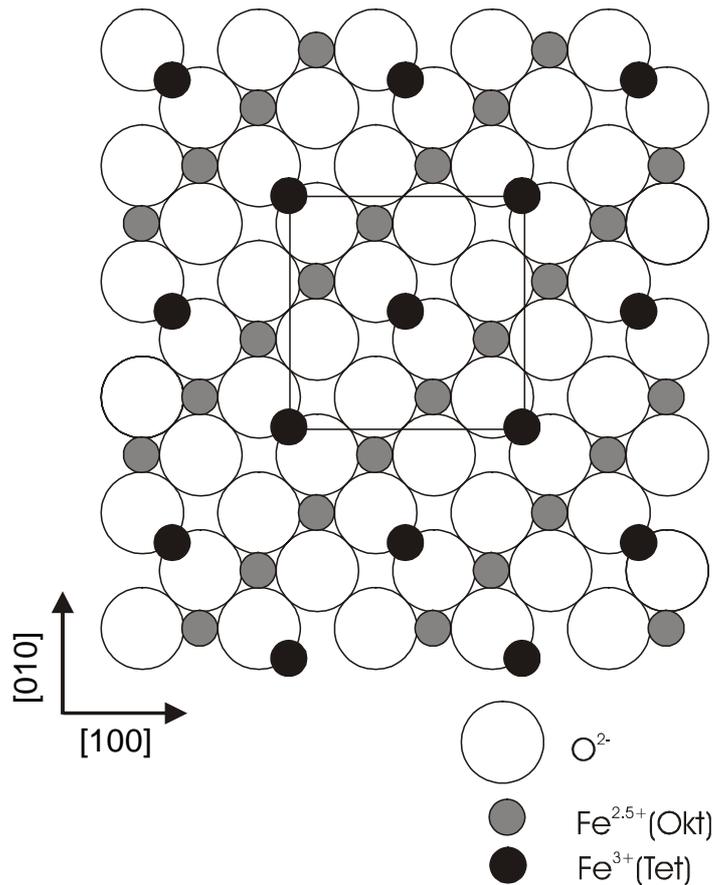


Abb. 5.3: Aufsicht auf die (001)-Fläche des Fe_3O_4 -Kristalls. Die tetraedrischen Fe-Ionen (schwarz) sitzen $1/8$ der Gitterkonstante über der $\text{Fe}_{\text{okt}}/\text{O}$ -Lage. Vier der abgebildeten Doppelschichten übereinander bilden die komplette Elementarzelle (Quadrat), jeweils um 90° um den Zellursprung gedreht und um $1/4$ der Zelldiagonale in der Ebene verschoben.

$\text{Fe}^{3+}_{\text{okt}}$) und die kleinen schwarzen Kugeln die Eisenkationen in tetraedrischer Koordination ($\text{Fe}^{3+}_{\text{tetr}}$) wiedergeben.

In der $\{100\}$ -Projektion, also in Aufsicht auf die Zelle aus Abb.5.2, kann die Struktur als eine Stapelfolge aus vier Schichten aus Sauerstoff und Eisen auf Oktaederplätzen (B-Plätze) und vier dazwischenliegenden Schichten tetraedrisch koordinierten Eisens (A-Plätze) angesehen werden. Der Abstand zwischen zwei gleichartigen A-Schichten beträgt etwa 2.10 \AA , der zwischen einer A- und einer B-Schicht 1.05 \AA . Die vier Doppelschichten, die die Elementarzelle aufbauen, lassen sich durch Drehung um eine senkrecht durch den Ursprung entlang $[001]$ verlaufende Achse um 90° und Verschiebung des Ursprungs um $1/4$ der Zelldiagonalen ineinander überführen.

Die Fe-Ionen auf den Oktaederplätzen, die im Mittel die Ladung 2.5+ tragen, hängen in Form von Ketten in $\{110\}$ -Richtung zusammen, verbunden durch die Sauerstoffionen. Die Schemazeichnung Abb.5.3 gibt eine Aufsicht auf die (001)-Fläche wieder. Man erkennt ein System paralleler $\text{Fe}_{\text{okt}}/\text{O}$ -Bänder, getrennt durch Reihen unbesetzter Lückenplätze. Fe^{3+} -Ionen in der darüberliegenden (kleine schwarze Kugeln) und in der darunterliegenden Schicht binden diese Bänder aneinander. Insgesamt bildet Magnetit im Volumen eine komplizierte Struktur mit vielen freien Lückenplätzen aus,

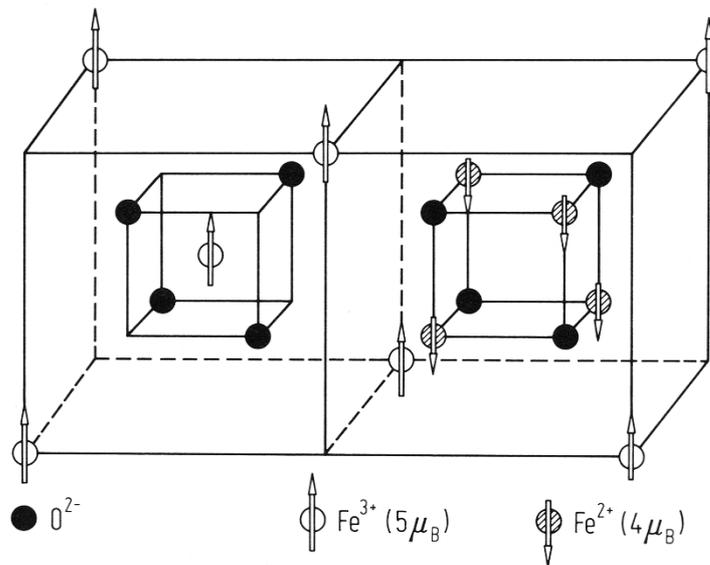


Abb. 5.4: Ferrimagnetische Spinstruktur des inversen Spinells Magnetit (Bild entnommen aus [Ber92], S.723). Die Spins der Kationen auf den Oktaeder- und Tetraederplätzen koppeln antiferromagnetisch

die sich aufgrund der hohen Symmetrie durch lediglich 8 inäquivalente Sauerstoff- und 12 inäquivalente Eisenpositionen pro Elementarzelle beschreiben lässt.

Magnetische Eigenschaften:

Die Spins der Fe-Ionen (A- und B-Lücken) sind innerhalb der beiden Untergitter jeweils parallel ausgerichtet, wobei die Spinrichtungen der Fe_{okt} - und der Fe_{tet} -Ionen antiparallel koppeln. Wegen der unterschiedlichen magnetischen Momente in den zwei Spinuntergittern bleibt eine Restmagnetisierung erhalten. Magnetit ist daher ein Ferrimagnet mit der Néel-Temperatur von 858 K [Nog00]. In Abb.5.4 ist die Orientierung der Spins in Fe_3O_4 für einen Ausschnitt der Elementarzelle dargestellt. Der Bindungswinkel $\text{Fe}_{\text{okt}}\text{-O-Fe}_{\text{tet}}$ beträgt ca. 125° im Gegensatz zu den Bindungswinkeln $\text{Fe}_{\text{okt}}\text{-O-Fe}_{\text{okt}}$ und $\text{Fe}_{\text{tet}}\text{-O-Fe}_{\text{tet}}$ mit 80° bzw. 90° . Durch die Überlappung mit der Ladungsverteilungen des nichtmagnetischen Sauerstoffs (Superaustausch) tritt antiparallele Spinkopplung zwischen den beiden Spinuntergittern auf [Ber92]. Pro Fe_3O_4 -Formeleinheit ergibt sich ein magnetisches Nettomoment von $4.1 \mu_B$.

Die im Volumen vorherrschende Magnetisierungsrichtung ist $\langle 111 \rangle$. An der Oberfläche dreht sich die Magnetisierungsrichtung nach $\langle 001 \rangle$ aufgrund der Oberflächen-Anisotropie, da die Fe^{2+} -Spins senkrecht zu (100) an der Oberfläche fixiert sind (sog. 'pinning') [Sos99]. Das Zusammenwirken von Magnetismus und Leitfähigkeit ermöglicht die Konstruktion planarer magnetoelektrische Bauelemente (z.B. *spin valves*), was das hohe technologische Interesse an Fe_3O_4 -MBE-Dünnschichten begründet.

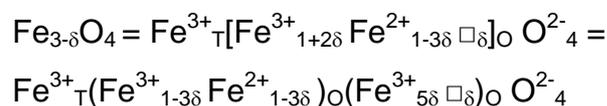
Leitfähigkeit:

Im Gegensatz zu den meisten Oxiden ist Magnetit bei höheren Temperaturen relativ gut leitend und kann als Halbmetall charakterisiert werden, d.h. die Spinpolarisation der Elektronen an der Fermi-Kante E_f liegt bei 100 %. Die Leitfähigkeit σ beträgt bei Raumtemperatur etwa $2 \times 10^4 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ [Fl81], also ca. drei Größenordnungen niedriger als etwa bei Kupfer. Es läuft dabei ein lokalisierter elektrischer Transportprozeß ab: Beim sog. 'electron hopping' springen Elektronen von den Fe²⁺- zu den Fe³⁺-Ionen entlang der Fe_{okt}-Ketten, wobei die verschiedenen ionisierten Fe-Atome bei Raumtemperatur statistisch entlang der Reihen verteilt sind. Wegen des halbmetallischen Charakters ist der Leitungsprozeß fast völlig durch die Spinpolarisation bestimmt [Voo98a, Wie94]. Sowohl Fe³⁺- als auch Fe²⁺-Ionen bilden einen High-Spin-Komplex mit $S = 5/2$ bzw. $S = 2$. Die Fe³⁺-Ionen besitzen die Elektronenkonfiguration 3d⁵ (spin up ↑), die Fe²⁺-Ionen 3d⁶ mit einem zusätzlichen Elektron in einem antiparallelen Zustand (spin down ↓). Sind die Spins benachbarter Ionen auf B-Plätzen parallel ausgerichtet, kann dieses Elektron seinen Platz wechseln, andernfalls wäre die Aktivierungsenergie aufgrund des erforderlichen Spin-Flips zu hoch. Im Volumen-Magnetit sind die B-Platz-Spins tatsächlich parallel ausgerichtet, da dort die antiferromagnetischen A-B-Superaustausch-Kopplung dominiert.

Bei Unterschreitung der Verwey-Temperatur ($T_V = 120 \text{ K}$ für stöchiometrische Volumenkristalle) tritt ein Phasenübergang erster Ordnung ein und der spezifische Widerstand ρ steigt sprunghaft um etwa zwei Größenordnungen auf $\rho \approx 10^2 \Omega\text{cm}$, da das thermisch aktivierte 'electron hopping' eingefroren wird. Dieser Ordnungs-Unordnungs-Übergang, verursacht durch eine regelmäßige Anordnung von Fe²⁺ und Fe³⁺-Ionen auf Oktaederplätzen entlang der [110]-Richtung, ist begleitet von einem strukturellen Übergang vom kubischen fcc- zu einem monoklinen Gitter [Wie94, Sos99] und einer Verschiebung der Atompositionen um etwa 0.1 Å.

5.1.4 Nichtstöchiometrischer Magnetit - Fe_{3-δ}O₄

Durch Oxidation in einer Sauerstoffatmosphäre wird Magnetit unter Bildung von Kation-Fehlstellen allmählich in einen nichtstöchiometrischen Kristall umgewandelt. Dieser Prozeß kann maximal bis zur völligen Umwandlung in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, den Maghemit, führen. Die Fehlstellen befinden sich im wesentlichen auf den Oktaederplätzen, wobei der *electron hopping*-Prozeß erheblich behindert wird: Die im Mittel mit einer Ladung von -2.5 e belegten Kationfehlstellen fangen dabei 5 Fe³⁺-Ionen auf umgebenden Oktaederplätzen ein, die deren Ladung abschirmen [Coe71] und somit nicht mehr zum Leitungsprozeß beitragen können. Die Verteilung der Fehlstellen auf die Oktaederplätzen bei Berücksichtigung der Valenzladungen kann man sich wie im Falle von Magnetit durch Umschreiben der Strukturformel veranschaulichen (unter Verwendung des Schottky-Symbols \square_δ = Leerstelle mit der Konzentration δ):



Nichtstöchiometrischer Magnetit kann bei Molekularstrahlepitaxie (MBE) von dünnen Eisenoxidfilmen durch eine Senkung des Sauerstoffgehalts direkt erzeugt werden [Voo98a]. Zwischen Fe_3O_4 und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ können also abhängig von den Wachstumsbedingungen kontinuierliche Zwischenphasen von $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ auftreten, wenn δ von 0 für stöchiometrischen Magnetit bis $1/3$ für stöchiometrischen Maghemit variiert.

5.1.5 Maghemit - $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Maghemit ist polymorph zu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und wie Magnetit ein inverser Spinell, allerdings mit Defektstruktur. Die strukturelle Ähnlichkeit des metastabilen Maghemit mit Fe_3O_4 äußert sich auch in einer Gitterkonstanten von 8.352 \AA [Wyc82], die also nur um 0.53% kleiner ist als die von Fe_3O_4 . So lassen sich durch Oxidation eines dünnen Magnetitfilms in einer Vakuumkammer zumindest die obersten 25 Atomlagen vollständig in Maghemit umwandeln, was mittels XPS nachgewiesen wurde [Cha99]. Man kann sich Maghemit vorstellen als Magnetit, bei dem alle Fe^{2+} -Ionen auf den Oktaederplätzen zu Fe^{3+} oxidiert sind. Zur Herstellung der Ladungsneutralität müssen daher Fehlstellen, hauptsächlich im B-Subgitter, eingeführt werden [Ram87]. Die Formelschreibweise wäre dann $\text{Fe}_{(2\ 2/3)}\text{O}_4$ bzw. $\text{Fe}^{3+}_\text{T}[\text{Fe}^{3+}_{5/3}\square_{1/3}]_0\text{O}_4$. Aufgrund der fehlenden Fe^{2+} -Ionen, die für das *electron hopping* nötig sind, ist $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ein Isolator. Als inverser Spinell ist der Kristall ein Ferrimagnet mit einem magnetischen Moment von $\approx 2/3 \times 5 \mu_B = 3\ 1/3 \mu_B$ pro Formeleinheit.

5.1.6 Hämatit - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Das am häufigsten in der Natur auftretende Eisenoxid mit seiner charakteristischen rötlichen Färbung ist Hämatit. Der Kristall besitzt die rhomboedrische Korund-Struktur von Saphir ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) mit (0001) und $(\bar{1}012)$ als Wachstumsflächen und den Gitterkonstanten $a_0 = 5.035 \text{ \AA}$ und $c_0 = 13.72 \text{ \AA}$ [Wyc82]. Im hcp-Sauerstoff-Subgitter liegen die dichtgepackten O^{2-} Anion-Ebenen senkrecht zur [0001]-Richtung. In der Einheitszelle befinden sich 6 Sauerstofflagen, jeweils mit zwei Eisenlagen auf beiden Seiten. Die Fe^{3+} -Kationen besetzen hier $2/3$ der aus den idealen Lagen ausgelenkten Oktaederplätze des hexagonal dichtgepackten O^{2-} Gitters.

Mit einem spezifischen Widerstand von $\rho \approx 10^6 \Omega\text{cm}$ [Bar94] ist Hämatit ein idealer Isolator. Der Volumenkristall ist antiferromagnetisch geordnet mit einer Néel-Temperatur von 950 K . Bei 260 K tritt der sog. Morin-Übergang auf: die magnetischen Momente, die in der Niedertemperaturphase parallel zur c-Achse ausgerichtet sind, drehen sich um 90° in die (0001)-Ebene, sind aber nicht völlig plan, so daß ein kleines parasitäres Moment parallel zur c-Achse übrigbleibt [Voo98a].

Die Rekonstruktion der $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Oberfläche

5.2 Ergebnisse früherer Studien an der Fe₃O₄(001)-Oberfläche

Für die modellbasierte Röntgenstrukturanalyse ist eine möglichst genaue Vorabinformation Voraussetzung, damit eine rechnerische Modellanpassung zum Erfolg führt. Im folgenden wird daher eine Zusammenstellung der sehr unterschiedlichen, reichhaltigen Untersuchungsergebnisse und Modellstrukturen für die Fe₃O₄(001)-Oberfläche gegeben.

Bei der Untersuchung von (001)-Magnetitoberflächen wurden bisher synthetische bzw. natürliche Einkristalle präpariert oder aber epitaktisch auf einem geeigneten Substrat aufgewachsene Oxid-Dünnschichten untersucht. Als Substrat wird z.B. oft MgO(001) verwendet, das mit einer Gitterkonstante von 4.212 Å nur 0.31 % an das Magnetitgitter fehlangepasst ist (bezogen auf die halbe Magnetit-Gitterkonstante bei einer kongruenten Fortsetzung des Sauerstoff-fcc-Gitters in beiden Systemen). Trotzdem sich Valenz und Anzahl der Fe-Kationen pro Elementarzelle bei den verschiedenen Eisenoxiden unterscheiden, kann bei leicht variierten Bedingungen auf demselben Substrat auch γ -Fe₂O₃ (Maghemit) aufwachsen werden, das gegenüber Fe₃O₄ eine Fehlanpassung von 0.53 % besitzt [Cha99]. Daher wurde dieses Material bei der Zusammenfassung der Ergebnisse der wichtigsten Arbeiten gleichfalls berücksichtigt, die in Tabelle 5.2 aufgeführt sind.

Tab. 5.2: Zusammenstellung relevanter Studien über Magnetit-Oberflächenstrukturen. Es wurden auch andere Fe₃O₄-Flächenorientierungen und das strukturell eng verwandte γ -Fe₂O₃ berücksichtigt.

Oberfläche	Probe	Arbeiten
Fe ₃ O ₄ (001)	Einkristall, natürlich	[Ceb04], [Ceb03], [Wie94], [Coe93], [Tar93], [Shv92], [Wie92a], [Wie92b], [Wie92c]
	Einkristall, synthetisch	[Ceb04], [Ceb03], [Kim03], [Seo99]
	Epitaxie auf MgO(001)	[Mij01], [Cha00], [Mij00], [Sta00], [Cha99], [Van98], [Voo98a], [Voo98b], [And97], [Gai97a], [Gai97b], [Gao97b], [Kim97a], [Rud97], [Voo95],
	MD-Rechnung	[Rus99]
H ₂ O/Fe ₃ O ₄ (001)	Einkristall, natürlich	[Ken00]
Fe ₃ O ₄ (111)	Einkristall, natürlich	[Con97], [Len96], [Wei93]
Fe ₃ O ₄ (110)	Einkristall, synthetisch	[Jan95]
	Epitaxie auf MgO(110)	[Gao97a], [Rud97]
γ -Fe ₂ O ₃ (001)	Epitaxie auf MgO(001)	[Cha99], [Gao97b]

5.2.1 Einfluß der Oberflächenpräparation

Die Präparation der einkristallinen Probe im UHV dient einerseits zur Entfernung von Verunreinigungen der oberen Atomschichten, etwa mit unvermeidlich adsorbierten Bestandteilen der Atmosphäre wie Wasser oder Kohlenwasserstoffen und mit aus dem Volumen segregierten Fremdatomen. Andererseits soll möglichst reproduzierbar eine hochgeordnete und stöchiometrisch korrekte Oberflächenkonfiguration erzielt werden. Stärker noch als bei vielen Metallen und Halbleitern wirken sich bei Metalloxiden die genaue Abfolge und die Parameter bei der Präparation sehr empfindlich aus, da sie aufgrund des komplexen Phasendiagramms abhängig von Zusammensetzung und Anregungsenergie (Temperatur der Probe) unterschiedliche Strukturen ausbilden können. Nur einige wenige Oxide wie NiO und MgO ergeben durch Spalten *in situ* glatte, wohldefinierte Oberflächen [Fre99]. Bei den Eisenoxiden werden nach dem Schneiden und Polieren *ex situ* folgende Präparationstechniken im Ultrahochvakuum angewandt:

- a) **Tempern der Probe:** Durch das Heizen der Probe dampfen Fremdatome und Moleküle von der Oberfläche ab, die Ordnung erhöht sich und Defekte heilen aus.
- b) **Tempern in Sauerstoffatmosphäre:** Dadurch kann vor allem der Kontamination mit Kohlenstoff effektiv begegnet werden und bei präparationsbedingtem erhöhtem Fe-Anteil in den Oberflächenschichten Sauerstoff nachgeliefert werden.
- c) **Ionenbeschuß und Tempern:** Durch Ionenbeschuß (*Sputtern*) bei Energien von ca. 0.5-2 KeV werden obere Atomlagen abgetragen und durch das anschließende oder gleichzeitige Heizen der Probe der Kristall wieder ausgeheilt.

Aktuelle Untersuchungen mittels XAFS und XPS-Messungen an mit H₂O belegten Fe₃O₄(111)- und (001)-Oberflächen zeigen, daß durch Heizen des Kristalls auf Temperaturen bis zu 980 K die Hydroxyl- und Eisenoxohydroxylschicht, die mehrere Atomlagen umfaßt, nicht wesentlich entfernt werden kann [Ken00]. Eine Säuberung durch Ionenbombardement, etwa mit Ar⁺, scheint also bei allen außerhalb des Vakuums vorbehandelten Proben nötig zu sein, um die störende Hydroxylbelegung zu entfernen. Dies gilt im übrigen auch für die meisten anderen Metalloxide.

Allerdings ist Ionenbeschuß bei Oxiden immer mit einer Reduktion der Oberfläche verbunden: Es werden bevorzugt die negativ geladenen Sauerstoffionen entfernt (präferentielles *Sputtern*) und die Fe³⁺-Ionen zu Fe²⁺ und Fe⁰ reduziert, was durch XPS-Messungen bestätigt wurde [Bru77]. Hierbei kann eine stark gestörte Oberfläche mit Suboxiden und metallischem Fe entstehen. Nach ausreichend langem Tempern (1 – 10 h) scheint allerdings die Stöchiometrie bei einer Fe₃O₄(001)-Probe wiederhergestellt zu werden, da aus dem Volumen Sauerstoffionen an die Oberfläche nachdiffundieren können [Ken00]. Auch bei einer weiteren natürlichen Fe₃O₄(001)- und einer Fe₃O₄(110)-Probe konnte mittels AES eine Anreicherung von Fe nach dem Sputtern festgestellt werden, was sich aber nach Tempern bei etwa 850 K wieder rückgängig machen ließ [Tar93, Jan95].

Beim epitaktischen Wachstum von dünnen Magnetitfilmen mit Dicken von wenigen Atomlagen bis hin zu 10000 Å entfallen die Probleme der Oberflächenpräparation, sofern danach die Analyse *in situ* durchgeführt wird und kein Transport in der Atmo-

sphäre nötig ist. Als unterschiedliche Verfahren bei der Epitaxie wird das schichtweise Aufdampfen von metallischen Eisen-Sub-Monolagen und darauffolgende Oxidation verwendet [Rit98] oder durch Molekularstrahlepitaxie in oxidierenden Gasen (z.B. NO_2 in [Voo95]) bzw. in reaktivem Sauerstoffplasma [Cha00]. Verschiedene Eisenoxidphasen können durch Variation der Wachstumsparameter wie der Fe-Aufdampftrate und dem Sauerstoffdruck gezielt hergestellt werden [Voo98a]. Da Substrattemperaturen und Sauerstoffpartialdrucke, die bei der MBE von einkristallinen Oxidfilmen verwendet werden, meist deutlich von dem Gleichgewichts-Stabilitätsbereich der Volumenphasen abweichen, scheint vor allem die Reaktionskinetik die Art der epitaktisch wachsenden Oxidphase zu bestimmen.

Insgesamt ist es jedoch nicht völlig sicher, in wie weit die mit Einkristallen und MBE-Filmen gewonnenen Ergebnisse vergleichbar sind. So sind zwar epitaktisch gewachsene Filme meist reiner in ihrer elementaren Zusammensetzung, weisen aber oft eine hohe Dichte an Antiphasendomänen auf [Mar97]. Dies hängt mit der begrenzten Diffusionslänge von Eisen auf dem meist als Substrat verwendeten MgO zusammen (verglichen mit $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ besitzt MgO(001) nur ca. die halbe Gitterperiodizität). Zum Anderen sind in dünnen epitaktischen Oxidschichten durch die unterschiedlichen Gitterkonstanten von Substrat und Oxidfilm starke mechanische Spannungen vorhanden. Dadurch können Oberflächenenergien und damit Art und Mechanismus der Rekonstruktion von der von Einkristallen stark abweichen. Es wurde selbst bei 1 μm dicken $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)/\text{MgO}(001)$ -Filmen noch eine mit Röntgenbeugung meßbare tetragonale Verzerrung der vertikalen Gitterkonstante von -0.27 % beobachtet [And97].

5.2.2 Die $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion der $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Oberfläche

Der Großteil der durchgeführten Untersuchungen zur (001)-Fläche des Systems Magnetit findet bei der Präparation im Vakuum eine gewöhnlich als $(\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ bezeichnete Rekonstruktion. Um die in der Literatur verwendeten unterschiedlichen Nomenklaturen zu klären, ist in Abb. 5.5 der Zusammenhang zwischen Realraum und dem Beugungsbild im reziproken Raum dargestellt. Die atomare Anordnung in Aufsicht auf die (001)-Oberfläche ist in Teilbild a) zu erkennen, wobei die Terminierung durch eine dunkler schattierte volle Lage Fe_{Tetr} eingezeichnet wurde. Magnetit besitzt eine kubische Elementarzelle mit flächenzentrierter Symmetrie, weshalb im Beugungsbild der unrekonstruierten Fläche nur die Reflexe mit den Indizes (h, k) existieren, die der Bedingung $h+k = 2n$ entsprechen. Im schematischen LEED-Beugungsbild in Teilbild b) sind dabei neben diesen quadratisch angeordneten Grundstrukturreflexen (als Kreise dargestellt), die einer Einheitszelle von 5.9 Å entsprechen, zentrierte Überstrukturreflexe vorhanden. Diese entsprechen im Realraum einer Oberflächeneinheitszelle von 8.4 Å und sind durch Kreuze gekennzeichnet. Somit wird durch die Rekonstruktion, die auf mikroskopischer Ebene etwa durch die Umgruppierung von Atomen erreicht wird, die Dimension der Magnetit-Volumenzelle

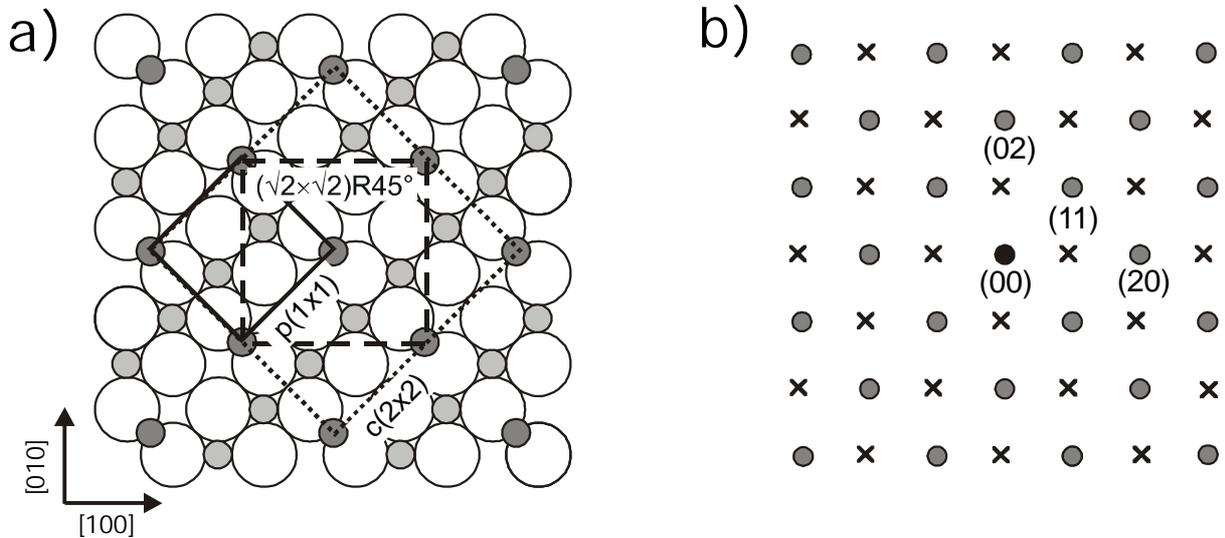


Abb. 5.5: Zusammenhang zwischen Einheitszelle und Beugungsbild der $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Fläche. In **a)** ist mit $p(1 \times 1)$ die unrekonstruierte Oberflächeneinheitszelle gekennzeichnet. Die durch die Rekonstruktion entstandene Periodizität lässt sich entweder primitiv als $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ beschreiben (gestrichelt) oder zentriert als $c(2 \times 2)$ (gepunktet). Abb. **b)** zeigt schematisch das (LEED-) Beugungsbild mit den Grundstrukturreflexen (Kreise) und den durch die Rekonstruktion erzeugten Überstrukturreflexen (Kreuze).

in der (001)-Fläche wiederhergestellt. Die Aufhebung der Flächenzentrierung bewirkt das Auftauchen der vorher ausgelöschten Reflexe mit der Bedingung $h+k = 2n+1$.

Abb. 5.5 a) zeigt die Relation zwischen der primitiven $p(1 \times 1)$ -Zelle von 5.9 \AA und der durch die Rekonstruktion entstandenen Zelle, die in der Literatur gewöhnlich einfach als $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ aufgestellt wird (gestrichelt dargestellt), d.h. durch Drehen um 45° und Streckung der Einheitsvektoren um den Faktor $\sqrt{2}$.

Bei der Strukturanalyse in dieser Arbeit wird jedoch später die zentrierte $c(2 \times 2)$ -Aufstellung verwendet (gepunktet dargestellt), wodurch die Einheitsmasche die vierfache Fläche der $p(1 \times 1)$ -Zelle erhält bei Verdoppelung der Basisvektoren. Der Grund für diese Aufstellung liegt in einer Vereinfachung der Messung durch Verwendung ganzzahliger Reflexindizes und der günstigeren Symmetrie für die computergestützte Strukturverfeinerung.

In der Literatur werden gelegentlich auch andere, im kristallographischen Sinne nicht korrekte Bezeichnungen verwendet. So wird bei Voogt [Voo98a u. b, Voo95], Gaines [Gai97a] und Tarrach et al. [Tar93] diese Rekonstruktion als $p(1 \times 1)$ bezeichnet. Die Autoren beziehen sich hier auf die Zelle des Volumen-Magnetits als Basis mit 8.4 \AA Periodizität. Die unrekonstruierte Oberfläche würde in dieser Nomenklatur als $c(1 \times 1)$ bezeichnet werden. Um eine eindeutige Darstellung zu ermöglichen und weitere Verwirrung zu vermeiden, wird für die Übersicht über die vorhandenen Ergebnisse die übliche Bezeichnung der Rekonstruktion als $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ verwendet und bei Arbeiten mit anderer Nomenklatur die dort erwähnten Überstrukturen entsprechend dieser Basis umbenannt.

5.2.3 Die Stabilität verschiedener Rekonstruktionsmodelle

Wie bereits in Kapitel 5.1 beschrieben, läßt sich der ideale (001)-Magnetitkristall abwechselnd aus B-Lagen, bestehend aus O²⁻ und Fe^{2+(okt)} bzw. Fe^{3+(okt)} auf Oktaederplätzen und A-Lagen, bestehend aus Fe^{3+(tetr)} auf Tetraederplätzen aufgebaut denken. Innerhalb der B-Lagen bilden die Fe-Ionen durchgehende Ketten (entlang der [110]-Richtung, s. Abb. 5.3 bzw. Abb. 5.6), die voneinander 5.9 Å getrennt parallel verlaufen mit einem Fe-Fe-Abstand von ca. 3 Å. Aufeinandergestapelt bilden je vier dieser A/B-Doppellagen mit einem Abstand von 2.1 Å eine vollständige Elementarzelle, wenn man sukzessive eine Verschiebung der jeweils folgenden Doppellage um ¼ der Gitterkonstante entlang einer [100]-Richtung und eine 90° Drehung um den Ursprung durchführt. Es existieren demnach nur zwei verschiedene ideale Oberflächenterminierungen für den Fe₃O₄(001)-Kristall: entweder die gemischte Sauerstoff/Eisen-Schicht (B-Lage) oder die ausschließlich aus tetraedrischen Eisen bestehende A-Lage. Da beide Terminierungen polar und elektrostatisch nicht neutral, also instabil sind, ist eine Stabilisierung durch verschiedenartige Rekonstruktionen zu erwarten.

Das *electron counting model* liefert folgende Abschätzung des Ladungstransfers:

Im Volumen besitzt jedes tetraedrisch koordinierte Eisenion (Fe_{tetr}) vier 1.89 Å lange Bindungen und jedes oktaedrisch koordinierten Eisenion (Fe_{okt}) sechs 2.06 Å lange Bindungen zu den umgebenden Sauerstoffionen. Jedes O²⁻-Ion seinerseits ist von 3 Fe_{okt} und einem Fe_{tetr} koordiniert. Die Fe_{okt} innerhalb einer B-Lage besitzen im Mittel die Valenzladung $5/2 = 2.5 e^-$, da sie zu gleichen Teilen aus Fe²⁺ und Fe³⁺ bestehen. Betrachtet man den Beitrag an Elektronen zu den einzelnen Bindungen zwischen Eisen und Sauerstoff, so gibt ein tetraedrisches Fe³⁺_{tetr} die Ladung $3/4 e^-$ in eine Bindung zu den vier O-Atomen der Koordinationssphäre, ein oktaedrisches Fe_{okt} im Mittel $5/2 \times 1/6 e^- = 5/12 e^-$ in die Bindung zu den sechs koordinierten O-Atomen. Geht man pro Bindung von zwei Elektronen aus, beteiligt sich ein Sauerstoffion bei jeder Fe_{tetr} - O- Bindung mit $2 - 3/4 e^- = 1 \frac{1}{4} e^-$ und bei jeder Fe_{okt} - O Bindung $2 - 5/12 e^- = 1 \frac{7}{12} e^-$. Zusammenfassend gilt also:

Beteiligung an einer Bindung Fe _{tetr} – O:	O	5/4 e ⁻
	Fe _{tetr}	3/4 e ⁻
Fe _{okt} – O	O	19/12 e ⁻
	Fe _{okt}	5/12 e ⁻

Mit diesen Werten können die Ladungsbeiträge zu den offenen kovalenten Bindungen (*dangling bonds*) für jede Terminierung berechnet werden. Diese werden aufgebrochen, wenn der Kristall entlang der A- oder B-Lage getrennt wird, um die (001)-Fläche des Kristalls zu erhalten.

Die in der Literatur diskutierten atomaren Modelle für die Magnetitoberfläche werden im folgenden dargestellt. Trotz der erwähnten begrenzten Anwendbarkeit wird das Autokompensationsmodell (Kap. 4.2) zu Hilfe genommen. Die energetisch stabilste Oberfläche ist dabei diejenige, für die alle Oberflächen-Sauerstoffatome voll aufgefüllte und alle Fe-Ionen völlig leere nichtabgesättigte Bindungen (*'dangling bonds'*)

besitzen. Anders gesagt, alle Bindungen, die Beiträge zum Valenzband liefern, sind gefüllt, die Bindungen mit Beiträgen zum Leitungsband bleiben dagegen leer.

In Abb. 5.6 sind zur Veranschaulichung die zwei am häufigsten diskutierten Modelle abgebildet, die beide autokompensiert sind. Es sind alle Atome der ersten vier Oberflächenschichten in verschiedenen Grautönen dargestellt, wobei die von den Sauerstoffatomen verdeckten Fe_{okt}-Atome der 4. Lage nur in Teilbild b) durch eine Sauerstoff-Fehlstelle sichtbar werden. Alle offenen Bindungen sind ebenfalls sichtbar. Die verschiedenen Oberflächenterminierungen können nun auf die Erfüllung des Autokompensations-Kriteriums getestet werden:

1) Terminierung durch eine volle A-Lage – Modell 1

In der $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ - Einheitszelle (EZ, gepunktet dargestellt in Abb. 5.6 a für Modell 3) befinden sich zwei Fe_{tetr}-Atome mit je zwei nichtabgesättigten Bindungen, die zusammen $2 \times 6/4 e^- = 3 e^-$ in ihre *dangling bonds* abgeben. Weitere vier Fe_{okt} pro EZ liefern $4 \times 5/12 e^- = 1 \frac{2}{3} e^-$. Die vier ehemals oktaedrisch koordinierten Sauerstoffatome an der Oberfläche mit je einer aufgebrochene Bindung liefern $4 \times 19/12 e^- = 6 \frac{1}{3} e^-$ in die offenen Bindungen, also fehlen insgesamt $1 \frac{2}{3} e^-$ zur vollen Absättigung dieser vier Bindungen. Damit besitzt diese Fläche eine negative Überschussladung von $3 e^-$ entsprechend 1.5 gefüllten Kation-*dangling bonds* und ist demnach nicht stabil. Es wurde vorgeschlagen, eine neutrale Oberfläche hier durch Reduktion der vollen obersten Eisen-Monolage Fe_{tetr}³⁺ auf Fe_{tetr}²⁺ und gleichzeitig durch Reduktion der Hälfte des oktaedrischen Eisens Fe_{okt}^{2.5+} der zweiten Lage auf Fe_{okt}²⁺ zu erzielen [Gai97a]. Damit ergäbe sich allerdings eine Anreicherung von zweiwertigem Eisen in den oberen Schichten, was in Widerspruch zu mehrfach reproduzierten XPS-Messungen steht [Cha99]. Für den Fall des von Tarrach et al. beobachteten p(1×1)-LEED-Bilds bei einem auf 880 K getemperten Fe₃O₄-Kristall wird die Diskrepanz zu der mit STM beobachteten p(2×1)-Zelle mit einer vollen Fe_{tetr}-Lage erklärt, von der die Hälfte als metallisches Fe⁰ vorliegt [Tar93].

2) Terminierung durch eine B-Lage – Modell 2

In der EZ der gemischten Fe_{okt}/O-Lage befinden sich vier Sauerstoffatome mit je einer offenen Tetraeder- und vier mit einer offenen Oktaeder-Bindung. Für die Absättigung der 8 Bindungen fehlen also $8 \times 2 e^- - 4 \times (5/4 + 19/12) e^- = 4 \frac{2}{3} e^-$. Die vier offenen Fe_{okt}-Bindungen liefern jedoch nur $1 \frac{2}{3} e^-$. Damit können die Eisenatome die Ladung von $3 e^-$ nicht abdecken und es bleiben 1.5 Kationen-abgeleitete *dangling bonds* unabgesättigt. Eine unmodifizierte Oktaedereisenlage ist also instabil, wenn nicht durch eine Erhöhung der Fe-Valenzstufe weitere Ladungen zur Verfügung gestellt werden. In aktuelleren Studien wird eine vollständige B-Lagen-Terminierung vorgeschlagen, bei der die $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion durch eine Ordnung der Fe²⁺ und Fe³⁺ in den Oktaederplätzen der obersten Lage bewirkt wird [Ceb04, Mar02].

3) Terminierung durch eine halbe A-Lage – Modell 3

Diese Struktur, in der Literatur am häufigsten als Modell der Fe₃O₄(001)-Fläche vorgeschlagen, wurde u. a. ausführlich in [Kim97a, Voo98a] diskutiert (siehe Abb. 5.6 a).

Die Rekonstruktion der $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Oberfläche

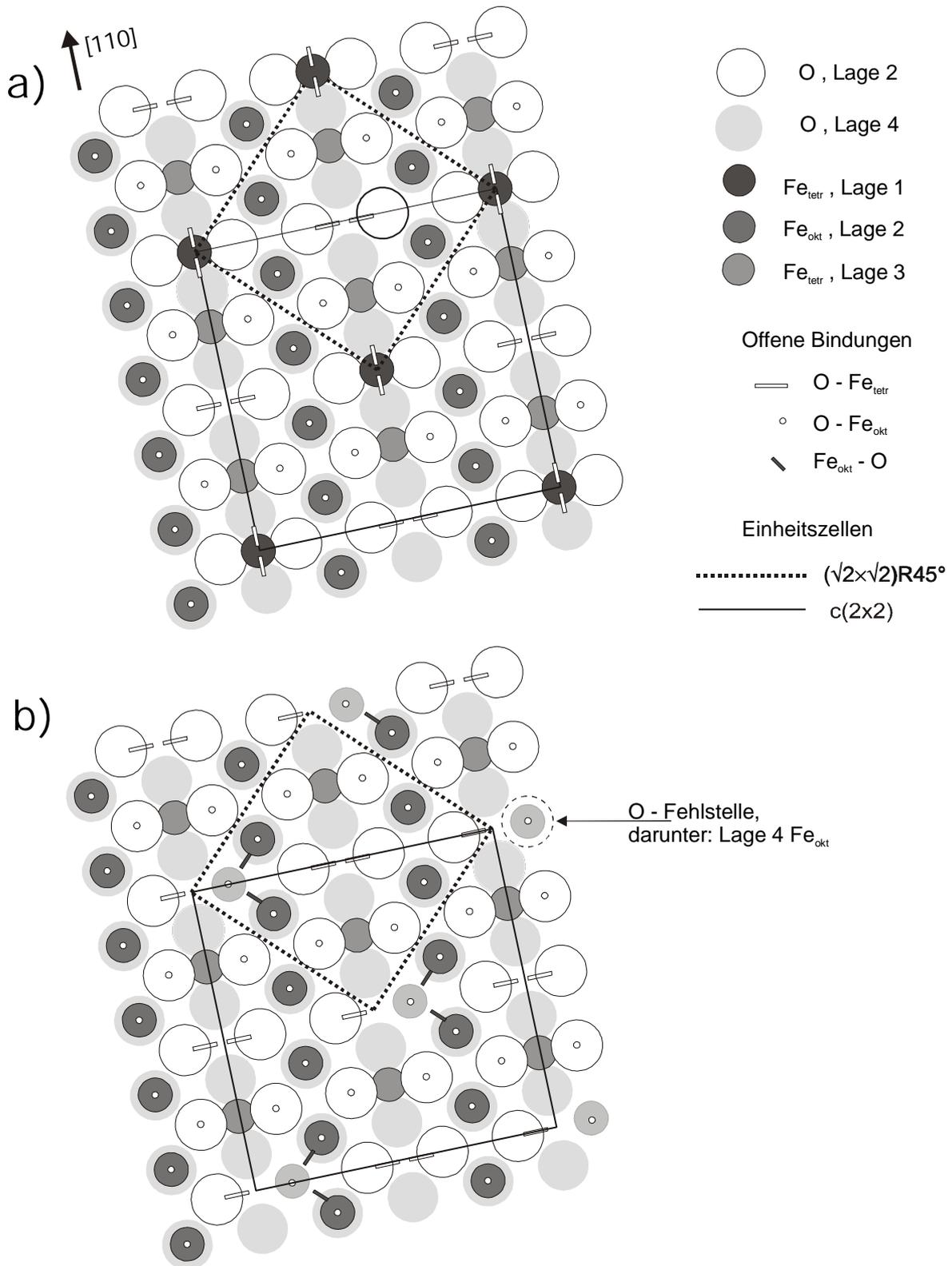


Abb.5.6: Die zwei wichtigsten Modelle für die Oberflächenterminierung von $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$, mit Angabe der $c(2 \times 2)$ -Zelle und der $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Zelle (gepunktet). Die Atome der 1. bis 4. Oberflächenlage sind dargestellt (Fe_{okt} der 4. Lage wird in Bild a überall durch O verdeckt): **a) Modell 3:** Terminierung mit einer halben Monolage Fe_{tetr} : jede 2. Reihe der Fe_{tetr} -Lage entlang $[100]$ wird entfernt, alle Fe-Ionen behalten ihre Volumenvalenzen. **b) Modell 4:** Terminierung durch Oktaeder-Eisenlage (B-Lage): Zur Erhaltung der elektrostatischen Neutralität muß pro Elementarzelle ein Sauerstoff entfernt werden. Die geordneten Sauerstoffdefekte prägen der Fläche die $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion auf.

Sie ist stabil durch Absättigung aller Ladungen und ermöglicht eine Erklärung der beobachteten Rekonstruktion durch eine geordnete ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°-Anordnung der Hälfte der obersten Fe_{tetr}-Atome. Vier Fe_{okt} und ein Fe_{tetr} pro EZ geben $1 \frac{2}{3} e^- + 1 \frac{1}{2} e^- = 3 \frac{1}{6} e^-$ in ihre dangling bonds ab. Von den acht Sauerstoffatomen in der EZ besitzen vier je eine oktaedrische offene Bindung und ein weiterer Sauerstoff zwei tetraedrische Bindungen. Zur Absättigung der sechs *dangling bonds* müssen die Fe-Atome also $12 e^- - (6 \frac{1}{3} e^- + 2 \frac{1}{2} e^-) = 3 \frac{1}{6} e^-$ beitragen, was auch erfüllt wird. Die Oberflächen-Fe_{tetr}-Atome sind hier nur zweifach von Sauerstoffatomen koordiniert.

4) Terminierung durch eine B-Lage mit geordneten Sauerstoff-Leerstellen –

Modell 4:

Die Ladungsbilanz der Terminierung 2 mit dem Defizit von 3 fehlenden Elektronen kann durch geordnetes Einfügen eines Sauerstoffdefekts pro EZ in der B-Lage verringert werden, in Einklang mit der Rekonstruktionsgeometrie. Diese Terminierung wurde erstmals von F.C. Voogt vorgeschlagen [Voo98a] und auch in einer STM-Arbeit diskutiert [Sta00]. Es existieren in der Elementarzelle nur zwei verschiedene nicht-äquivalente Plätze für diesen Defekt, von denen der eine, wie in Abb. 5.6 b) gezeigt, drei zusätzliche offene Fe_{okt}-Bindungen pro EZ hinterläßt und einen Sauerstoff mit der assoziierten Tetraederbindung entfernt. Der andere mögliche Platz entspräche der Entfernung eines Sauerstoffs mit offener oktaedrischer Bindung und der Erzeugung von zwei zusätzlichen Fe_{okt}- und einem Fe_{tetr}-*dangling bond*. In beiden Fällen fehlt nach Transfer aller Fe-abgeleiteten Bindungselektronen auf die sieben nichtabgesättigten Sauerstoffbindungen die Ladung von $1 e^-$ pro EZ. F.C. Voogt schlug vor, daß dieses Defizit durch die Erhöhung des Oxidationszustands von 2+ auf 3+ von einem Fe_{okt} der Oberflächenlage in der EZ ausgeglichen wird [Voo98a]. Damit stiege die effektive Valenz des Eisens von 2.5+ auf 2.75+. Durch den Defekt verringert sich allerdings die Symmetrie von c2mm auf cm, da die Spiegelebenen parallel zu den Fe_{okt}-Reihen aufgehoben werden.

5) Terminierung durch modifizierte B-Lage – Modell 5:

Auch bei dieser Rekonstruktion der Oberfläche, die als Ergebnis einer theoretischen Untersuchung vorgeschlagen wurde [Rus99], wird durch Aufhebung von Spiegelebenen, hier allerdings diejenigen senkrecht zu den Fe_{okt}-Reihen, die Symmetrie auf cm reduziert (siehe Abb. 5.7). Bei den molekulardynamischen Rechnungen mit speziell auf Eisenoxide angepaßten Potentialfunktionen und der Verwendung formaler Ladungen wurde als Konfiguration mit der niedrigsten Energie folgende Terminierung gefunden: ausgehend von einer ursprünglich mit einer halben Eisen-Monolage abgeschlossenen Magnetitfläche (Modell 3) klappen die obersten Fe_{tetr}-Atome (A-Lage) in freie Oktaederpositionen der darunterliegenden B-Lage (2. Lage), gleichzeitig findet ein Umklappen der Hälfte der 3. Lage- Fe_{tetr}-Atome nach oben in benachbarte freie Oktaederpositionen statt. Somit ergibt sich eine B-Lageterminierung, bei der zwei nebeneinanderliegende ursprünglich unbesetzte Oktaederlücken nun mit Fe³⁺-'Dimeren' besetzt sind, die den länglichen Strukturen in den STM-Bildern der Fe₃O₄(001)-

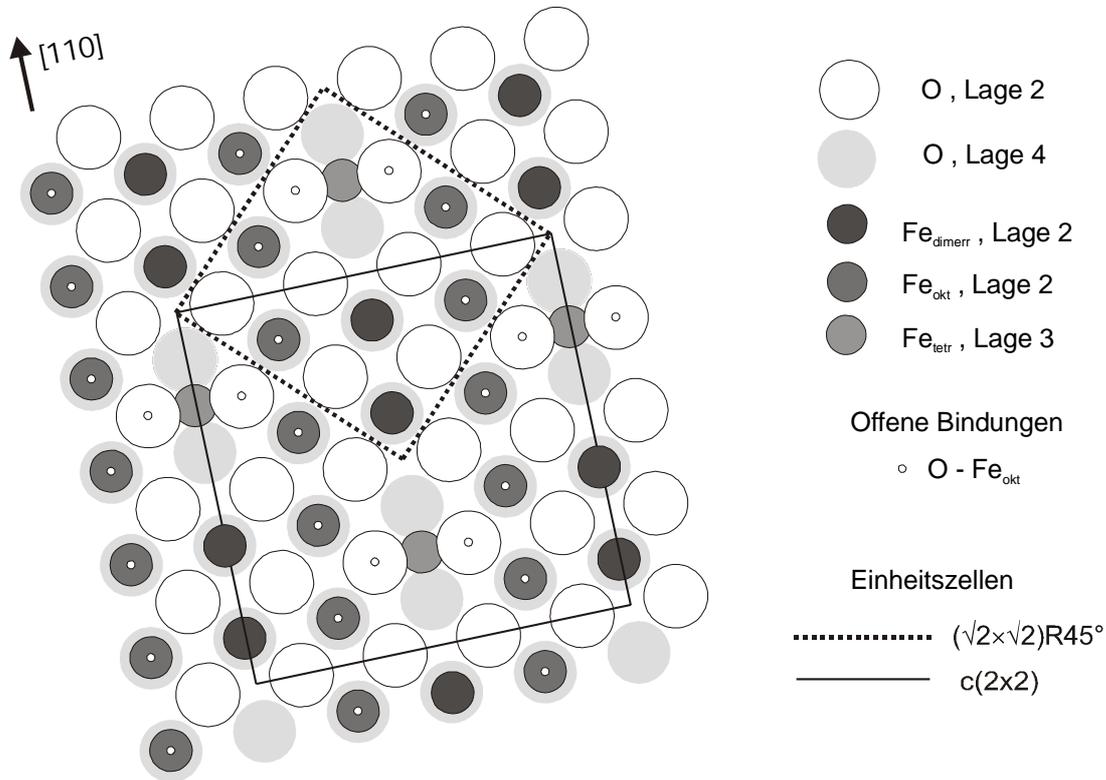


Abb. 5.7: Terminierung (**Modell 5**) durch eine modifizierte B-Lage ($\text{Fe}_{\text{okt}}/\text{O}$) nach [Rus99]: eine halbe Monolage Fe_{tetr} aus der darüber- und darunterliegenden A- (Fe_{tetr} -) Lage klappen in freie Oktaederlücken der B-Lage und koordinieren deren Sauerstoffatome. Die Anzahl an O-*dangling bonds* wird minimiert und man erkennt eine *Dimer*-artige paarweise Anordnung dieser Eisenatome (dunkel) und die Reduktion der Symmetrie.

Oberfläche entsprechen könnten (siehe Abb. 5.9, S.70). Der Antrieb für diese strukturelle Umordnung wird in der Absättigung der Bindungen der Sauerstoffatome gesehen, die die *Dimer*-Atome koordinieren. Dies wird quantitativ begründet mit der Renormierung der Pauling-Bindungsordnung (diese nähert sich wegen der höheren Koordination dem Magnetit-Volumenwert von 2.0). Damit erhält die oberste Lage eine fast dem Wüstit (mit NaCl-Struktur) ähnliche, nichtpolare Form.

5.2.4 Weitere beobachtete Rekonstruktionen

Im vorhergehenden Abschnitt wurde die atomare Geometrie und verschiedene Modellvorschläge für die $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -rekonstruierte Oberfläche dargestellt, die in den meisten Experimenten beobachtet wurde. Alle epitaktisch *in situ* gewachsenen und untersuchten $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Filme zeigen die $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Rekonstruktion. Bei während des Wachstums durchgeführten RHEED-Messungen ist anhand von Viertel-Ordnungs-Beugungsreflexen das Auftreten der Rekonstruktion bereits ab der zweiten epitaktischen $\text{Fe}_{\text{okt}}/\text{O}$ -Doppellage nachweisbar [Mij00, And97], die eine intrinsische Eigenschaft des stöchiometrischen Kristalls zu sein scheint. Es existieren allerdings einige

Ausnahmen, die in erster Linie von der Präparation und der Vorgeschichte des Kristalls abzuhängen scheinen und im folgenden beschrieben werden:

Nach dem Tempern von natürlichen Fe₃O₄(001)-Proben ohne vorausgehenden Ionenbeschuss wurden im UHV bei 880 K [Tar93] bzw. bei 1000 K [Shv92, Wie94] mit LEED nur p(1×1)-Reflexe beobachtet. Die mit dem STM in atomarer Auflösung durchgeführten Messungen ergaben bei Tarrach et al. [Tar93] an den Positionen der (1×1)-Zelle Erhebungen unterschiedlicher Stärke, die einer p(2×1)-Rekonstruktionsgeometrie entsprachen. Diese Tunnelbilder wurden als Terminierung durch eine volle Monolage tetraedrischen Eisens gedeutet, bei der als Hypothese die eine Hälfte als Fe³⁺ und die andere Hälfte als metallisches Fe⁰ angenommen wurde.

Bei einem *ex situ* mittels MBE hergestellten Dünnsfilm mit zwischenzeitlichem atmosphärischen Kontakt war die Oberfläche im UHV nach Ionenbeschuss und Tempern in O₂-Atmosphäre bei 570-770 K mit der bekannten ($\sqrt{2}\times\sqrt{2}$)R45°-Rekonstruktion bedeckt [Sta00]. Wurde dagegen ohne Sauerstoffzufuhr getempert, traten jedesmal bei den zwei verschiedenen Proben eine p(1×n)- bzw. eine ($2\sqrt{2}\times\sqrt{2}$) R45°-Rekonstruktion auf, die mit LEED und STM beobachtet wurden. Bei Fe₃O₄(001)/MgO(001)-MBE-Dünnsfilmen führen höhere Temperaturen (950 K [Sta00], 725 K [Kim97a]) zu Magnesium-Segregation aus dem Substrat an die Oberfläche, wobei auch eine p(3×1)-Rekonstruktion beobachtet wurde. Bei synthetischen und natürlichen Einkristallen spielen nach längerem UHV-Tempere die segregierten Verunreinigungen Ca und K eine entscheidende Rolle bei der Ausbildung der Rekonstruktion [Ceb04]. Mit steigendem Ca-Gehalt der Oberfläche werden hier p(1×2)-, p(1×3)- und p(1×4)-Rekonstruktionen beobachtet.

5.2.5 Zusammenstellung der experimentellen Hinweise

Es existieren für die (001)-Magnetitoberfläche nur relativ wenige oberflächensensitive **spektroskopische Untersuchungen**, mit deren Hilfe zum Beispiel Koordinationsumgebungen und Kationvalenzen bestimmt werden können. Einen wichtigen Beitrag liefert die Arbeit von Chambers et al. [Cha99], in der mit XPS *in situ* gewachsene Fe₃O₄(001)- und γ -Fe₂O₃(001)-MBE-Filme untersucht wurden. Der Detektionswinkel für die Photoelektronen wurde zwischen 7° (Glanzwinkel) und 90° variiert, wodurch ein Vergleich der eher oberflächen- mit den volumensensitiven Spektren möglich war. Eine Analyse der verschiedenen Fe 2p-Rumpfniveau-Bindungsenergien der getemperten Fe₃O₄(001)-Probe ergab starke Abweichungen an der Oberfläche: das Verhältnis von dreiwertigem Fe³⁺ zu zweiwertigem Fe²⁺ in den ersten zwei Atomlagen war beträchtlich erhöht. Aus den O 1s-Spektren konnte das Auftreten oberflächenspezifischer Sauerstoffvarianten und Hydroxylgruppen ausgeschlossen werden. Dies spricht für eine Terminierung aus tetraedrisch koordiniertem dreiwertigem Eisen, also für das stabile Modell einer halben A-Lagen-Terminierung (Modell 3). Daneben kann aber auch die weitere von F.C. Voogt genannte B-Lagen-Terminierung nicht ausgeschlossen werden, wenn man die zur Ladungsneutralität nötige Erhöhung der Fe_{okt}-Oxidationsstufe in der obersten B-Lage akzeptiert. Anhand der XPS-Daten

kann dagegen die Existenz von metallischem Fe⁰ ausgeschlossen werden und damit der Vorschlag von Tarrach [Tar93] zur Erzielung einer elektrisch neutralen vollen Fe_{tetr}-Monolage (Modell 1). In derselben Studie [Cha99] konnte der stöchiometrische Fe₃O₄-Film durch Oxidation in einem ECR-Sauerstoff-Plasma (2×10^{-5} Torr) in Maghemit (γ -Fe₂O₃) umgewandelt werden. Diese vollständig oxidierte Eisenoxidphase besitzt ebenfalls die inverse Spinellstruktur, allerdings mit Fehlstellen auf den Fe_{okt}-Positionen, die aufgrund der hier beobachteten p(1×1)-Rekonstruktion wahrscheinlich statistisch verteilt sind. In der vorliegenden Arbeit wurde wegen dieser Ergebnisse bei der Präparation der Kristalloberfläche im UHV daher auf eine Oxidation der Probe verzichtet.

Zahlreiche **rastertunnelmikroskopische (STM-) Untersuchungen** wurden an der Fe₃O₄(001)-Oberfläche durchgeführt, mit denen eine direkte Abbildung der Topographie, eigentlich der lokalen elektronischen Struktur der Oberfläche möglich ist. Allerdings konnte dabei in den seltensten Fällen eine echte atomare Auflösung erzielt werden. Aus lokalen Spindichterechnungen [Zha91] geht hervor, daß die O 2p-Orbitale weit unterhalb der Fermi-Kante liegen und die Elektronen im wesentlichen aus den höher gelegenen Fe 3d-Bändern tunneln. Allgemein gehen die meisten Autoren daher davon aus (z.B. [Sta00]), daß bei Fe₃O₄-Flächen nur die Eisenkationen, hauptsächlich Fe_{okt}, abgebildet werden¹.

In den STM-Aufnahmen wurden großflächige rechteckige Terrassen, getrennt durch Stufen der Höhe von 2.1 Å oder Vielfachen davon gefunden, entsprechend der vertikalen Distanz je zweier A- (bzw. B-) Lagen im Magnetitkristall. Die Stufenkanten sind entlang den <110>-Richtungen orientiert. Es wurden auch vereinzelt auftretende Terrassenstufen der Höhe 1.05 Å beobachtet, an die allerdings nur sehr kleine Terrassen angrenzen und die im Mittel zu vernachlässigen sind [Ceb04, Gai97a, Gai97b, Coe93]. Somit tritt in der Hauptsache nur eine der zwei Terminierungsebenen gleichzeitig auf. Dies kann als ein wichtiges Ergebnis in die Strukturanalyse eingehen, da andernfalls auch Mischungen verschiedener Oberflächenphasen berücksichtigt werden müßten.

In den frühen Arbeiten der Autoren Wiesendanger [Wie92a, Wie92b, Wie92c], Shvets [Shv92] und Coey [Coe93] konnte an einem natürlichen Fe₃O₄(001)-Kristall mit dem Tunnelmikroskop magnetischer Kontrast erzielt werden. Das STM-Bild der durch Polieren und Tempern auf 1000 K im UHV präparierten Probe (im LEED-Bild unrekonstruiert) zeigte mit einer unmagnetischen Wolfram-Nadel relativ einheitliche Atomreihen im Abstand von ca. 6 Å, entsprechend einer Terminierung mit einer Oktaeder-Eisenlage (B-Lage). Mit einer ferromagnetischen Fe-Nadel ist entlang dieser Reihen ein Kontrast im Abstand von Vielfachen von 3 Å mit einem Häufigkeitsmaximum bei 12 Å sichtbar [Wie94, Wie92c]. Dies wird identifiziert mit dem Abstand der geordneten

¹ In der Literatur gibt es bei STM-Untersuchungen von Metalloxid-Oberflächen eine Kontroverse, ob geometrische Faktoren - z.B. Sauerstoffreihen - oder elektronische Faktoren, wie z.B. die durch einzelne Kationen lokal veränderte Zustandsdichte - die Abbildung dominieren. Für die Übergangsmetalloxid-Oberfläche TiO₂(110)-p(1×1) wurde mit STM-Experimenten und Simulationsrechnungen gezeigt, daß die Effekte der lokalen elektronischen Struktur überwiegen [Die96].

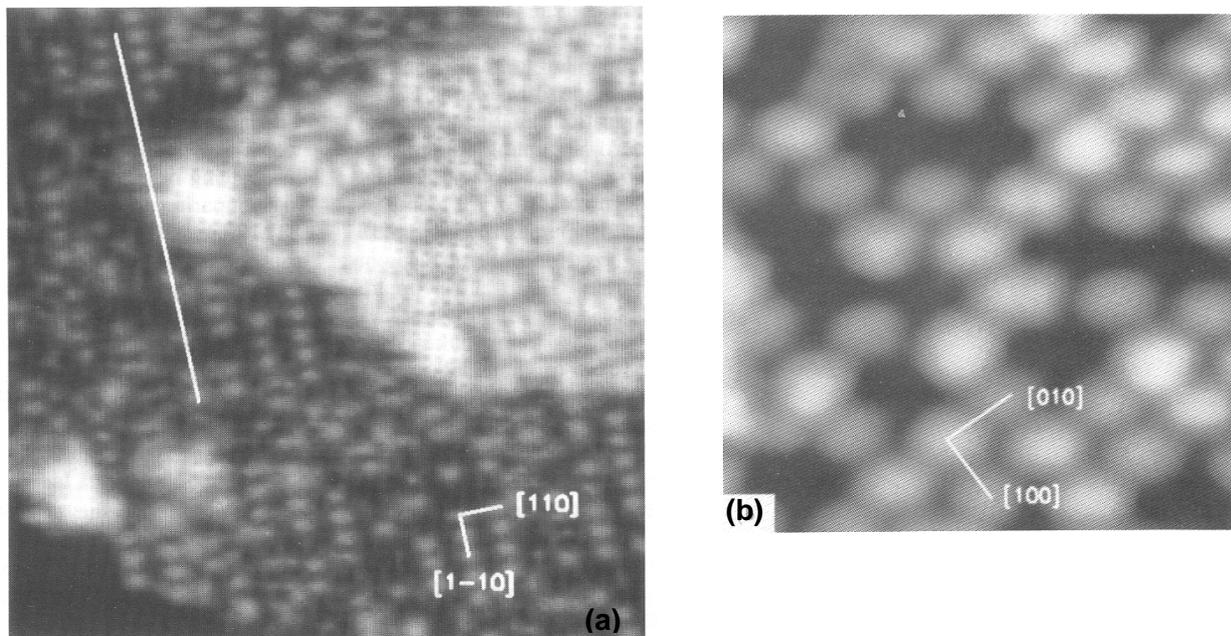


Abb. 5.8: STM-Bilder eines natürlichen $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Kristalls, entnommen aus [Tar93, fig.5 u. fig.9 b]):
a) Durch Tempern bei 880 K erzeugte Oberfläche. Es ist eine (2×1) -Zelle aus länglichen Strukturen zu erkennen ($198 \times 198 \text{ \AA}$, $U_{\text{bias}} = +3.0 \text{ V}$, $I = 0.3 \text{ nA}$).
b) Durch Ionenbeschuß und Tempern bei 880 K erzeugte $(\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ -Oberfläche. Es sind in $[110]$ -Richtung elongierte Spots mit Defekten vorhanden ($65 \times 65 \text{ \AA}$, $U_{\text{bias}} = +3.0 \text{ V}$, $I = 0.3 \text{ nA}$).

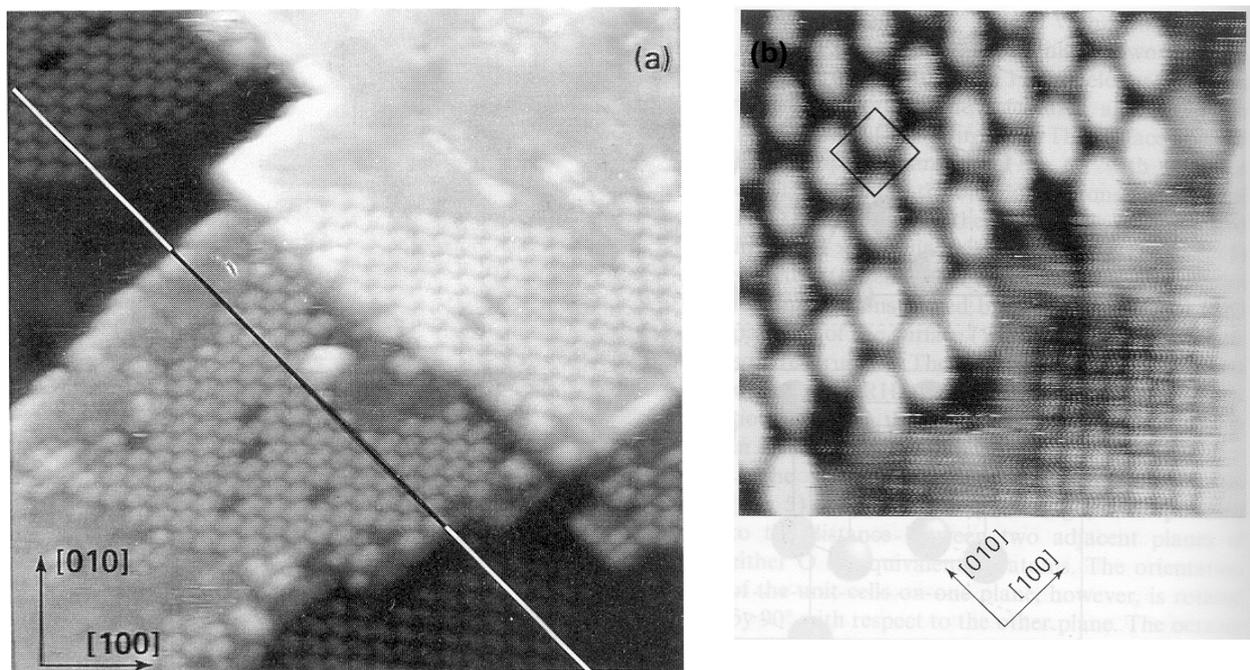


Abb. 5.9: STM-Bild eines MBE- $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Films, nach Ionenbeschuß und Tempern auf 875 K [Gai97a]:
a) Ziegelartige $(\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ -rekonstruierte Oberfläche aus länglichen Clustern mit Drehung der Orientierung um 90° beim Wechsel zur oberen Terrasse ($280 \times 280 \text{ \AA}$, $U_{\text{bias}} = -2.3 \text{ V}$, $I = 0.24 \text{ nA}$).
b) Es tritt bei dieser Präparation eine zweite Domäne mit der Symmetrie des Sauerstoff-Untergitters und einem atomaren Abstand von 3 \AA auf ($70 \times 70 \text{ \AA}$, $U_{\text{bias}} = -2.3 \text{ V}$, $I = 0.31 \text{ nA}$).

Fe²⁺-Paare zu den Fe³⁺-Paaren in der Niedertemperaturphase von Magnetit (T < 120 K), da durch die unterschiedliche Spinkonfiguration in beiden Oxidationsstufen des Eisens ein unterschiedliches Tunnelsignal zu erwarten ist. Im Nahbereich der Oberfläche sollte also eine statische Ordnung der Ionentypen Fe²⁺ und Fe³⁺ eintreten (Wigner-Kristallisation), erklärbar durch das fehlende O-Atom der unterkoordinierten Fe-Oktaeder an der Oberfläche und des 'band narrowings'. Im Gegensatz dazu sind die Eisen-Reihen in Aufnahmen mit einer unmagnetischen Wolfram-Nadel fast völlig konturlos.

In einer STM-Untersuchung von G. Tarrach und Mitarbeitern an einem natürlichen Magnetit-Einkristall wurden abhängig von den Präparationsbedingungen drei unterschiedliche Rekonstruktionen der (001)-Fläche gefunden [Tar93]: Während die moderate Präparation durch einfaches Tempern bei 810 K im STM-Bild nur zu Reihen im Abstand von 6 Å führte bei einer im LEED-Bild unrekonstruiert erscheinenden Oberfläche (Präp. A), sind bei der bei 880 K getemperten Probe im atomaren Bereich aufgelöste Strukturen sichtbar. Bei negativem Bias erscheinen Reihen von Spots mit einem Abstand von 6 Å, bei positivem Bias eine verdoppelte (1×1)-Zelle mit länglichen Strukturen (Abb. 5.8 a, Präp. B). Dies entspricht einer p(2×1)-Rekonstruktion bei einem gleichzeitig auftretenden p(1×1)-LEED-Beugungsbild. Die Diskrepanz wird erklärt durch eine Terminierung mit einer vollen Monolage Fe_{tetr}, wobei die eine Hälfte aus Fe³⁺ und die andere Hälfte aus metallischem Fe⁰ bestehen soll, die beim Tunneln unterschiedliche Signale hervorrufen, jedoch ein p(1×1)-Beugungsbild ergeben. Durch Ionenbeschuss und Tempern bei 880 K läßt sich die dritte Oberflächenstruktur präparieren (Präp. C), welche nun die (√2×√2)R45°-Rekonstruktion im Beugungsbild wie auch im Tunnelbild zeigt (Elementarzelle: 8.3 Å). Die in [110]-Richtung elongierten Spots sind in Abb. 5.8 b) dargestellt. Fehlende Spots weisen auf Defekte hin. Diese Struktur wird von den Autoren als Terminierung mit einer halben Monolage Fe_{tetr} erklärt.

Zu ähnlichen Ergebnissen kommen Gaines et al. [Gai97a, Gai97b] bei einem 500 Å dicken, mit Molekularstrahlepitaxie *ex situ* hergestellten Fe₃O₄-Dünnschicht, der durch Ionenbeschuss und Tempern bei 875 K präpariert wurde. In Abb. 5.9 a) ist in einer STM-Aufnahme das regelmäßige, ziegelmauerartige Netzwerk aus länglichen Clustern abgebildet, aus denen die 8.4 Å-Elementarzelle der rekonstruierten Oberfläche besteht. Mit höherer Auflösung scheinen die Cluster aus 3-4 Atomen zu bestehen. Es sind zwei größere Terrassen erkennbar, getrennt durch eine Stufe der Höhe 2 Å, wobei die sich die Orientierung der Zellen um 90° dreht. Diese Drehung der Struktur bei Terrassen, die über eine Doppellage oder Vielfachen davon verbunden sind, ist aus der Volumenstruktur des Magnetit zu erwarten und wird auch in vielen anderen STM-Arbeiten berichtet. Neben der beschriebenen Rekonstruktion, die wieder als halbe Fe_{tetr}-Monolage gedeutet wird, werden in den Tunnelbildern zusätzlich auch Bereiche mit einer anderen Rekonstruktion beobachtet: In Abb. 5.9 b) ist in der unteren rechten Ecke ein an die (√2×√2)R45°-rekonstruierte Oberfläche angrenzender Bereich abgebildet, der die Periodizität einer p(½×½)-dichtgepackten Zelle besitzt. Dies wird mit der Bildung einer FeO- (Wüstit-) ähnlichen Terminierungsebene durch Auffüllen aller Oktaederlücken mit Eisen erklärt, wodurch der im STM-Bild beobachtete 3 Å-

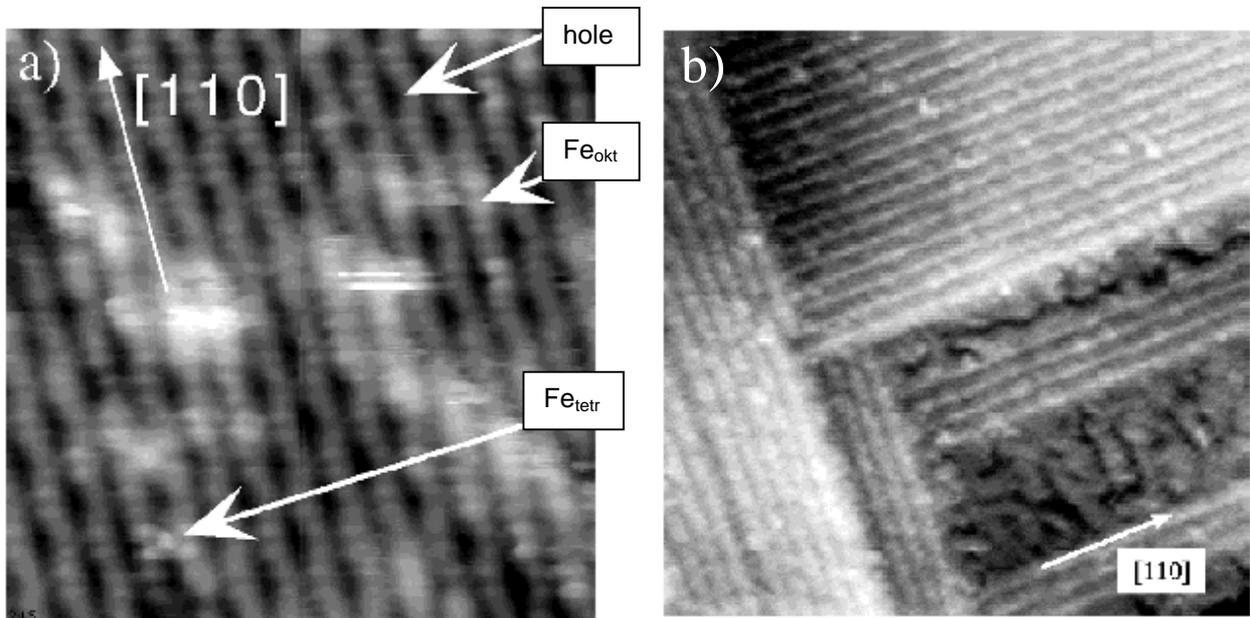


Abb. 5.10: **a)** STM-Bild mit atomar aufgelöste Reihen eines MBE- $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Films, entnommen aus [Sta00, fig.3]. Die Autoren schlagen als Terminierung eine $\text{Fe}_{\text{okt}}/\text{O}$ -Lage vor mit geordneten Sauerstofffehlstellen (dunkel), Fe_{okt} -Reihen und vereinzelte Fe_{tetr} an der Oberfläche ($100 \times 100 \text{ \AA}$, $U_{\text{bias}} = +0.6 \text{ V}$, $I = 0.3 \text{ nA}$). **b)** Mesoskopische Reihen-Rekonstruktion bei einem $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Einkristall nach Tempern auf 965 K [Seo99, fig.10]. Die Terrassen-Reihen mit einer Breite von 24 \AA und einer Höhe von 2.1 \AA verlaufen in regelmäßigem Abstand von 33 \AA ($1000 \times 1000 \text{ \AA}$, $U_{\text{bias}} = +1 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$). Auch hier wird eine B-Lagenterminierung vorgeschlagen.

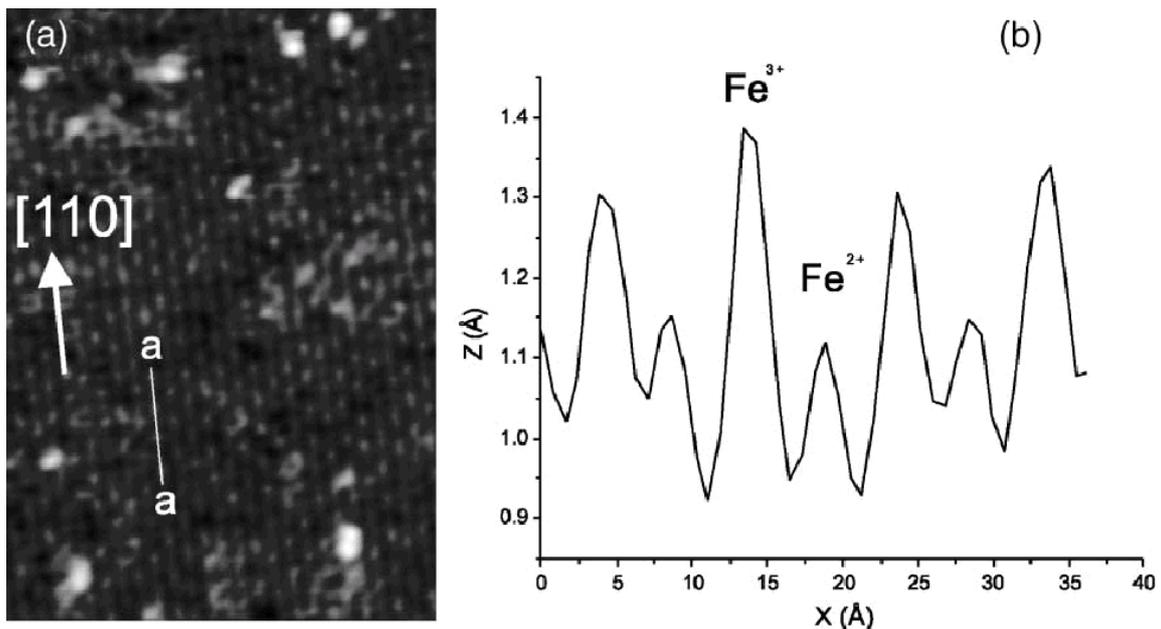


Abb. 5.11: **a)** Spinpolarisiertes STM-Bild (magnetische NiMn-Nadel) eines synthetischen $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Kristalls [Ceb03, fig.11], ($140 \times 210 \text{ \AA}$, $U_{\text{bias}} = +1.0 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$). **b)** Profil entlang der in a) mit a-a gekennzeichneten Linie. Die Maxima im Abstand von 6 \AA werden den Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Paaren einer B-Lage zugeordnet, wobei der Kontrast zwischen beiden Ionenvalezen deren unterschiedlicher Spinkonfiguration zugeschrieben wird.

Kationabstand der NaCl-Struktur zustande kommt (unter der Voraussetzung, daß mit dem STM die Fe-Kationen abgebildet werden). Obwohl die (001)-Fläche von Wüstit (NaCl-Strukturtyp) prinzipiell stabil ist wegen verschwindender Ladung und Dipolmoment in den Kristallebenen wird das Problem damit nur in tiefere Lagen an die Grenzfläche zum Volumen-Magnetit verschoben. Eine derartige Terminierung ist daher relativ unwahrscheinlich. In einer weiteren STM-Studie präparierten Stanka et al. [Sta00] einen 5000 Å dicken MBE-Dünnsfilm durch Sputtern unter Glanzwinkel und Tempern bei über 600 K in Sauerstoffatmosphäre, was im Beugungsbild zu der bekannten $(\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion führte. In den STM-Bildern sind Reihen atomar aufgelöster Punkte in [110]-Richtung erkennbar, die etwa 6 Å getrennt voneinander verlaufen. Innerhalb der Reihen existieren helle Punkte im Raster von etwa 3 Å (siehe Abb. 5.10). Es ist eine wellenförmige Deformation der Reihen erkennbar, die der $(\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktionsperiode entspricht. Mithilfe tunnelspektroskopischer Messungen werden die geordneten dunklen Bereiche Sauerstoffleerstellen und die hellen Punkte innerhalb der Reihen oktaedrischem Eisen zugeordnet. Anhand der Relativpositionen können auch einige Fe_{tet} in der Oberfläche identifiziert werden, allerdings weit unterhalb der Größenordnung einer halben Monolage. Als Modell schlagen die Autoren die oben beschriebene Terminierung mit einer $\text{Fe}_{\text{okt}}/\text{O}$ -Lage mit einer Sauerstoffleerstelle pro (1×1) -Zelle (Modell 4) vor. Wird der derart charakterisierte Kristall anschließend im UHV weiter bei etwa 770 K getempert, zeigte die erste der untersuchten Probe im STM-Bild kleine Bereiche, in denen die Reihen nach Vielfachen von 6 Å unterbrochen waren, entsprechend einer $(1\times n)$ -rekonstruierten Oberfläche. Dies äußerste sich im LEED-Bild in einer Streifung zwischen den Grundgitterreflexen. Eine zweite untersuchte Probe zeigte sowohl in LEED als auch im STM-Bild hingegen eine $(2\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion. Mittels Ionenstreuung konnte in beiden Fällen ein reduziertes Sauerstoff/Eisen-Verhältnis ermittelt werden. Die derart veränderte $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Oberfläche, über deren atomare Beschaffenheit keine weiteren Aussagen gemacht wurde, konnte durch Tempern in Sauerstoff wieder in die ursprünglich rekonstruierte Form überführt werden [Sta00].

In den Arbeiten von S.F. Ceballos et al. [Ceb03,Ceb04] und G. Mariotto [Mar02] wurden STM-Bilder in atomarer Auflösung und spinpolarisierte Aufnahmen erzielt. Die mit der nichtmagnetischen Wolfram-Nadel aufgezeichneten Bilder von Magnetit-Einkristallen zeigen die Reihen der Oktadereisenatome und liefern den Hinweis auf eine B-Lagen-Terminierung. Ein mit der magnetischen Nadel aufgezeichnetes STM-Bild ist in Abb. 5.11 a) wiedergegeben, Teilbild b) zeigt ein Linienprofil entlang einer der in [110]-Richtung orientierten Reihen. Es zeigt sich eine Abfolge zweier unterschiedlich hoher Maxima im Abstand von 6 Å, wobei die gesamte Periode 12 Å beträgt. Damit ergibt sich zwar die Größe der rekonstruierten Zelle, die Diskrepanz zum B-Lagen-Modell mit den Fe_{okt} -Atomen im Abstand von 3 Å innerhalb der Reihen bleibt aber bestehen. Es wird vorgeschlagen, daß die paarweise Ordnung $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{2+}$ und $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ innerhalb der Reihen zusammen mit dem erwarteten magnetischen Kontrast zu dem beobachteten Ergebnis führt und der Grund für die $(2\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion ist.

In zwei Untersuchungen fand sich ein weiterer Rekonstruktionsmodus der $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Oberfläche, der eher im mesoskopischen Maßstab liegt und möglicherweise mit dem Einfluß von chemischen Verunreinigungen zusammenhängt: Die Ausbildung von schmalen, regelmäßig parallel angeordneten Terrassensegmenten. An einem synthetischen und einem natürlichen Einkristall konnten Seoighe und Mitarbeiter [Seo99] mit dem Tunnelmikroskop die Veränderung der polierten Fläche im UHV bei Tempern bei 965 K beobachten: Entlang der $[110]$ -Richtung der rechtwinkligen Terrassen spaltet sich die Oberfläche über deren ganze Länge in parallele Reihen-Segmente mit der Höhe einer Doppellage (2.1 \AA) mit einem Abstand, der sich bei längerem Tempern immer mehr einem Mittelwert von 33 \AA annähert und einem Durchmesser von 24 \AA (siehe Abb. 5.10 b). Diese regelmäßige Anordnung führt im LEED-Bild zu Satelliten zwischen den (1×1) -Reflexen. Auf den Segmenten sind 6 \AA voneinander getrennte Reihen erkennbar, hier interpretiert als Oktaeder-Eisen-Terminierung. Die Rekonstruktion, die thermodynamisch stabil und nur durch Nachpolitur rückgängig zu machen ist, wird bei einer Vorbehandlung mit einer chemomechanischen Politur dagegen vollständig unterdrückt.

In der Arbeit von Anderson et al. [And97] wird der Effekt der Segregation von Magnesium aus dem MgO -Substrat an die Oberfläche eines epitaktischen Magnetitfilms studiert. Nach dem Tempern bei 820 K sind in den Tunnelbildern ebenfalls Terrassensegmente mit der Breite von 24 \AA und Höhe von 2.1 \AA vorhanden, die $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion verschwindet mit fortschreitendem Tempern. Für die Oberflächenlagen beträgt das Verhältnis Mg/Fe 1:1.5, was auf die Existenz einer isomorphen Magnesioferrit-Spinellphase mit Mg -substituierten Fe -Oktaederplätzen hindeutet. Wird danach in einer Sauerstoffatmosphäre getempert, ist ein gut geordnetes (1×4) -rekonstruiertes LEED-Bild und eine entsprechende $24 \times 6 \text{ \AA}$ große Einheitszelle mit dem STM zu beobachten. Durch den hohen Anteil an zweiwertigem Mg sind weniger Elektronen für die Kompensation der *O-dangling bonds* vorhanden, daher kann nach dem Vorschlag der Autoren diese Rekonstruktion durch Entfernen jeder vierten Fe_{tetr} -Reihe in Richtung $[110]$ bei einer A-Lagen-Terminierungsschicht erklärt werden.

Zusammenfassend lassen sich über die $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Oberfläche als Ergebnis der STM-Untersuchungen folgende übereinstimmende Aussagen treffen:

- Die Höhen der Terrassenstufen betragen hauptsächlich 2.1 \AA oder ein Vielfaches davon und sind also Doppelschichten aus einer A- und einer B-Lage.
- Bei entsprechendem Proben-Nadel-Bias sind meist Reihenstrukturen zu erkennen, die sich bei Übergang an durch Einfachstufen getrennten Terrassen um 90° drehen.
- Die Kanten der quadratischen oder rechtwinkligen Terrassen, meist mit einer Größe von etwa $100\text{-}500 \text{ \AA}$, verlaufen entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen.
- Sowohl natürliche Kristalle als auch MBE-Filme weisen Antiphasen-Domängengrenzen in $\langle 100 \rangle$ -Richtungen auf, die auf Stapelfehler in der Besetzung der Kationlücken während des Wachstums zurückzuführen sind [Rud97].

Basierend auf den erzielten Ergebnissen und Modellen gab es bis jetzt einige Versuche, auch quantitativ analysierbare **Streu- und Beugungsmethoden** zur Klärung der Oberflächenterminierung von Magnetit heranzuziehen. In den dazu veröffentlichten Arbeiten wird allerdings nur eine vertikale Relaxation der Oberflächen-Atomlagen beschrieben und nicht die für eine vollständige Strukturanalyse erforderlichen lateralen Atomverschiebungen erwähnt. Insofern sind die Ergebnisse nur als erste Hinweise auf die Art der Terminierung zu sehen.

Chambers et al. führten an 5000 Å dicken epitaktischen Schichten Röntgen-Photoelektronenbeugungsmessungen (XPD) durch und zeichneten das Fe 2p_{3/2}-Signal abhängig vom Azimutalwinkel bei Ausfallswinkeln zwischen 6° und 15° auf [Cha00, Kim97a]. Anhand der Meßdaten wurden dann die Zwischenlagen-Relaxationen bis zur sechsten Atomlage in einer Einfachstreurechnung an die folgenden Modellterminierungen angepaßt:

a) die Terminierung mit einer halben Monolage Fe_{tetr}, b) die Terminierung mit einer Fe_{okt}/O-Lage inklusive Sauerstoffehlstelle, c) die Terminierung mit einer halben Monolage Fe_{tetr}, bei der eine weitere halbe Monolage Fe_{tetr} geordnet tetraedrische Zwischengitterplätze der darunterliegenden Sauerstofflage besetzt², d) die Terminierung mit einer modifizierten Fe_{okt}/O-Lage als Ergebnis molekulardynamischer Rechnungen [Rus99]. Die R-Werte der optimierten Modelle betragen in der oben genannten Reihenfolge 0.0309, 0.0341, 0.0708 und 0.0856, weshalb die Terminierungen c) und d) klar abgelehnt wurden. Die beste Übereinstimmung ergab Modell a), allerdings konnte eine Unterscheidung zwischen einer halben oder vollen Fe_{tetr}-Monolage nicht getroffen werden. Die Relaxation der ersten fünf Atomebenenabstände beträgt dabei -14, -57, -19 und +29% des entsprechenden Volumen-Ebenenabstands von 1.05 Å.

Niederenergetische Ionenstreuung (LEIS) unter Glanzwinkel mit azimutalaufgelöster Detektion des Signals führten Mijiritski et al. an 100 Å dicken MBE-Filmen durch [Mij00]. In Azimutalrichtung besaßen die Spektren eine ideale vierzählige Symmetrie, in Übereinstimmung mit einer symmetrischen Verteilung der verschiedenen orientierten Oberflächendomänen. Auch hier wurden die Meßdaten in Simulationsrechnungen an drei Strukturmodelle angepaßt (volle und halbbesetzte Fe_{tetr}-Monolage, Fe_{okt}/O-Lage) unter Berücksichtigung von Temperaturschwingungen. Das beste Fitergebnis ergab die halbe Fe_{tetr}-Monolagen-Terminierung mit einer Einwärtsrelaxation der äußersten Eisenschicht um -40 ± 10 %. Es konnte keine signifikante Welligkeit (*buckling* bzw. *rumpling* < 0.1 Å) für die Oberflächenlagen festgestellt werden.

In einer aktuellen LEIS-Studie wurde die Streuung von He⁺-, Ne⁺- und Ar⁺-Ionen der Energie 5 - 8 keV an der Oberfläche eines synthetischen Fe₃O₄-Einkristalls untersucht [Kim03]. Aus der Stärke des O⁻¹-Rückstoßpeaks folgt eine große Anzahl von Sauerstoffatomen in der äußersten Lage. Zusammen mit dem massiven Anstieg des Ar⁺-Fe-Streupeaks bei einer Temperatur unterhalb des Verwey-Übergangs wird eine B-Lagen-Terminierung gefolgert.

² Dieses Strukturmodell wurde als Zwischenergebnis der hier vorgelegten Arbeit mit dem besten R-Wert gefunden und dem Autor zur Überprüfung zur Verfügung gestellt, später aber aus strukturechemischen Überlegungen wieder verworfen, siehe Kap. 5.4.1

Tab. 5.3: Zusammenfassung der wichtigsten Studien der Fe₃O₄(001)-Fläche mit Terminierungsvorschlägen, geordnet nach Art der Modellterminierung. In der Spalte 'Präparation' bedeutet 'ex situ', daß die Filme vor der Untersuchung Kontakt mit der Umgebungsluft hatten. Der Begriff 'Spots' bei den STM-Arbeiten steht abkürzend für die abgebildeten topographischen Erhebungen, die aus einem oder mehreren Atomen (Cluster) bestehen können.

Arbeit	Präparation	Meth	Experimentelles Ergebnis	Terminierung
[Mij01], [Mij00]	MBE, 525 K	LEIS	nur ½ ML Fe _{tetr} -Modell paßt gut zu Daten, kein buckling bzw. rumpling > 0.1Å	½ ML Fe _{tetr}
[Cha99], [Cha00]	MBE, 525 K	XPS XPD STM	Erste 2 Atomlagen: erhöhter Anteil an Fe ³⁺ Starke Relaxationen f. erste 5 Lagenabstände (√2×√2)R45°, entl. [110] elongierte Spots	½ ML Fe _{tetr}
[Gai97a], [Gai97b]	MBE <i>ex situ</i> , 875 K	STM	(√2×√2)R45°, entl. [110] elongierte Cluster kleine Bereiche dichtgepackte Struktur (3×3Å)	½ ML Fe _{tetr} + FeO-Term.
[Tar93]	Natürlicher Einkristall Tempern bei 880 K Sputtern+Tempern bei 880 K	LEED STM LEED STM	p(1×1), unrekonstruiert p(2×1)-Rekonstruktion, jedoch Spots auf p(1x1)-Positionen (√2×√2)R45° (√2×√2)R45°, entl. [110] elongierte Spots	1 ML Fe _{tetr} mit Fe ³⁺ u. Fe ⁰ ½ ML Fe _{tetr}
[Shv92], [Wie94]	Natürlicher Einkristall Tempern bei ca.1000 K	LEED	p(1×1), unrekonstruiert, Reihen im Abstand von 5.9 Å	1 ML Fe _{tetr}
[Ceb04]	Nat. + synth. Einkristall, Sputtern+Tempern in O ₂ bei 990 K	STM	(√2×√2)R45°-Rekonstruktion, Fe-Reihen atomar aufgelöst. Paarweise Ordnung der Fe ²⁺ und Fe ³⁺ in en Reihen.	Fe _{okt} -Lage
[Sta00]	MBE <i>ex situ</i> , 525 K Sputtern+Tempern in O ₂ bei 770 K Tempern bei 570-770 K	STM	(√2×√2)R45°-Rekonstruktion: wellige Reihen im Abstand von 6 Å entl. [110] aus durch 3 Å getrennten Spots, geordnete O- Leerstellen. p(1×n)-Rekonstruktion (1.Probe) (2√2×√2)R45°-Rekonstruktion (2.Probe)	Fe _{okt} -Lage mit O-Leerstelle k. A.
[Rus99]	Theoretische Arbeit	MD	(√2×√2)R45°-Rekonstruktion Molekulardyn. Rechnung: 2 ober- u. unterhalb liegende halbe Monolagen Fe _{tetr} klappen in Oktaederplätze der obersten Fe _{okt} -Lage	Fe _{okt} -Lage mit 2 zusätzlich be- setzten Okta- ederplätzen /EZ
[Seo99]	Synth. Einkristall 20h Tempern bei 965 K	LEED STM	(√2×√2)R45°-Rekonstruktion Reihen-Rekonstruktion entlang [110], Terrassenreihen mit 33 Å Abstand, 2 Å Höhe	Fe _{okt} -Lage Streifenförmige Fe _{okt} -Lage
[And97]	MBE <i>ex situ</i> , 570 K Tempern i.O ₂ bei 820 K	LEED STM	(1×4)-Rekonstruktion Reihen-Rekonstruktion entlang [110], Terrassenreihen von 24 Å Abstand, 2 Å Höhe, Mg-segregierte Oberfläche	Streifenförmige Terrassen, ¾ ML Fe _{tetr}

5.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -c(2×2): Experimentelle Durchführung

Die Methode der Oberflächenröntgenbeugung unter streifendem Einfall hat die Verwendung möglichst idealer Einkristalle mit gut geordneten Domänen, also Bereichen der Oberfläche mit einheitlicher atomarer Struktur, zur Voraussetzung. Durch Punktdefekte im Volumen hervorgerufene Gitterverzerrungen, zum Beispiel durch Verunreinigungen wie Magnesium in natürlichem Magnetit, äußern sich als erhöhter Untergrund bei der Messung der Reflexe, vor allem in der Nähe der Bragg-Peaks. Dies erschwert oft die Auswertung der schwachen Oberflächenbeugungsintensitäten. Zum anderen können eine hohe Stufendichte und Punktdefekte an der Oberfläche, etwa durch adsorbierte Restgasatome oder an die Oberfläche segregierte Fremdatome die Reflexe erheblich verbreitern und so eine exakte Intensitätsauswertung behindern. Deswegen ist neben einem sehr gut geordneten Kristall und optimalen UHV-Bedingungen die Präparation der Einkristalloberfläche von großer Bedeutung für die Qualität der Ergebnisse.

5.3.1 Präparation und LEED-Untersuchungen

Der verwendete Magnetitkristall hatte einen fast ideal oktaederförmigen Habitus mit einer Länge der quadratischen Basis von ca. 12 mm. Die 8 Begrenzungsflächen besaßen dabei $\langle 111 \rangle$ -Orientierungen. In einem Laue-Diffraktometer wurde der Kristall auf die (001)-Netzebene orientiert mit einer Abweichung von weniger als 0.5° von der Flächennormalen und anschließend exakt in einem Einkristalldiffraktometer mittels 2θ -Winkel-Messung ausgerichtet. Dabei zeigte sich, daß keine weiteren Kristallkörner vorhanden waren, was auch später durch Abrastern der Oberfläche mittels LEED bestätigt wurde. Mit einer Diamantdrahtsäge wurden zwei verschieden große quadratische (001)-Schnitte aus der einen Hälfte des Oktaeders hergestellt. Die beiden Kristalle erhielten dadurch die Form abgeflachter Pyramiden mit den Abmessungen von $6 \times 6 \times 2.3$ mm und $10 \times 10 \times 2.8$ mm. Mit SiC-Schleifmaterial abnehmender Körnungsstärke (anfangs 30μ) wurde die Oberflächen geschliffen und danach mit Diamantpaste abnehmender Körnungsstärken von 15μ , 9μ , 6μ , 3μ und 1μ poliert. Eine Abtragung der durch das mechanische Polieren zwangsläufig vorhandenen kristallin zerstörten und verunreinigten Schicht fand in einem letzten Schritt mittels der Ätzpolitur OPS[®] statt (0.125μ , Al/Si-Oxide). Nach Ablösen vom Präparationsträger mittels Aceton wurden die Magnetitproben erst mehrere Stunden in Isopropanol, anschließend in Aqua bidest (zweifach destilliertem Wasser) gespült. Die auf diese Art präparierten Oberflächen waren optisch glatt, wenn auch einige erkennbare Unebenheiten vorhanden waren. Abb. 5.12 zeigt ein Photo des bei der späteren Röntgenmessung verwendeten kleineren Magnetitkristalls: Hier sind eine Vielzahl feiner Oberflächenvertiefungen und Adern sichtbar und ein kleiner Bezirk mit anderer Färbung. Der Kristall wies eine makroskopische Magnetisierung auf und wurde von eisenhaltigen Gegenständen angezogen.

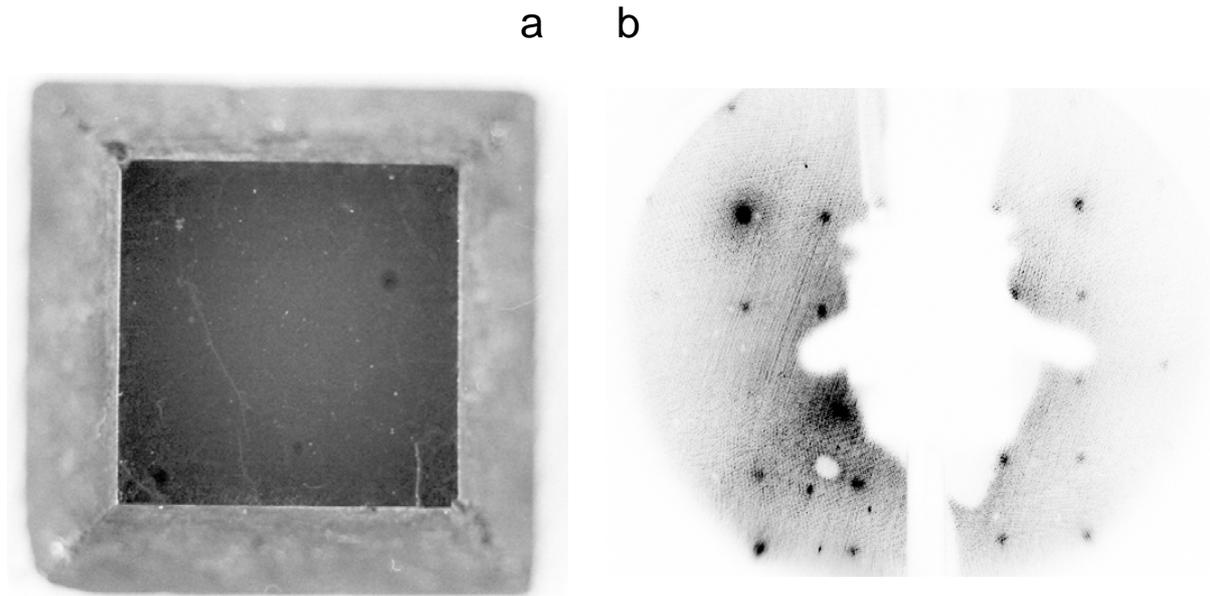


Abb. 5.12: a) Photo des für die SXR-Messung verwendeten $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Kristalls. Es sind einige hauptsächlich vertikal verlaufende Adern und minimale Vertiefungen erkennbar. b) LEED-Bild in inverser Darstellung ($E = 90 \text{ eV}$) nach dem ersten Präparationszyklus. Nur die quadratisch angeordneten Grundstruktureflekt sind vorhanden.

Vor der eigentlichen Röntgenmessung im Synchrotronstrahlungslabor wurde der Kristall in dem in Kap. 2.4 beschriebenen Rezipienten zur Bestimmung der optimalen Präparationsbedingungen untersucht. Der Basisdruck in der Kammer, verursacht durch Restgase, betrug ca. 2×10^{-11} mbar. Für die Präparation der $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Oberfläche im UHV wurde erst der kleinere Kristall mit Molybdän-Haltelektroden auf den mit einer Widerstandsheizung versehenen Molybdän-Kristallhalter des Manipulators montiert. Die Messung der Proben temperatur erfolgte mittels zweier NiCrNi-Thermoelemente, von denen eines auf dem Haltelektroden und das andere zwischen Haltelektroden und Kristallhalter befestigt war. Zusätzlich stand ein Pyrometer zur Verfügung, mit dem die Temperatur des glühenden Mo-Halters bestimmt werden konnte. Alle Temperaturangaben sind einem geschätzten Fehler von etwa 30 K zu betrachten.

Bereits unmittelbar nach dem Einsetzen des Kristalls in die Vakuumkammer waren ohne weitere Präparationsschritte (außer Heizen der Probe auf 425 K zum Ausgasen des Kristallhalters) im LEED-Bild schwache, aber scharfe quadratische Grundstruktureflekt höherer Ordnung bei einer Energie von 350 eV sichtbar.

Für ein Abtragen der kontaminierten Oberflächenlagen im UHV ist der Beschuss der Probe mit Edelgasionen nötig (hier Ar^+), gefolgt von einer Temper-Phase bei ausreichend hohen Temperaturen für das Ausheilen der dabei zerstörten Kristallschichten. Die Reflexe im LEED-Bild zeigten oft eine Elongation entlang der $[110]$ -Richtung bei abruptem Abschalten der Heizung, was auf eindimensionale Unordnung in den Oberflächenlagen hindeutet. Deshalb wurde ein langsames Abkühlen des Kristalls

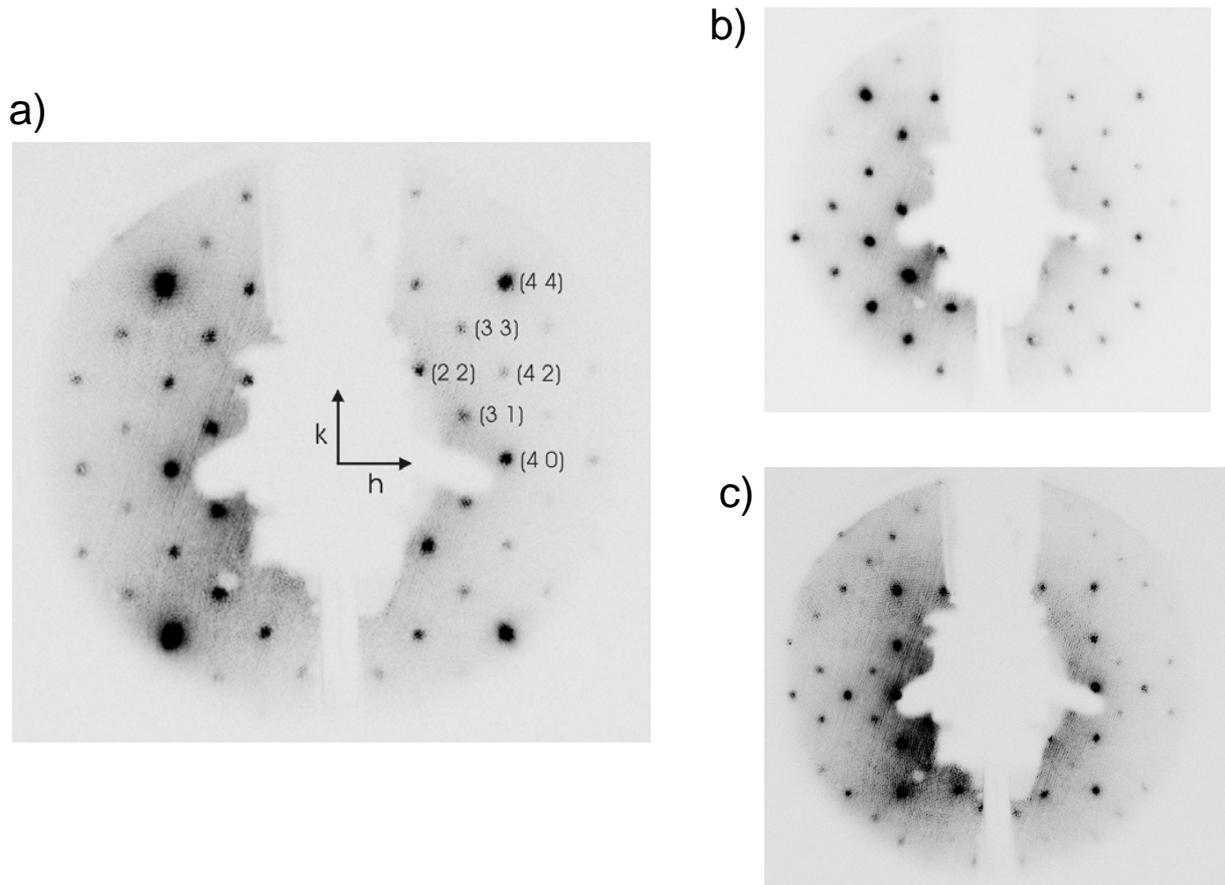


Abb. 5.13: **a)** LEED-Bild ($E=90$ eV, inverse Darstellung) der rekonstruierten $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Fläche nach wiederholten Präparationszyklen mit Indizierung der Reflexe im reziproken Raum. Der Kristallhalter erscheint hell im Zentrum. Zwischen den Grundgitterreflexen (z.B. $(4\ 0)$, $(4\ 2)$...) erscheinen nun zentriert schwächere Überstrukturreflexe (z.B. $(3\ 1)$...), die der bekannten $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion mit der Gitterkonstante von $8.4\ \text{\AA}$ entsprechen. **b)** bzw. **c)** LEED-Bilder bei 70 bzw. 130 eV in inverser Darstellung. Die scharfen Reflexe bei geringem Untergrund zeugen von der hohen atomaren Ordnung der Oberfläche. Die $\{44\}$ -Reflexe sind in diesem Energiebereich besonders intensiv.

auf Raumtemperatur mit linearer Abnahme gewählt. Unter Berücksichtigung des LEED-Beugungsbildes bezüglich Schärfe der Reflexe und Minimierung des diffusen Hintergrundes konnte der Präparationsparameter im Laufe der Untersuchung optimiert werden. Es wurde folgender Zyklus gewählt: 1 Stunde Ar^+ -Ionenbeschuss (*Sputtern*) bei einer Energie von 500 eV ($1.5\ \mu\text{A}$ Kristallstrom, 5×10^{-5} mbar Ar-Partialdruck) und einer Probentemperatur von 875 K, gefolgt von einer Stunde Tempern bei derselben Temperatur und Abkühlen mit konstanter Rate von 8 K/min. Abb. 5.12 b) zeigt das LEED-Bild nach dem ersten Zyklus in invertierter Darstellung: Nur die quadratisch angeordneten Grundstrukturreflexe sind sichtbar, die Rekonstruktion ist noch nicht erkennbar. Um die Qualität der Beugungsbilder zu erhöhen, wurde die Probe 63 h bei 575 K und weitere 4 h bei 875 K getempert. Erste Reflexe erschienen dann ab 23 eV und waren außerordentlich scharf bei geringem Untergrund, weshalb

auf eine hohen atomaren Ordnungsgrad der Oberfläche geschlossen werden kann. Es traten hierbei zentriert zwischen den Grundstrukturreflexen die erwarteten $c(2 \times 2)$ -Überstrukturreflexe auf. Die Rekonstruktion der Oberfläche, die wie in Kap. 5.2 beschrieben von verschiedenen Arbeitsgruppen beobachtet wurde, trat auch nach allen weiteren Präparationszyklen mit Ionenbeschuss und Tempern auf. Abb. 5.13 a) zeigt das LEED-Bild der rekonstruierten $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Fläche bei einer Energie von 90 eV, wobei auch eine Indizierung der Reflexe im reziproken Raum angegeben wird. Die Orientierung der reziproken Koordinate h (bzw. k) in der verwendeten zentrierten Aufstellung ist dabei $\langle 110 \rangle$ (bzw. $\langle \bar{1}10 \rangle$). Zwischen den Grundgitterreflexen (z.B. $(4\ 0)$, $(4\ 2)$, $(2\ 2)$) sind schwächer die Überstrukturreflexe (z.B. $(3\ 1)$) zu erkennen (Die geringere Intensität auf der rechten Hälfte ist entweder auf eine Kadmium-Verunreinigung des LEED-Schirmes durch frühere Aufdampf-Experimente zurückzuführen oder auf die Beeinflussung des Elektronenstrahls durch die makroskopische Magnetisierung der Probe). Abb. 5.13 b) und c) zeigen Beugungsbilder für 70 und 130 eV. Bei allen Energien sind die Überstrukturspots deutlich erkennbar, die $\{44\}$ -Grundstrukturreflexe besitzen immer besonders hohe Intensität. Verändert man die Elektronenenergie derart, daß diese Reflexe auf den Rand des LEED-Schirmes zu liegen kommen, läßt sich mit der bekannten LEED-Geometrie die Dimension der Elementarzelle berechnen: Sie beträgt $11.84\ \text{\AA}$ für die $c(2 \times 2)$ -Zelle (bzw. $8.37\ \text{\AA}$ für die in Kap. 5.2.2 beschriebene $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Zelle).

Um eine etwaige Temperaturabhängigkeit der Rekonstruktion zu überprüfen, wurde die Temperatur der Probe in auf- und absteigenden Rampen von Raumtemperatur auf 875 K mit einer Rate von 7 K/min verändert und dabei das LEED-Bild aufgenommen. Die Überstrukturreflexe waren ohne Veränderung oder abruptes Verschwinden durchgehend sichtbar, um dann bei einer Temperatur von ca. 800 K im Hintergrundleuchten der glühenden Probe zu verschwinden. Die Grundstrukturreflexe erschienen dagegen bei allen Temperaturen scharf und deutlich.

Eine einmal präparierte Oberfläche war etwa 4 Tage lang ohne starke LEED-Intensitätsverluste stabil bei einem mittleren Restgaspartialdruck der Kammer von 5×10^{-11} mbar. Erst nach etwa 8 Tagen hatte der Untergrund des Beugungsbildes deutlich zugenommen, so daß die Überstrukturreflexe nur noch schwer erkennbar waren. Das Beugungsbild konnte daraufhin in der ursprünglichen Qualität durch Tempern auf 875 K mit folgendem langsamem Abkühlen regeneriert werden.

Mit der zweiten, größeren Magnetitprobe, die auf die selbe Weise präpariert werden konnte, wurden Aufdampfexperimente mit Kalium durchgeführt. Das mit Kalium als Promoter belegte Eisenoxid ist für die Dehydrierungsreaktion von Ethylbenzol zu Styrol von Bedeutung [Zsc97]. Hier wurde eine elektrisch beheizte Aufdampfquelle verwendet, die sich in einem Abstand von 7 cm von der Probe befand. Es wurden unterschiedliche Aufdampfraten getestet und Kalium sowohl bei Raumtemperatur als auch bei auf bis zu 975 K geheizter Probe adsorbiert. Dabei nahm aber in jedem Fall die Ordnung der Oberfläche ab, erkennbar durch einen steigenden Untergrund im LEED-Bild und begleitet von einem allmählichen Verschwinden der $c(2 \times 2)$ -Überstrukturreflexe. Nach langen Aufdampfzeiten waren auch keine Grundstrukturreflexe

mehr beobachtbar. Anschließendes Tempern mit verschiedenen Abkühlraten ergab nur eine schwache Regeneration bzw. ein Wiederauftreten der p(1×1)-Reflexe. Da sich für das System K/Fe₃O₄(001) keine geordnete Oberfläche präparieren ließ, wurde auf eine Weiterführung der K-Adsorptionsversuche verzichtet.

5.3.2 Chemische Zusammensetzung

Natürlicher Magnetit enthält oft Beimengungen anderer Metalle, die entweder die Eisenionen auf den Kationpositionen substituieren oder neue Zwischengitterplätze besetzen [Fle81, Fle82]. Unter Verwendung der Mikrosonde (oder EPMA, *Electron Probe Micro Analysis*) des Instituts für Petrographie der LMU wurde die genaue elementare Zusammensetzung im Volumen der Probe untersucht. Hierzu benötigt man Standards, die Vergleichsspektren für die Bestimmung der atomaren Anteils des jeweils getesteten Metallkations liefern, das als typisches Fremdelement in Magnetit auftritt. Folgende Oxidminerale wurden als Standards verwendet: Ilmenit (FeTiO₃) für Titan und Mangan, Korund (Al₂O₃) für Aluminium, Hämatit (α -Fe₂O₃) für Eisen, Orthopyroxen (CaMg[Si₂O₆]) für Magnesium und Wollastonit (Ca₃[Si₃O₉]) für Kalzium. Tabelle 5.4 faßt die an 50 Punkten der Kristalloberfläche gemessenen und gemittelten Ergebnisse zusammen. In Tabelle 5.5 sind die Anteile der verschiedenen Metallkationen, umgerechnet auf eine Formeleinheit mit 3 Kationen und 4 Sauerstoffanionen, wiedergegeben. Die Zusammensetzung entspricht fast stöchiometrisch der von Fe₃O₄, die einzige zusätzliche signifikant auftretende Komponente ist Mn²⁺ mit einem Anteil von 0.014 bezogen auf 3 Kationen.

Tab. 5.4: Mit der Mikrosonde bestimmte Anteile der kationspezifischen Fluoreszenz der Magnetitprobe im Verhältnis zu der der getesteten Oxidminerale, gemittelt aus 50 Meßpunkten (σ ist die Standardabweichung).

Mineral	< % >	σ
TiO ₂	0.04	0.13
Al ₂ O ₃	0.04	0.02
FeO	93.72	0.72
MnO	0.42	0.13
MgO	0.01	0.02
CaO	0.01	0.01
Summe	94.24	0.59

Tab. 5.5: Umgerechnete Atomprozent der getesteten Elemente, bezogen auf eine Formeleinheit Fe₃O₄. Neben Fe²⁺ und Fe³⁺ weist der Magnetitkristall noch sehr geringe, aber signifikante Anteile von Mn²⁺ auf.

Kation	< at % >	σ
Fe ³⁺	1.996	0.008
Fe ²⁺	0.987	0.003
Mn ²⁺	0.014	0.004
Al ³⁺	0.002	0.001
Ti ⁴⁺	0.001	0.004
Mg ²⁺	0.001	0.001
Ca ³⁺	0.000	0.000

Leider gab es während der Präparationsexperimente und bei der späteren Synchrotronmessung keine apparative Möglichkeit, die genaue chemische Zusammensetzung der Oberfläche (z.B. mit AES) zu überprüfen. Allerdings wurde in früheren

Untersuchungen bei verunreinigten Proben Veränderungen im LEED-Bild gefunden: So traten nach Segregation von Mg an Fe₃O₄(001)-Oberflächen unter vergleichbaren Präparationsbedingungen (1×4)- [And97] bzw. (1×3)-Rekonstruktionen [Voo98a] auf. Das Beugungsbild der ($\sqrt{2}\times\sqrt{2}$)R45°-rekonstruierten Fläche wies dabei bei Präparationstemperaturen von 820 K starke Streifen entlang der Grundstruktureflexe in [110]- und [1 $\bar{1}$ 0]-Richtungen auf, was auf eine Fehlordnung des segregierten Mg an der Oberfläche hindeutet. Langes Tempern dagegen führte zu einem Verschwinden der Überstrukturspots [And97]. In der LEED-Voruntersuchung des in dieser Arbeit verwendeten Kristalls konnte nach schnellem Abkühlen eine Elongation der Reflexe beobachtet werden, so daß Fremdkomponenten nicht ausgeschlossen werden können. In weiteren Studien mit natürlichen Fe₃O₄-Proben trat nach längerem Tempern (20 h) bei Temperaturen ab etwa 1075 K eine Diffusion von K, S und Ca an die Oberfläche auf [Ceb03, Shv92, Wie92a], wobei sich nur Ca als stabil gegen längeres Tempern erwies [Ceb03]. Da in der vorliegenden Arbeit der Kristalls häufig durch Ionenbeschuß gereinigt und gemäßigte Präparationstemperaturen um die 875 K verwendet wurden, kann man davon ausgehen, daß eine Oberflächensegregation von Verunreinigungen keine wesentliche Rolle spielt. Auch wenn kein eindeutiger Nachweis vorliegt, wird daher im weiteren angenommen, daß die rekonstruierte Fe₃O₄(001)-Oberfläche nicht durch den geordneten Einbau von Fremdkomponenten induziert wird. Die Existenz von Punktdefekten, etwa von Mangan in erhöhter Konzentration, kann allerdings nicht ausgeschlossen werden.

5.3.3 SXRD-Messung und Datenreduktion

Die Röntgenoberflächenmessung der Fe₃O₄(001)-Oberfläche fand innerhalb einer zweiwöchigen Meßperiode am LURE (*Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique*) in Orsay bei Paris statt. Dort wurden die Experimente an der Wiggler-Beamline DW 12 des Synchrotron-Speicherrings DCI (95 m Umfang) durchgeführt, der bei 1.85 GeV Strahlenergie und vier Elektronenpaketen mit einem Ringstrom von 320 mA betrieben wurde. In der Meßhütte der Beamline sind drei durch ein Transfersystem miteinander verbundene UHV-Kammern vorhanden: ein Präparations-Rezipient für Ionenbeschuß und Tempern der Probe, eine Kammer mit Aufdampfquellen und dem LEED-System und die Meßkammer mit dem halbzylinderförmigem Beryllium-Fenster und einem sechs-Kreis-Diffraktometer mit vertikaler Orientierung der Oberflächennormale (z-Achsen-Geometrie). Der Basisdruck in der Diffraktometerkammer lag während der Messung bei 10⁻¹⁰ mbar. Die Messung der Reflexe erfolgte mit θ -Scans durch Drehen des Kristalls um die Oberflächennormale, wobei der Strahl und die Position des mit flüssigem Stickstoff gekühlten Halbleiterdetektors fest in der Beugungsgeometrie fixiert waren.

Anfangs wurde versucht, die größere Magnetitprobe (10×10 mm) zu präparieren, die nach dem beschriebenen Präparationsablauf allerdings im LEED-Bild nur sehr schwach ausgeprägte Überstrukturreflexe und unscharfe Grundgitterreflexe zeigte.

Die Rekonstruktion der $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Oberfläche

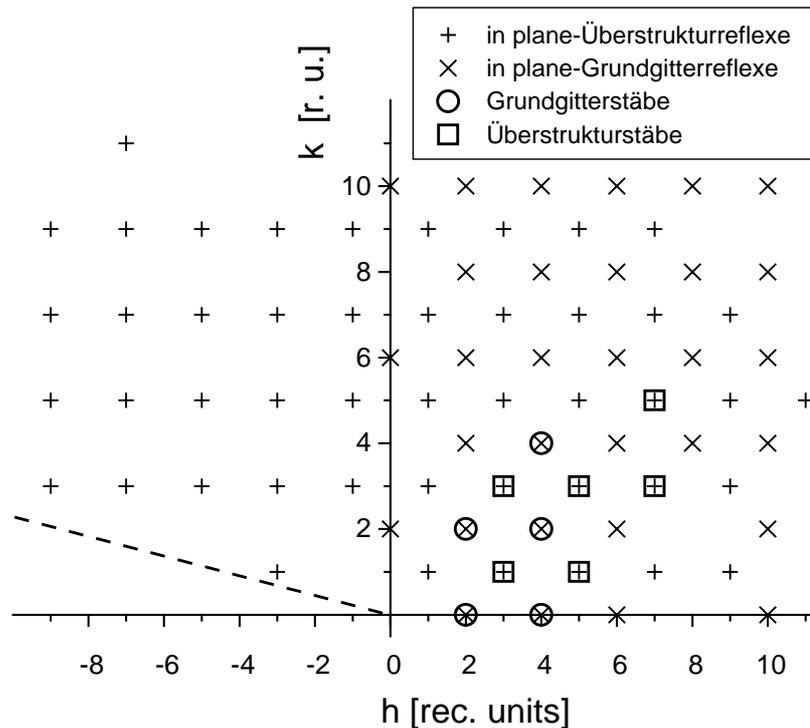


Abb. 5.14: Überblick über den vermessenen reziproken Raum der rekonstruierten $c(2 \times 2)\text{-Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Oberfläche. Die h -Achse weist hier in Richtung $[110]$. Die gemessenen *in plane*-Reflexe und Gitterstäbe sind in der h - k -Ebene markiert.

Mit Oberflächenröntgenbeugung war in den Überstrukturreflexen nur sehr schwache, über dem starken Untergrundsignal meßbare Intensität vorhanden. Eine stufenweise Erhöhung der Temperatur bis 940 K führte zu einer Facettierung der Oberfläche, erkennbar an LEED-Reflexen, die bei Erhöhung der Elektronenenergie in rechtem Winkel aufeinander zuliefen. Die kleinere, 6×6 mm große Probe war dagegen nach mehreren Präparationszyklen nach dem beschriebenen Schema sehr gut geordnet (scharfe LEED-Reflexen mit geringem Untergrund) und wurde für die folgende Röntgenmessung verwendet.

Mit dem Doppelkristall-Monochromator des Meßplatzes wurde eine Photonenenergie von 15.010 keV (Wellenlänge $\lambda = 0.8260 \text{ \AA}$) eingestellt, die weit genug entfernt von den Fe- und O-Röntgenabsorptionsbanden liegt, um eine geringe Fluoreszenzstrahlung zu gewährleisten. In der Diffraktometerkammer wurde die Oberfläche optisch mit einem Laser justiert und der Kristall mit den $(4\ 0\ 0)$ und $(4\ 0\ 2)$ -Magnetit-Volumenreflexen orientiert. Die Messung fand bei streifendem Einfall des Strahls ($\alpha_i = 0.17^\circ$) in der Nähe des kritischen Winkels für die Totalreflexion statt. Dabei konnten sowohl Grundgitter- als auch Überstrukturstäbe mit auswertbaren Intensitäten vermessen werden.

Die $c2mm$ -Symmetrie der idealen Kristalloberfläche und die angenommene Gleichverteilung der um 90° rotierten und über eine Doppellage getrennten Domänen führt im Beugungsbild zu der beobachteten $p4mm$ -Symmetrie. In Abb. 5.14 ist eine Übersicht über den vermessenen reziproken Raum gegeben, indiziert in reziproken Einheiten h und k entsprechend der $c(2 \times 2)$ -Aufstellung der Oberflächenzelle. Die h - und

Die Rekonstruktion der $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Oberfläche

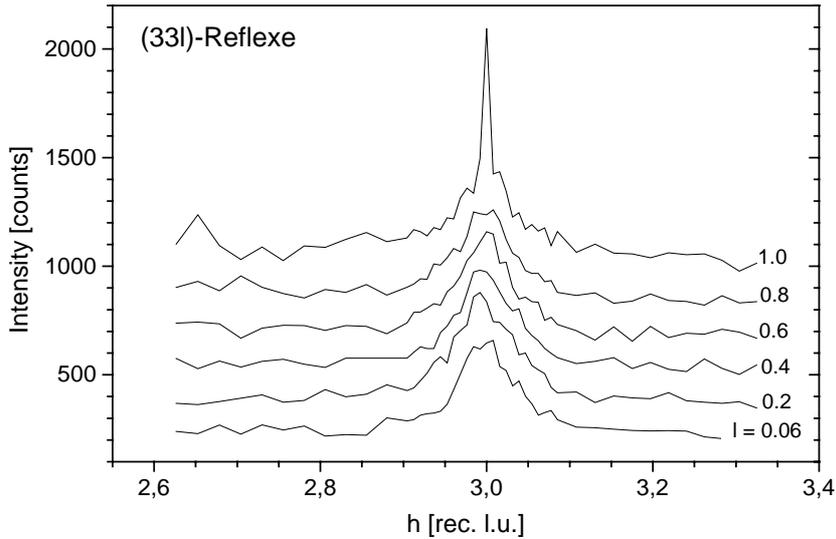


Abb. 5.15:

θ -Scans des (3 3 l)-Überstrukturstabes für Werte von $l = 0.06 - 1.0$. Für $l = 1.0$ zeigt sich ein zusätzlicher scharfer Peak, der auf die zweite Beugungsordnung des (6 6 2)-Volumenreflexes zurückzuführen ist und korrigiert werden mußte.

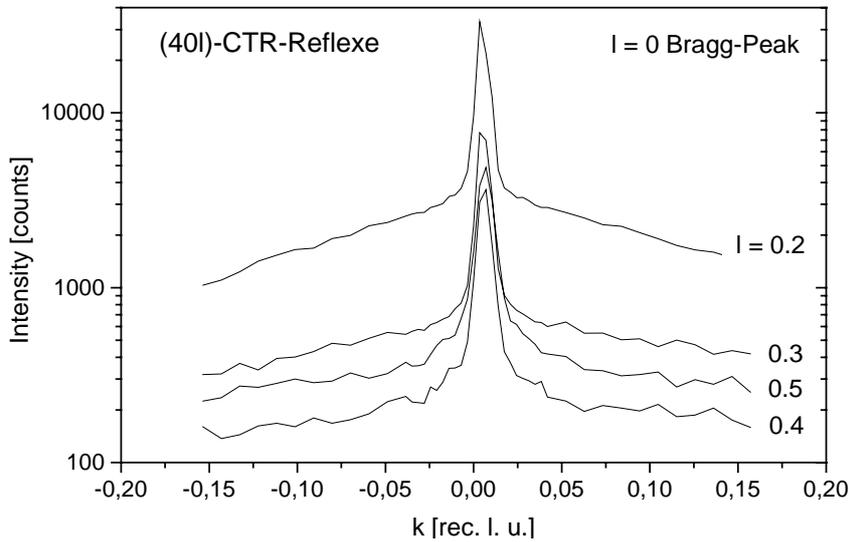


Abb. 5.16:

Einige θ -Scans des (4 0 l)-Grundgitterstabes für niedrige l-Werte. Für $l = 0.2$ tritt über den gesamten Scan-Bereich ein starkes, abfallendes Untergrundsignal auf, das thermisch diffuser (4 0 0)-Volumenintensität zugeordnet werden kann. Derartige Daten wurden für die Struktur-Analyse nicht herangezogen.

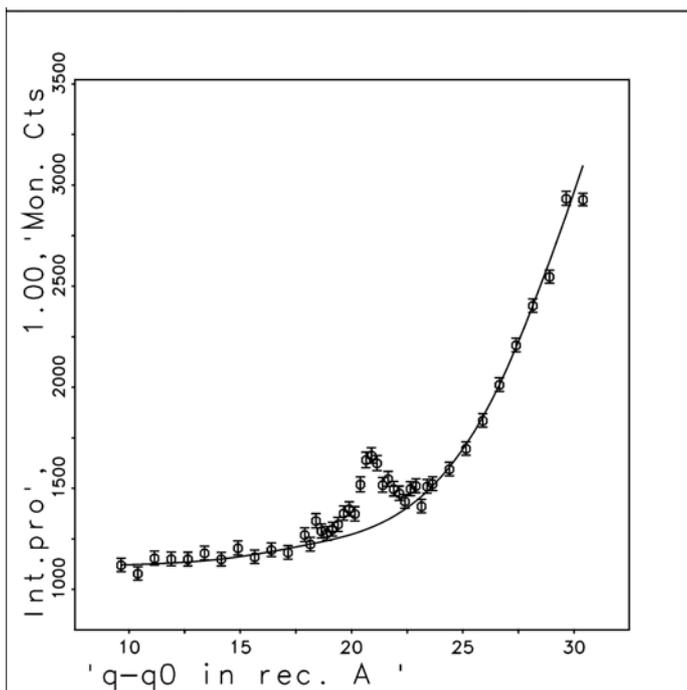


Abb. 5.17:

Als Beispiel für die teilweise nötige Untergrundkorrektur ist der θ -Scan des (7 3 3.2)-Überstrukturreflexes wiedergegeben. Der massive Anstieg des Signals könnte auf einen Volumenreflex eines zweiten Kornes zurückgehen. Für die Auswertung dieser Scans wurde der Untergrund jeweils mit einer *Spline*-Funktion (durchgezogene Linie) angepaßt und subtrahiert.

k-Achsen sind hier gleichzeitig Spiegelebenen. Bedingt durch die Beschränkung der Detektorpositionierung (gestrichelte Linie) konnte etwas weniger als der halbe Reflexraum angesteuert werden. Insgesamt wurden alle *in plane*-Überstrukturreflexe³ im Bereich von $h = -9$ bis 9 und von $k = 1$ bis 9 gemessen und alle *in plane*-Grundgitterreflexe im Bereich $h = 0$ bis 10 und $k = 0$ bis 10 . Es wurden fünf Gitterabbruchstäbe (*CTRs*) und sechs Überstrukturstäbe vermessen, von denen alle symmetrisch inäquivalent waren. Der Meßbereich für die reziproke Komponente l senkrecht zur Oberfläche umfaßte dabei für die *CTRs* Werte von $l = 0.06$ bis 3.7 in Schritten von 0.1 (für die Überstrukturstäbe von $l = 0.06$ bis 3.4 in Schritten von 0.2), bezogen auf die vertikale Gitterkonstante von 8.396 \AA . Das entspricht einem maximalen Impulsübertrag senkrecht zur Oberfläche von 0.441 \AA^{-1} . Die begrenzt zur Verfügung stehende Meßzeit am Synchrotron und die wegen des hohen Untergrundsignals notwendigen langen Integrationszeiten für jeden Datenpunkt eines θ -Scans ließen leider keine Messung von symmetrisch äquivalenten Gitterstäben zu.

Datenreduktion und Korrekturen

Die Datenreduktion zur Gewinnung der integrierten Intensitäten aus den Rohdaten ist mit verschiedenen erforderlichen Korrekturen dieser Werte verbunden. Gewöhnlich werden die θ -Scans für jeden Reflex an eine Lorentz- bzw. Pseudo-Voigt-Kurve angepaßt und das Integral ausgewertet (die theoretisch erwartete Form ist die Voigt-Kurve). Dieses Vorgehen erwies sich hier jedoch nicht als sinnvoll: die Kurvenform der meisten Reflexe entwickelte sich von einem Lorentzprofil bei niedrigen Werten von l zu einem Gauß-ähnlichen Profil bei höheren Werten von l , was auf die Auflösungsfunktion des Detektors zurückzuführen ist. Um die Daten möglichst einheitlich zu integrieren, wurden die Intensitäten daher aus der numerischen Summation der Datenpunkte nach Abzug des Untergrundsignals gewonnen.

Trotz der zuvor in den LEED-Bildern beobachteten scharfen Reflexe erwies sich die Halbwertsbreite in den Scans der Röntgenmessung als relativ groß. Sie betrug *in plane* für die verschiedenen Überstrukturstäbe zwischen 0.8 und 1.5° (FWHM, *full width at half maximum*). Damit läßt sich eine Domänengröße von etwa $50 - 100 \text{ \AA}$ abschätzen. Möglicherweise liegt die Ursache für die starke Verbreiterung neben einer relativ rauen Oberfläche auch in einer unvollständigen Ausbildung der Rekonstruktion über die gesamte Probenfläche.

Einige Meßkurven für niedrige l -Werte des $(3\ 3\ l)$ -Überstrukturstabes sind in Abb. 5.15 dargestellt. Für $l = 1.0$ zeigt sich hier ein überlagerter, sehr scharfer Peak, der der zweiten Beugungsordnung des $(6\ 6\ 2)$ -Volumenreflexes zuzuordnen ist. Zur Korrektur wurde bei diesem und vergleichbaren Überstrukturreflexen der zusätzliche Bragg-Intensitätsanteil numerisch angepaßt und subtrahiert.

³ solche mit verschwindendem Impulsübertrag senkrecht zur Kristalloberfläche, hier experimentell auf $l = 0.06$ festgesetzt.

Während des Röntgenexperiments trat bei einigen Reflexen ein hoher und kompliziert verlaufender Untergrund auf, der eine aufwendige Korrektur notwendig machte. Abb. 5.16 zeigt einige θ -Scans des (4 0 l)-Gitterabbruchstabes. Der hier (nahe bei $l = 0$) wie auch bei anderen Reflexen in der Nähe der Bragg-Bedingung auftretende, stark ansteigende Untergrund macht eine Integration sinnlos, weswegen derartige Daten nicht für die Strukturanalyse herangezogen wurden. Eine vor den Detektor positionierte, hochreine Chrom-Folie, die durch die Lage der Cr-Absorptionskanten vor allem die elastisch gestreute Synchrotronstrahlung transmittieren sollte, ergab kein besseres Signal/Untergrund-Verhältnis. Es ist daher zu vermuten, daß der starke Untergrund auf elastische, thermisch diffus gestreute und auf massive Streuung an Volumendefekten des natürlichen Kristalls zurückzuführen ist. Vor allem Punktdefekte wie Fehlstellen, Zwischengitteratome oder Fremdatome auf Substitutionsplätzen (möglicherweise auch durch die Präparation mit Ionenbeschuss induziert und nicht vollständig ausgeheilt) bewirken eine lokale Verzerrung des Kristallgitters und könnten dafür verantwortlich sein. Daneben traten für Reflexe mit größerem senkrechten Impulsübertrag (reziproke Koordinate l) bei einigen Überstruktureflexen ein kompliziert ansteigender Untergrund auf, wie in Abb. 5.17 für den (7 3 3.2)-Reflex gezeigt, der eventuell auf Volumenreflexe kleiner, fehlorientierter Kristallkörner zurückzuführen ist. Mit Hilfe des Programms BACK [BAC98] wurde hier der Untergrund durch eine *Spline*-Funktion mit passend gewählten Stützstellen angefüttet und von der Meßkurve subtrahiert. Die gemessenen höherindizierten *in plane*-Überstrukturpositionen ohne meßbare Reflex-intensität (sog. Null-Reflexe), die wegen des erheblichen Untergrundrauschens mit einer hohen Unsicherheit behaftet waren, wurden weggelassen.

Die aufgrund der Meßgeometrie nötigen Korrekturen wie Lorentz-, Flächen- und Polarisationskorrektur wurden mit dem an der Beamline vorhandenen Programm durchgeführt. Der in regelmäßigen Abständen gemessene Kontrollreflex (3 3 0.06) zeigte keine tendenzielle Abnahme mit der Meßdauer, so daß keine Nachkorrektur der Intensitäten (Intensitätsverlust durch Verunreinigung der Oberfläche mit Restgas) nötig war. Dies ist auch in Einklang mit der vorher beobachteten mehrtägigen Stabilität des LEED-Bildes. Nach Mittelung aller symmetrisch äquivalenten Reflexe gemäß der Symmetrie des Beugungsbildes von $p4mm$ bestand der Datensatz aus etwa 200 Intensitätswerten, darunter 12 *in plane*-Überstruktureflexe.

5.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -c(2×2): Strukturanalyse

Für eine Bestimmung der atomaren Oberflächenstruktur müssen die experimentell gemessenen Reflexintensitätsdaten mit den berechneten Beugungsintensitäten der vorgeschlagenen Modellstrukturen verglichen werden. In der dazu verwendeten Software verändert ein Optimierungsalgorithmus die Koordinaten der Oberflächenatome entsprechend einer Minimierung des R-Wertes, um eine optimale Übereinstimmung zu erreichen. Allerdings tolerieren die meisten gebräuchlichen Algorithmen als Startwerte nur relativ geringe Abweichungen von diesem als optimale Lösung gefundenen Minimum. Sie besitzen also sehr enge Konvergenzradien, innerhalb derer sich die Atomkoordinaten des Startmodells bewegen müssen. Dies verlagert den Problemschwerpunkt auf das Auffinden des 'richtigen' Startmodells.

Neben den strukturellen Parametern (den Atomkoordinaten) müssen als nichtstrukturelle Parameter auch die Temperaturfaktoren (a.d.p.s, *atomic displacement parameters*) angepaßt werden. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß in den Temperaturfaktor eines Atoms auch die mittleren Verschiebungsquadrate von der idealen Lage eingehen, wenn etwa infolge von Fehlordnung die Bindungslängen variieren können.

Für die Strukturrechnungen wurde eine für Oberflächen modifizierte Version des Programms PROMETHEUS verwendet, das ursprünglich für die Analyse von mit Röntgen- und Neutronenbeugung gemessenen Volumenstrukturen entwickelt wurde und für die Optimierung einen *least-squares*-Algorithmus verwendet [Zuc83]. Neben der Verfeinerung von Grund- und Überstrukturstäben lassen sich auch anisotrope und anharmonische Temperaturschwingungen untersuchen. Der Aufbau und die Funktionsweise des am Institut laufend erweiterten Programmes ist ausführlich in [Zaj97] beschrieben. In einem Fit lassen sich für jeden Parameter feste Grenzwerte angeben, zudem ist eine Beschränkung für die Bindungsabstände bei explizit angegebenen Atomen möglich⁴.

Die atomare Struktur der folgenden fünf in dieser Strukturanalyse getesteten Startmodelle für die rekonstruierte $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Oberfläche wurden bereits in Kap. 5.2.3 beschrieben:

Modell 1: Terminierung durch eine A-Lage (volle Monolage Fe_{tet})

Modell 2: Terminierung durch eine B-Lage (Fe_{oct} /O-Lage)

Modell 3: Terminierung mit einer halben Monolage Fe_{tet}

Modell 4: Terminierung mit einer Fe_{oct} /O-Lage mit geordneten O-Fehlstellen

Modell 5: Terminierung mit einer modifizierten obersten Fe_{oct} /O-Lage, bei der zusätzliche Fe_{oct} -Positionen besetzt sind

⁴ Daneben wurden zur Kontrolle der Ergebnisse auch Rechnungen mit dem Programm FIT gemacht, das von O. Bunk im Rahmen seiner Dissertation entwickelt wurde und auf einem *grid-search*-Algorithmus basiert [Bun99]. Dabei wurden aber keine prinzipiellen Unterschiede in den berechneten Oberflächenstrukturen gefunden.

Die ersten beiden Modelle sind nicht ladungsneutral, können aber nicht *per se* ausgeschlossen werden. Die drei letzten Modelle sind im wesentlichen autokompensiert und damit stabil. In Abb. 5.18 (S. 89) sind die Terminierungen von Modell 3 – 5 als perspektivische Kugelmodelle abgebildet. Die Sauerstoffatome sind dabei weiß, die Fe_{okt}-Atome grau und die Fe_{tetr}-Atome dunkelgrau wiedergegeben. Es ist jeweils die Elementarzelle eingezeichnet. Wie vorher erläutert (S. 62), wurde für die Strukturanalyse der rekonstruierten Fläche nicht die kleinere ($\sqrt{2}\times\sqrt{2}$)R45°-Zelle, sondern die c(2×2)-Aufstellung gewählt. In dieser Aufstellung besitzt Modell 3 eine Oberflächensymmetrie von c2mm in Übereinstimmung mit der in die (001)-Ebene projizierten Volumensymmetrie des Magnetit und Modelle 4 und 5 eine reduzierte Symmetrie von cm die durch das Hinzufügen bzw. Entfernen von Atomen in der obersten Lage zustandekommt. Dabei verläuft die vorhandene Spiegelebene in Modell 4 senkrecht zu den Fe_{okt}-Reihen der obersten Lage (senkrecht zu [110] in Abb. 5.18 b, bzw. Abb. 5.6 b, S. 65). In Modell 5⁵ liegt die Spiegelebene parallel zu den Reihen (entlang [110] in Abb. 5.18 c, bzw. Abb. 5.7, S. 67). Die Tabelle 5.5 gibt eine Übersicht über die Anzahl an Atomen und maximal möglichen freien Parametern für alle Startmodelle. Hierbei sind 5 Atomlagen senkrecht zur Oberfläche berücksichtigt, deren strukturelle Anpassung eine signifikante Verbesserung des Ergebnisses bewirkte:

Tab. 5.5: Die gerechneten Strukturmodelle, jeweils mit Angabe der Oberflächensymmetrie. Die Anzahl von Atomen und Zahl die Zahl freigegebener Parameter (in Klammern die strukturellen Parameter) beziehen sich auf eine asymmetrische Einheit, die bis in die fünfte Magnetit-Atomlage reicht. Modelle 3 - 5 sind nach Autokompensationskriterien stabil, Modelle 1 und 2 sind die beiden Volumen-terminierungen. Die reduzierte Symmetrie der Modelle 4 und 5 kommt durch Entfernen bzw. Hinzufügen von Atomen in der ersten Fe_{okt}/O-Lage zustande.

Modellterminierung	Symmetrie	unabhäng. Atome	Parameter
1. Fe _{tetr} –1 ML	c2mm	13	41 (26)
2. Fe _{okt}	c2mm	11	37 (24)
3. Fe _{tetr} - 0.5 ML	c2mm	12	43 (25)
4. Fe _{okt} - O-Fehlstellen	cm, x	17	63 (44)
5. Fe _{okt} - modifiziert	cm, y	18	67 (47)

Die Sauerstoffatome befinden sich im Magnetit nicht exakt an den idealen Positionen des fcc-Gitters, sondern werden durch den Platzbedarf der Eisenatome in den besetzten Tetraederlücken leicht ausgelenkt. Für die Strukturanalyse wurde hierfür ein Sauerstoff-Positionsparameter (u-Parameter) von 0.0049 in Einheiten der Magnetit-Gitterkonstante angenommen, ein Wert, der das Ergebnis aktueller Volumenstruktur-

⁵ Modell 5 entsteht anschaulich durch Herunterklappen der obersten halben Fe_{tetr}-Atomlage und Hochklappen der Hälfte der Fe_{tetr}-Atome der nächsttieferen Lage in die erste Fe_{okt}/O-Lage, wenn man von Modell 3 ausgeht. Dadurch werden nebeneinanderliegende Oktaederlücken neu besetzt und es entstehen Fe_{okt}-Paare an der Oberfläche (hier dunkelgrau gezeichnet).

Die Rekonstruktion der $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Oberfläche

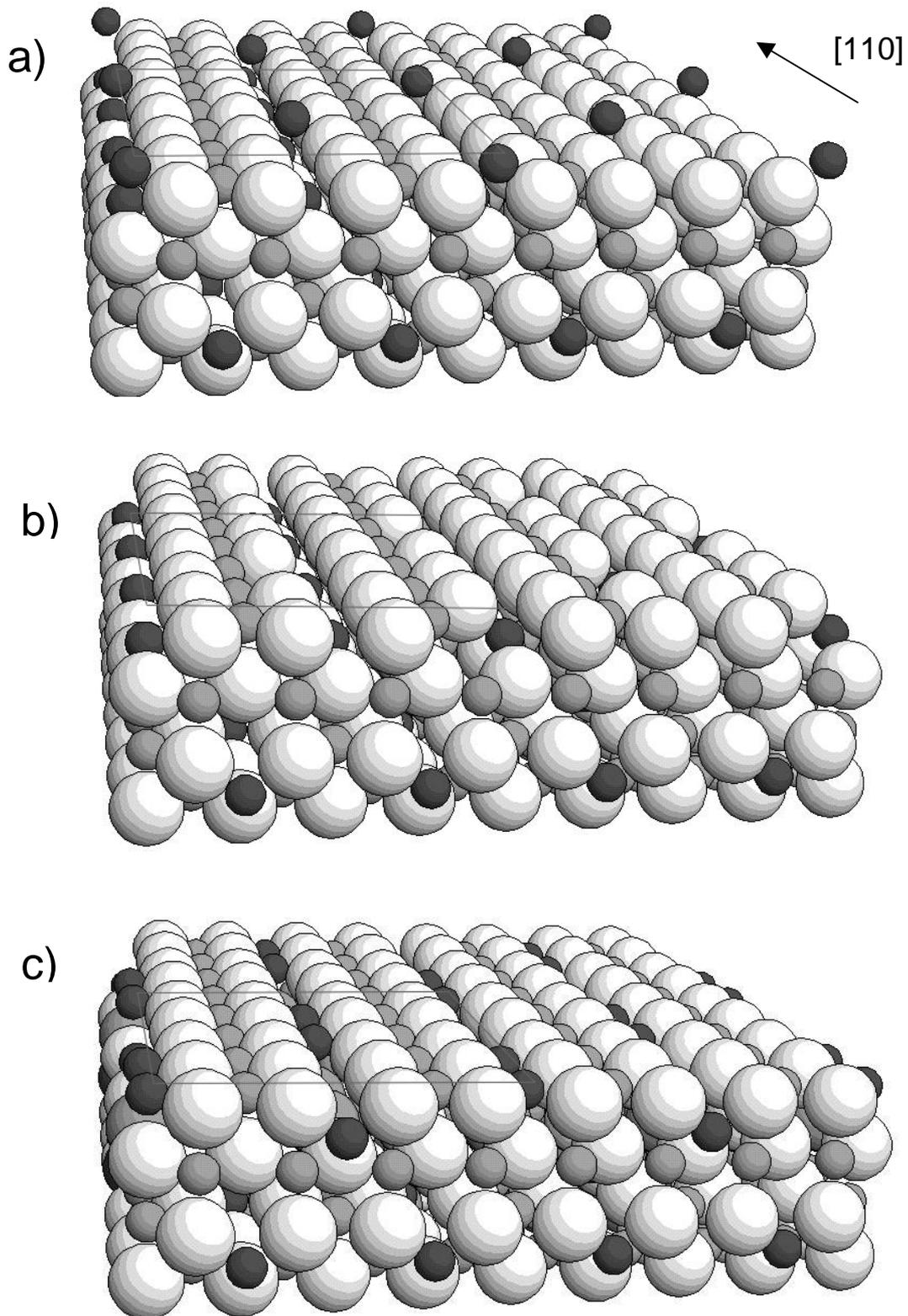


Abb. 5.18: Perspektivische Aufsicht auf die drei vorgeschlagenen stabilen Terminierungen für die $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ - $c(2 \times 2)$ -Oberfläche: **a)** Modell 3: $\frac{1}{2}$ ML Fe_{tet} , **b)** Modell 4: Terminierung mit einer $\text{Fe}_{\text{okt}}/\text{O}$ -Lage mit geordneten O-Fehlstellen und **c)** Modell 5: modifizierte $\text{Fe}_{\text{okt}}/\text{O}$ -Lage nach [Rus99]. Die hellen Kugeln repräsentieren Sauerstoffatome (zur besseren Darstellung mit um 14% reduzierten Ionenradien), die hellgrauen Fe_{okt} - und die dunkelgrauen Fe_{tet} -Atome. Eine $c(2 \times 2)$ -Elementarzelle ($11.9 \times 11.9 \text{ \AA}$) ist grau gekennzeichnet. Senkrecht zur Oberfläche sind 4 Sauerstofflagen entsprechend einer ganzen Elementarzelle sichtbar.

analysen von natürlichem Magnetit ist [Fle81, Fle84]. Um die Intensität der Gitterabbruchstäbe berechnen zu können, benötigt das Analyseprogramm alle Parameter der Volumenzelle, die während der Strukturanpassung nicht mehr geändert werden. Dagegen können strukturelle Parameter und Temperaturfaktoren der Oberflächenzelle explizit freigegeben werden. Die in der Strukturrechnung verwendeten Einheitszellen besitzen eine laterale Dimension von $11.873 \times 11.873 \text{ \AA}$ und vertikal (in z-Richtung) eine Höhe von 8.396 \AA . Modellabhängig befinden sich 22 – 62 Atome in der asymmetrischen Einheit, davon 11 - 18 in den ersten 4 - 5 Lagen, die am Ende verfeinert wurden (Tab. 5.5).

Sowohl die Volumenatome als auch die Atome der zu verfeinernden Oberflächenzelle wurden anfangs mit isotropen Temperaturfaktoren (B-Faktoren) vorbesetzt, die der 3D-Strukturanalyse von M.E. Fleet entnommen sind [Fle81]. Die B-Faktoren betragen für die Sauerstoffpositionen 0.49, für die Fe_{oct} -Positionen 0.46 und für die Fe_{tet} -Positionen 0.36 und stimmen mit geringen Abweichungen mit den Werten anderer Untersuchungen überein [Fle82, Fle84]. Erst in einem späteren Analyseschritt nach Stabilisierung der Ortsparameter wurden die Temperaturfaktoren der obersten drei bis fünf Atomlagen freigegeben und an die Daten angepaßt, teilweise auch anisotrop verfeinert.

Um den zwei auf der Oberfläche koexistierenden, gegeneinander um 90° gedrehten Magnetit-Domänen Rechnung zu tragen, wurde eine inkohärente Mischung der Beugungsintensitäten von zwei gleich stark auftretenden Domänen angenommen. Eine Veränderung des Bedeckungsverhältnisses mit Bevorzugung einer Domäne wurde getestet und führte in keinem Fall zu einer Verbesserung des Ergebnisses des Fits (was aus den Ergebnissen früherer STM-Messungen und aus Symmetriegründen auch nicht zu erwarten gewesen war).

5.4.1 Strukturrechnungen mit dem gesamten Datensatz

Der gesamte für die Analyse aufbereitete Datensatz umfaßte 196 Reflexe. Für die 17 vorhandenen *in plane*-Reflexe wurde ein zweiter Skalenfaktor eingeführt, um der Überhöhung der Beugungsintensität bei streifendem Ausfall und der damit zusammenhängenden Empfindlichkeit auf die präzise Kristallorientierung gerecht zu werden. Nimmt man an, daß nur eine Teilbedeckung der Probenoberfläche mit der rekonstruierten Struktur vorliegt, verringert sich der relative Beitrag der Überstruktur zu den Grundstrukturreflexen. Ein dritter Skalenfaktor für die Überstrukturreflexe, teilweise eingeführt um diesen Einfluß zu simulieren, führte zu keinem besseren Ergebnis. Daher wurde auf diesen zusätzlichen Parameter verzichtet und im folgenden eine vollständig rekonstruierte Oberfläche angenommen.

Nach intensiven und mehrfach wiederholten Bemühungen zur Analyse des Systems $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)\text{-c}(2 \times 2)$ mit dem vorliegenden Datensatz stellte sich das folgende allgemeine Vorgehen bei der Strukturanpassung als sinnvoll heraus:

Bei den Strukturrechnungen der einzelnen Modelle war die Position der Eisenatome, besonders die der tetraedrisch koordinierten, entscheidend für die Qualität des Fits. Wurden alle strukturellen Parameter für die Anpassung freigegeben, änderten sich die Position der Eisenatome für jedes analysierte Modell nach wenigen Anpassungszyklen kaum noch. Dagegen traten in diesem Fall bei den Sauerstoff-Positionen weitaus stärkere Relaxationen auf. Vor allem die Sauerstoffatome der obersten Fe(okt)/O-Lage nahmen teilweise Plätze mit physikalisch nicht sinnvollen, d.h. zu kurzen oder zu langen Bindungsabständen zu den Nachbarn ein. Eine Kopplung der z-Koordinaten aller Atome einer Lage, also eine lagenweise Relaxation, wie sie bei vielen Oxiden beobachtet werden kann, führte bei allen getesteten Modellen zu keinem zufriedenstellenden Fitergebnis. Eine Ausnahme bilden hier die Fe_{tetr}-Lagen (Lage 1, 3 und 5, vgl. S. 94), die symmetriebedingt nur aus einem unabhängigen Atom bestehen. Eine Anpassung der experimentellen Daten erforderte es in jedem Fall, daß deutliche atomare Verschiebungen lateral und senkrecht zu den Ebenen zugelassen wurden.

Grundsätzlich wurde in jeder Rechnung die Modellstruktur nach einer anfänglichen ungewichteten Verfeinerung mit dem gewichteten Qualitätsfaktor R_w , bezogen auf die Reflexintensitäten ($|F_{hkl}|^2$) verfeinert.

Oberflächenrauigkeit:

Im verwendeten Analyseprogramm PROMETHEUS ist eine Anpassung der Oberflächenrauigkeit nur mit dem Modell von I.K. Robinson (Kap. 3.3.3, S. 30) implementiert. Weil bei diesem Modell für jede atomare Terrasse derselbe Strukturfaktor angenommen wird, ist es eigentlich nur für Systeme mit primitiver Elementarzelle anwendbar. Im Fall von Fe₃O₄(001) tritt jedoch beim Übergang von einer Terrasse zur nächsten (über die A/B-Doppellage von 2.1 Å) eine Drehung um 90° verbunden mit einer Translation um ¼ der Elementarzelle auf. Generell müssen auf diese Weise durchgeführte Korrekturen als zweifelhaft betrachtet werden, da die Intergralintensität eigentlich unabhängig von der Rauigkeit sein sollte. Erst bei sehr kleinen Terrassen oder einer großen Anzahl von Punktdefekten, die zu Verlusten in der Integralintensität führen, kann die Verwendung des Rauigkeitsparameters doch berechtigt sein. Da jedoch eine Analyse der Oberflächenrauigkeit aus den genannten Gründen als nicht sinnvoll erschien und auch mit der vorhandenen Software nicht möglich war, wurde sie für die weiteren Rechnungen auf den Wert 0 (ideal glatte Oberfläche) festgesetzt.

Test der Startmodelle

Für die beiden Modelle 4 und 5 mußten die Rechnungen wegen der großen Zahl an strukturellen Parametern, die aus der reduzierten Symmetrie folgten, auf die obersten 5 Atomlagen beschränkt werden. Die gekoppelte Relaxation einzelner Atomebenen verbesserte die Fitqualität nicht, insbesondere auch nicht in tieferen Lagen. Bei Modell 5 konnten die zusätzlich mit Eisen besetzten Oktaederlücken in der obersten Fe_{okt}/O-Lage (B-Lage) in den lateralen Koordinaten nicht freigegeben werden, da sie ansonsten zu physikalisch unsinnigen Positionen zogen. Bei lateraler Fixierung dieser Fe-Atome wurden für bei der Strukturanpassung nie R-Werte (gewichtet und

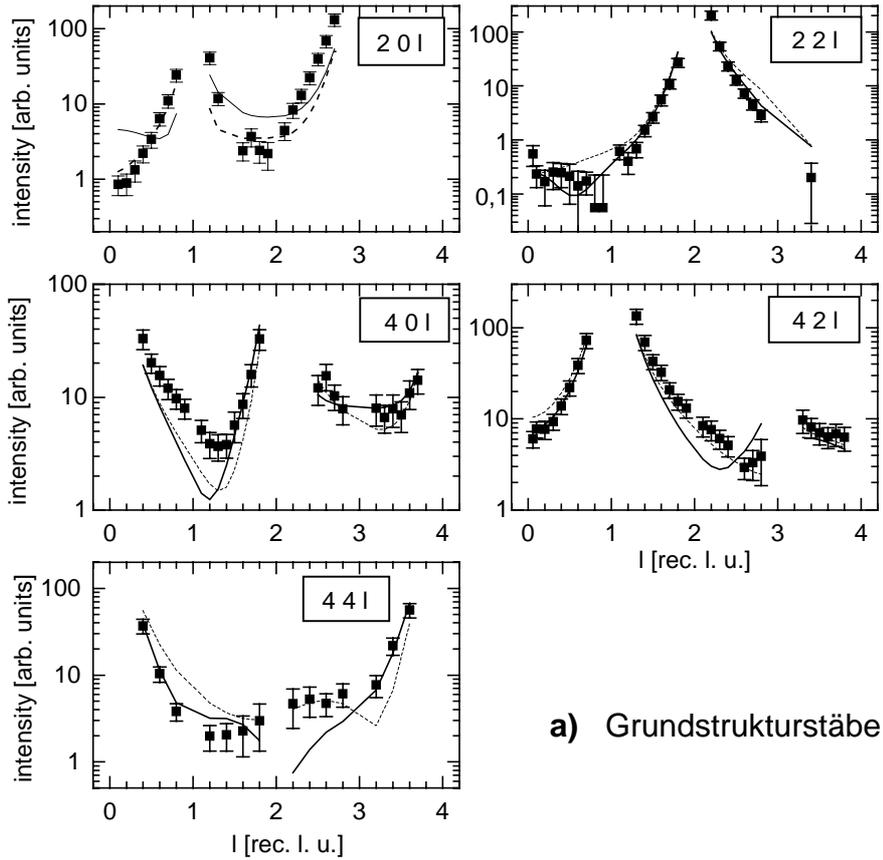
ungewichtet) besser als 0.82 erzielt, weshalb dieses Modell klar auszuschließen ist. Modell 4 (das sich von der Volumenterminierung Modell 2 nur durch das fehlende Sauerstoffatom in der oberen B-Lage unterscheidet) konnte nach Freigabe aller Sauerstoffpositionen auf R-Werte von ca. 0.6 angepaßt werden. Dabei traten allerdings extreme Positionsänderungen auf mit erheblichen Verzerrungen in der O-fcc-Struktur. Als Folge traten dabei physikalisch nicht zu rechtfertigende sehr kurze O-O-Bindungsabstände von nur 2.1 Å auf, die zusammen mit der geringen Güte der Datenanpassung eine Ablehnung des Modells begründen. Auch Modell 1, das im Laufe der Verfeinerung nur R-Werte von etwa 0.6 und vergleichbar kurze Bindungsabstände aufwies, konnte ebenfalls verworfen werden.

Die Strukturrechnungen mit dem Modell der halben Fe_{tetr}-Lage (Modell 3) und der Fe_{okt}/O-Lage (Modell 2) lieferten bereits durch Anpassung der Skalenfaktoren und der z-Koordinate der obersten atomaren Ebene bessere Resultate. Für Modell 3 wurde bei Freigabe weiterer Atomlagen eine sehr gute Übereinstimmung von experimentellen und berechneten Intensitäten erzielt ($R_u = 0.19$): Im Verlauf der Anpassung wurde dabei aber das ursprünglich über der Oberfläche sitzende terminierende Fe_{tetr}-Atom in eine senkrecht darunter liegende freie Tetraederlücke verrückt (*interstitial*-Modell). Die Fe-Fe-Abstände zu den nächstbenachbarten Fe_{okt}-Atomen reduzierten sich dadurch auf 1.9 Å, ein viel zu niedriger Wert, der trotz der guten Anpassung der Beugungsdaten aus strukturchemischen Gründen abzulehnen ist. Zudem konnte dieses Modell in einer Strukturrechnung mit Daten aus einem Photoelektronenbeugungsexperiment von S. A. Chambers et al. klar abgelehnt werden [Cha00] (in dieser XPD-Studie erzielten die Terminierungen mit einer halben Monolage Fe_{tetr} und mit einer Fe_{okt}/O-Lage etwa gleich gute, im Vergleich mit dem *interstitial*-Modell etwa halb so große R-Werte). Die Strukturanalyse wurde daraufhin mit einem erweiterten Programm fortgesetzt, das eine Begrenzung der atomaren Abstände durch Bindungslängen-*constraints* ermöglichte.

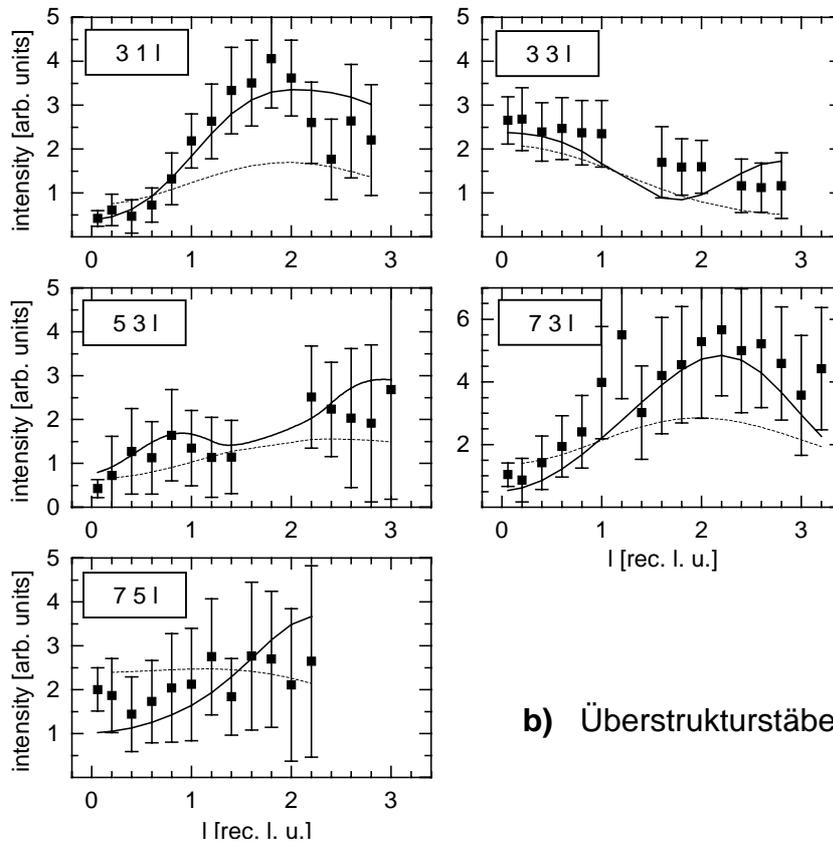
Ergebnis der Analyse – Modell 3 (gesamter Datensatz)

Nach Einführung oberer und unterer Schranken für die atomaren Bindungslängen (*constraints*) wurde für das Modell 3 mit einer halben Monolage Fe_{tetr} an der Oberfläche ein gewichteter R-Wert $R_w = 0.399$ und ein ungewichteter $R_u = 0.372$ erzielt. Abb. 5.19 (S. 93) zeigt eine Gegenüberstellung des experimentell bestimmten (Meßpunkte) und aus der angepaßten Modellstruktur berechneten Intensitätsverlaufs (durchgezogene Linie für Modell 3, gestrichelte Linie für Modell 2) für die Grund- und Überstrukturstäbe. Alle Überstrukturstäbe sind für Modell 2 und 3 im Vergleich mit den übrigen gerechneten Modellen wesentlich besser wiedergegeben (auch in Vergleich mit dem *interstitial*-Modell). Dagegen weichen Teile der berechneten Grundstrukturstäbe noch deutlich von den Meßdaten ab, wie etwa beim (2 0 l)-, (4 0 l)- und (4 4 l)-Stab zu erkennen ist. In diesen Fällen liegt die berechnete Intensität zwischen zwei Bragg-Peaks unterhalb der gemessenen Intensität. Dies kann mit einer hohen Defektdichte des verwendeten natürlichen Magnetitkristalls erklärt werden, da die Gitterabbruchstäbe in der Nähe der Bragg-Reflexe vor allem Intensitätsbeiträge aus

Die Rekonstruktion der $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Oberfläche



a) Grundstrukturstäbe



b) Überstrukturstäbe

Abb. 5.19: Vergleich der gemessenen Reflexintensitäten (Punkte mit Fehlerbalken) mit dem aus dem verfeinerten Modell 3 (durchgezogene Linie) und dem Modell 2 (gestrichelte Linie) berechneten Intensitätsverlauf für alle Grundstruktur- (a) und Überstrukturstäbe (b).

dem Volumen enthalten. Diese Bereiche, die in die Strukturanpassung wegen der hohen Intensität wesentlich stärker eingehen, verlieren durch Defektstreuung aus dem Volumen Intensität und werden relativ stärker geschwächt als die oberflächensensitiveren Abschnitte am Antiphasenpunkt. Eine hohe Dichte an Volumendefekten ist im übrigen auch aus der starken Reflexverbreiterung der θ -Scans in der Nähe der Bragg-Punkte zu schließen (Kap. 5.3.3). Diese Defekte könnten etwa als Punktdefekte auf Fe-Positionen durch die signifikante Mn²⁺-Verunreinigung verursacht werden⁶, die zuvor mit der Mikrosonde bestimmt wurde.

In Abb. 5.20 – 5.22 (S. 96 - 97) ist die verfeinerte Struktur in verschiedenen Ansichten dargestellt, wobei senkrecht zur Oberfläche jeweils die ursprünglich 5 obersten Lagen mit signifikanten atomaren Positionsänderungen wiedergegeben sind. In den abgebildeten c(2×2)-Elementarzellen (Dimension 11.873 × 11.873 Å) sind die Fe_{tetr}-Atome dunkelgrau, Fe_{okt}-Atome hellgrau und Sauerstoffatome weiß wiedergegeben. Zusätzlich geben die eingezeichneten Fe-O-Bindungen gut die Verzerrung in der ursprünglich fast rechtwinkligen Magnetitstruktur wieder. Die in der Analyse angepaßten Atome in der asymmetrischen Einheit haben dabei folgende Bezeichnungen:

- erste A-Lage (Lage 1): Fe1 (Fe2 fehlt gemäß der ½ ML-Rekonstruktion)
- erste B-Lage (Lage 2): O3, Fe4, O5, O6
- zweite A-Lage (Lage 3): Fe7
- zweite B-Lage (Lage 4): Fe8, O9, O10, O11, Fe12
- dritte A-Lage (Lage 5): Fe13

Alle im Rahmen der Analyse angepaßten strukturellen Parameter im Vergleich mit denen der Volumenstruktur sind in Tab. 5.6 (S. 98) aufgeführt. Tab. 5.7 und 5.8 auf S. 99 enthalten charakteristische Bindungsabstände und die verfeinerten Temperaturfaktoren für das Modell 3.

Das charakteristische Merkmal des Ergebnisses ist eine starke Abwärtsrelaxation der terminierenden halben Monolage Fe_{tetr} (Fe1) um 1.05 Å, die dadurch mit der darunterliegenden Fe_{okt}/O- (bzw. B-) Lage planar abschließt. In der perspektivischen Darstellung in Abb. 5.20 ist eine wellenförmige Verzerrung der entlang der [110]-Richtung verlaufenden Fe_{okt}-Reihen (bestehend aus Fe4) gut erkennbar. Die Seitenansicht entlang [110] (Abb. 5.21) zeigt die vertikalen Positionsveränderungen in den einzelnen Atomlagen. Neben der symmetriebedingt einheitlichen Relaxation der A-Lagen (Fe_{tetr}-Ebenen bestehend aus Fe1, Fe7 und Fe13) tritt bei der Struktur keine gemeinsame vertikale Relaxation der Atome innerhalb der oberen B-Lagen auf. So liegt in der ersten Fe_{okt}/O-Lage der Fe1 koordinierende Sauerstoff O3 wie auch der an das fehlende Fe2 angrenzende Sauerstoff O6 fast auf dem Volumenwert bei $z = 0.75$ relativen Einheiten (genauer, bei 0.7592 bzw. 0.7508, siehe Tab. 5.6). Das Sauerstoffatom O5 aus derselben Ebene liegt dagegen ca. 0.28 Å tiefer.

Eine Mittelung über die z-Koordinaten aller Atome einer Lage unter Berücksichtigung der symmetriebedingten Multiplizität jedes Atoms ermöglicht die Angabe der mittleren

⁶ In der Volumenstrukturanalyse von M.E. Fleet wird ein bei 1073 K getemperter natürlicher Magnetit untersucht, der mit Spuren von Mg verunreinigt ist [Fle84]. Dabei treten die Mg-Atome ausschließlich als Substitutionsdefekte an Fe_{okt}- und Fe_{tetr}-Positionen auf.

Lagenrelaxation d_{ij}/d_0 ⁷. Dabei erhält man Werte von $d_{23}/d_0 = 0.91$, $d_{34}/d_0 = 1.00$, $d_{45}/d_0 = 1.22$ und $d_{56}/d_0 = 0.78$ (vgl. Abb. 5.21). Gerade die oberen Lagen verschieben sich im Mittel nur wenig, die stärkere Relaxation für den dritten und vierten Abstand folgen aus einer Verlagerung des einzelnen Fe_{tetr}-Atoms Fe13 nach unten.

Charakteristisch ist eine erhebliche differentielle Relaxation der Fe-Kation-Positionen senkrecht zur Oberfläche (z-Richtung) gegen die der O-Anionen, auch als *rumpling* bezeichnet. Vor allem die Sauerstoffatome innerhalb der ersten Fe_{okt}/O-Lage und die Eisenatome in der zweiten Fe_{okt}/O-Lage zeigen eine starke Abweichung der z-Koordinate von der Ursprungslage. Die differentielle Relaxation kann quantitativ durch die Verhältnisse $\delta_{i,Fe-O}/d_0$ angegeben werden ($\delta_{i,Fe-O}$ bezeichnet hier die z-Lagendifferenz der Fe- gegen die O-Atome in der Lage i, gebildet aus dem Mittelwert der jeweiligen Atomsorte). Es ergibt sich für die erste B-Lage ein verschwindender Wert $\delta_{2,Fe-O}/d_0 = 0.02$ und für die zweite B-Lage eine erhebliche Variation $\delta_{4,Fe-O}/d_0 = 0.21$. Mit den auf die selbe Weise berechneten Quotienten kann auch die auf die maximalen und minimalen z-Lagen bezogene Welligkeit (*buckling*) einer Atomsorte berechnet werden: Für die erste B-Lage folgt $\delta_{2,Fe-Fe}/d_0 = 0.21$ und $\delta_{2,O-O}/d_0 = 0.30$ und für die zweite $\delta_{4,Fe-Fe}/d_0 = 0.18$ und $\delta_{4,O-O}/d_0 = 0.20$, also in etwa gleich große Werte.

Einen Blick auf die Oberfläche senkrecht von oben vermittelt Abb. 5.22. Die Spiegelebenen der c2mm-Flächengruppe verlaufen dabei durch die gestrichelt eingezeichneten Begrenzungslinien der c(2×2)-Zelle und kreuzen sich zusätzlich im zentralen Fe1-Atom. Die lateralen (x- und y-) Koordinaten der ersten zwei Fe_{okt}/O-Lagen sind nach der Strukturanpassung teilweise stark verzerrt. Die Sauerstoffatome O3 weichen durch die starke Annäherung ihres Bindungspartners Fe1 um 0.3 Å senkrecht zu den Fe4-Ketten aus, eine entgegengesetzte Relaxation von 0.2 Å zeigen die O6-Atome, die an die unbesetzte Fe2-Position angrenzen. Damit verbunden ist eine leichte wellenförmige Verzerrung der kettenförmig angeordneten Fe4-Atome mit einer Amplitude von 0.143 Å.

Starke laterale Positionsänderungen treten auch in der zweiten Fe_{okt}/O-Lage auf. Die Sauerstoffatome O9, O10 und O11 relaxieren um bis zu 0.29 Å, was sich in einer Verkippung und Verzerrung der Tetraederbindungen der Atome Fe7 und Fe13 bemerkbar macht. Dies ist besonders in der Aufsicht in Abb. 5.22 gut zu erkennen.

Die Temperaturfaktoren wurden im Zuge der Strukturanpassung zuerst isotrop als B- (Debye-Waller) Faktoren angepaßt, die in Tab. 5.8 zusammengefaßt sind. Die Atome innerhalb einer einzelnen Ebene nahmen bei der Anpassung ähnliche Werte an, ein Hinweis auf das zu erwartende kollektive Schwingungsverhalten innerhalb der Lage. So besitzen die Atome der ersten B-Lage Temperaturfaktoren zwischen 4 und 5 Å², entsprechend einer atomaren Schwingungsamplitude von 0.23 – 0.25 Å und streuen in der zweiten B-Lage eng um den Wert 1.45 Å² (Schwingungsamplitude von 0.14 Å). Bei den enger an die Sauerstoffe gebundenen tetraedrisch koordinierten Fe7 und Fe13 liegen die B-Faktoren mit 0.47 und 0.31 Å² fast bei den Volumenwerten. Für alle oberflächennahen Atome wurde eine anisotrope Verfeinerung der Temperatur-

⁷ d_{ij} bezeichnet den Abstand der Ebenen i und j entsprechend den Ebenenbezeichnungen auf S. 94, d_0 den Volumen-Lagenabstand von 1.0496 Å

Die Rekonstruktion der Fe₃O₄(001)-Oberfläche

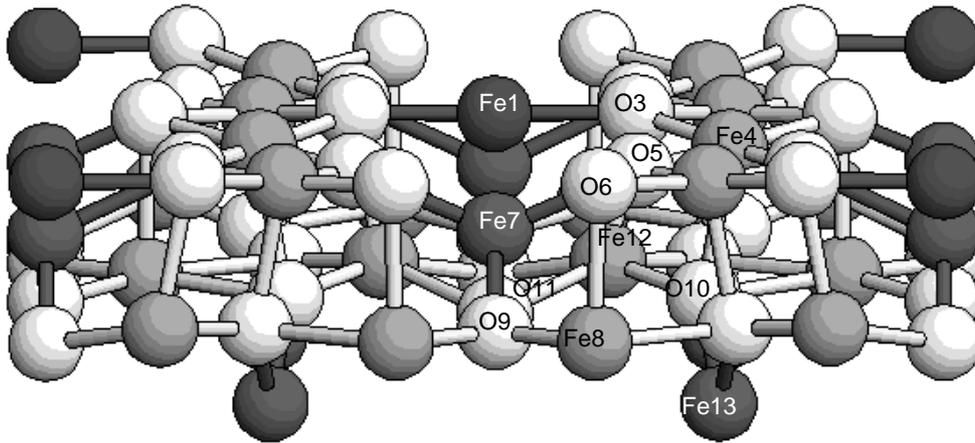


Abb. 5.20: Ergebnis der Strukturverfeinerung mit dem gesamten Datensatz (Modell 3). Eine vollständige zentrierte Elementarzelle ist in räumlicher Ansicht von schräg oben abgebildet, die seitlichen Begrenzungsflächen verlaufen entlang $\langle 110 \rangle$. Fe_{tetr}-Atome sind dunkelgrau, Fe_{okt}-Atome hellgrau und O-Atome weiß dargestellt. Die Atome der obersten halben Fe_{tetr}-Lage (Fe1) relaxieren fast vollständig in die erste Fe_{okt}/O-Lage. Eine wellenförmige Verzerrung der Eisenreihen (Fe4) ist gut zu erkennen.

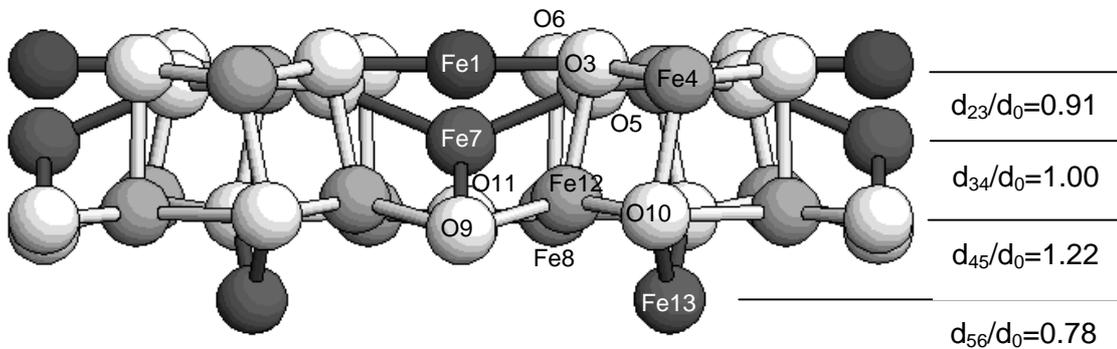


Abb. 5.21: Seitenansicht auf die oben gezeigten Ergebnisstruktur entlang der $[110]$ -Richtung mit Angabe der gemittelten Lagenabstände (bezogen auf den Volumenabstand $d_0 = 1.05 \text{ \AA}$). Es sind die obersten 5 Atomlagen abgebildet, wobei die erste Fe_{tetr}-Lage (Fe1) planar mit der darunterliegenden Fe_{okt}/O-Lage (B-Lage: O3, Fe4, O5, O6) abschließt. Für die gemischt besetzten B-Lagen existiert keine gemeinsame z-Lagenrelaxation, vielmehr tritt eine deutliche differentielle Relaxation der Fe- gegen die O-Atome senkrecht zur Oberfläche auf (*rumpling*) und laterale Verschiebungen. Die mittlere Relaxation der obersten Lage (2 und 1 liegen planar) zur darunterliegenden Die O-Atome innerhalb der ersten B-Lage (die Fe-Atome innerhalb der zweiten B-Lage) zeigen eine starke vertikale Welligkeit (*buckling*).

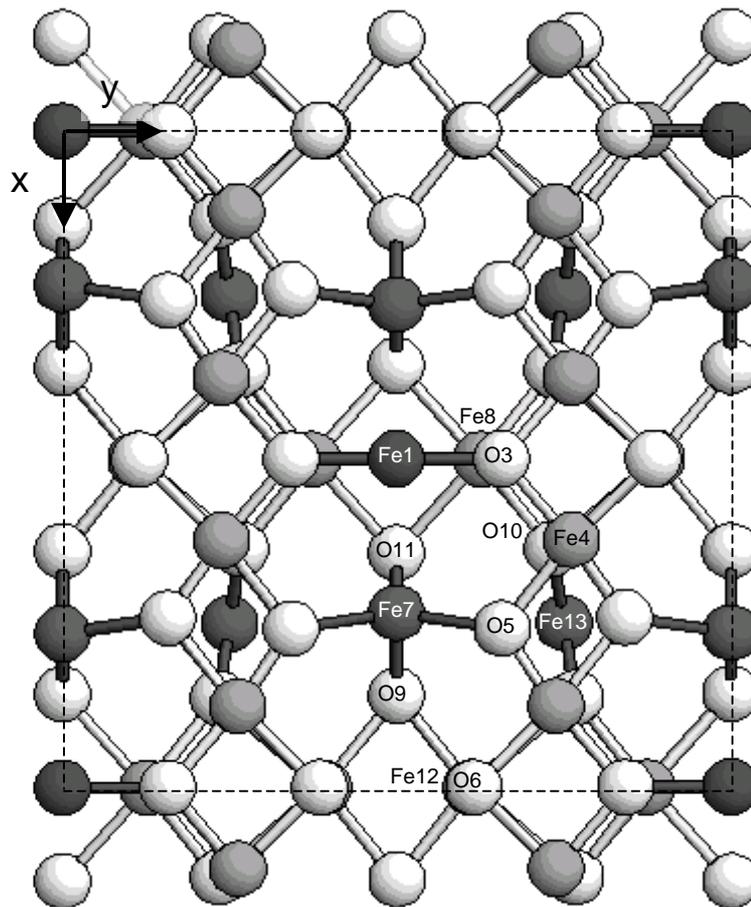


Abb. 5.22: Ergebnis der Strukturverfeinerung (Modell 3) in Aufsicht auf die (001)-Oberfläche. Eine Elementarzelle ist gestrichelt eingezeichnet, je zwei senkrecht aufeinanderstehende Spiegelebenen ($c2mm$, nicht eingezeichnet) verlaufen durch die Eckatome und durch das zentrale Fe1-Atom (dunkel). Die der Tab 5.5 entsprechenden Koordinatenrichtungen sind angegeben. Die leichte Welligkeit der obersten Eisenreihen (Fe4) setzt sich in der darunterfolgenden $\text{Fe}_{\text{okt}}/\text{O}$ -Lage nicht fort.

faktoren durchgeführt. Nur bei den Fe1-Atomen in der ersten Lage und deren Bindungspartnern O3 ergaben sich signifikante Verbesserungen im Fit. Beide Atome schwingen in z-Richtung deutlich stärker als in lateraler Richtung. Unter Berücksichtigung von Abb. 5.22 paßt dieses Verhalten gut zu dem Bild einer entlang der y-Richtung unter Spannung stehenden O3-Fe1-O3-Brücke, die senkrecht je zwei Fe4-Reihen zusammenbindet.

In mehreren aktuellen STM-Arbeiten wird im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Modell eine B-Lagerterminierung der $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Oberfläche beobachtet (Tab. 5.3, S. 76). Diese Terminierung wird auch als die stabilste Konfiguration einer DFT-kMC- (*density functional theory with ab initio kinetic Monte Carlo*) Simulation in einer neuen Arbeit von R. Pentcheva [Pen04] gefunden. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Strukturanpassung des B-Lagenmodells beschrieben, daß die experimentellen Intensitäten ähnlich gut widerspiegelt.

Die Rekonstruktion der Fe₃O₄(001)-Oberfläche

Tab. 5.6: Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse mit dem Modell 3 (1/2 ML Fe_{Tetr}). Die berechneten Positionen sind im Vergleich mit denen der idealen Terminierung in relativen Einheiten der Oberflächenzelle angegeben (x und y: 1.0 entspricht 11.8736 Å, z: 1.0 entspricht 8.3959 Å). Zusätzlich ist die Positionsänderung in [Å] für jedes Atoms umgerechnet.

Strukturanalyse				Ideale Positionen			Änderung [Å]
Atom	x	y	z	x	y	z	$\Delta x / \Delta y / \Delta z$
1 Fe _{tetr}	0	0	0.7565 ±0.0006	0	0	0.8750	* * -0.995
2 Fe _{tetr}	-	-	-	0.5000	0	0.8750	-
3 O	0	0.1575 ±0.0008	0.7592 ±0.0008	0	0.1299	0.7451	* +0.328 -0.077
4 Fe _{okt}	0.1236 ±0.0001	0.2620 ±0.0001	0.7301 ±0.0001	0.1250	0.2500	0.7500	-0.017 +0.143 -0.167
5 O	0.2582 ±0.0002	0.1580 ±0.0006	0.7218 ±0.0005	0.2500	0.1299	0.7549	+0.097 +0.334 -0.278
6 O	0.5	0.1153 ±0.0007	0.7508 ±0.0013	0.5	0.1299	0.7451	* -0.173 +0.007
7 Fe _{tetr}	0.2348 ±0.0001	0	0.6228 ±0.0008	0.25	0	0.625	-0.181 * -0.019
8 Fe _{okt}	0	0.1265 ±0.0002	0.5221 ±0.0004	0	0.125	0.5	* +0.018 +0.186
9 O	0.1424 ±0.0008	0	0.4683 ±0.0010	0.1201	0	0.4951	+0.265 * -0.225
10 O	0.1363 ±0.0004	0.2333 ±0.0002	0.4931 ±0.0005	0.1201	0.25	0.5049	+0.192 -0.198 -0.099
11 O	0.3600 ±0.0008	0	0.4867 ±0.0013	0.3799	0	0.4951	-0.236 * -0.071
12 Fe _{okt}	0.5	0.1108 ±0.0002	0.5000 ±0.0004	0.5	0.125	0.5	* -0.169 0
13 Fe _{tetr}	0.25	0.25	0.3474 ±0.0005	0.25	0.25	0.375	* * -0.232

Tab. 5.7: Bindungsabstände des verfeinerten Modells 3 für einige strukturbestimmende Atumpaare in [Å] im Vergleich mit den Volumenabständen. Zusätzlich ist die relative Änderung angegeben.

Atompaar	Fitergebnis	Volumen	rel. Änderung [%]
Fe1 - O3	1.87	1.89	- 1.1
- Fe8	2.48	3.48	- 28.7
Fe4 - O3	1.94	2.06	- 5.8
- O5	1.70	2.06	- 17.5
- O6	2.08	2.06	+ 1.0
Fe7 - O5	2.07	1.89	+ 9.5
- O9	1.70	1.89	-10.1
- O11	1.88	1.89	-0.5
O3 - Fe8	2.02	2.06	-1.9
O6 - Fe12	2.11	2.06	+ 2.4

Tab. 5.8: Temperaturfaktoren (B-Faktoren) des verfeinerten Modells 3 im Vergleich mit Volumenwerten der Strukturanalyse von M.E. Fleet [Fle81]. Bei den Nachbaratomen Fe1 und O3 ergab die anisotrope Verfeinerung (angegeben als Quadrat der Schwingungsamplitude u^2) eine signifikante Verbesserung.

	B [Å ²]	u_{xx}^2 [Å ²]	u_{yy}^2 [Å ²]	u_{zz}^2 [Å ²]	B [Å ²], bulk
Fe1	-	0.029 ±0.002	0.034 ±0.002	0.046 ±0.002	0.36
O3	-	0.018 ±0.004	0.026 ±0.006	0.032 ±0.004	0.49
Fe4	4.14 ±0.02				0.46
O5	5.09 ±0.09				0.49
O6	4.15 ±0.18				0.49
Fe7	0.47 ±0.03				0.36
Fe8	1.44 ±0.04				0.46
O9	1.47 ±0.11				0.49
O10	1.40 ±0.07				0.49
O11	1.44 ±0.17				0.49
Fe12	1.52 ±0.05				0.46
Fe13	0.31 ±0.02				0.36

Ergebnis der Analyse – Modell 2 (gesamter Datensatz)

Im Fall des Strukturmodells 2 (terminierende Fe_{okt}/O-Lage) wurde in der Rechnung die oberste Lage mit Eisenatomen auf Tetraederplätzen (Fe1, Fe2 in Lage 1, Bezeichnungen der Atome wie bei Modell 3) weggelassen. Analog dem bisherigen Vorgehen wurden erst die Positionsparameter vier obersten Lagen (Lage 2 – 5) angepaßt und danach zusätzlich die isotropen Temperaturfaktoren freigegeben. Der dabei erzielte gewichtete R-Wert $R_w = 0.385$ und ungewichtete R-Wert $R_u = 0.394$ unterscheidet sich nur geringfügig von denen des Modells der halben Monolage Fe_{tetr} (Modell 3: 0.399 bzw. 0.372) und läßt keine Auswahl einer der beiden Strukturen zu. In Abb. 5.19 sind die simulierten Intensitätskurven des verfeinerten Modells 2 als gestrichelte Linien denen des Modells 2 gegenübergestellt. Während die Grundstrukturstäbe teilweise besser wiedergegeben werden, sind bei den Überstrukturstäben größere Abweichungen zu den Meßdaten vorhanden. Eine Übersicht über die Atompositionen mit Angabe der Verrückungen in Einheiten von Å gibt Tab. 5.9 (S. 102).

Abb. 5.23 zeigt verschiedene Ansichten auf das angepaßte Strukturmodell. Durch eine reine Variation der z-Lagen ist keine näherungsweise Anpassung der Daten möglich, die starken lateralen Relaxationen sind auch hier entscheidend. Wie bei dem vorhergehenden Ergebnis tritt eine qualitativ identische, wellenförmige Auslenkung der obersten Fe4-Eisenreihen entlang [110] auf, hier mit einer kleineren Amplitude von 0.105 Å (Abb. 5.23 a). Das Sauerstoffatom O3 relaxiert wie zuvor um einen Betrag von etwa 0.3 Å, nun aber in Richtung der Position des jetzt fehlenden Lage1-Eisenatoms Fe1. Im Unterschied zu Modell 3 nehmen bei unabhängig freigegebenen Positionsparametern alle Atome einer Schicht ähnliche z-Lagen an, was besonders in der Seitenansicht b) erkennbar ist. Die fast lagenweise Relaxation führt zu einer verschwindenden differentiellen Relaxation von Eisen- und Sauerstoffatomen in beiden angepaßten Fe_{okt}/O-Lagen (*rumpling* $\delta_{2,Fe-O}/d_0 = \delta_{4,Fe-O}/d_0 = 0.01$, vgl. Abb. 5.23 b und Abb. 5.21). Gleichzeitig ergibt die quantitative Auswertung der Welligkeit für eine Atomsorte einer B-Lage 3 bis 7 mal kleinere Werte als für Modell 3 (*buckling* $\delta_{2,O-O}/d_0 = 0.03$, $\delta_{4,Fe-Fe}/d_0 = 0.03$ und $\delta_{4,O-O}/d_0 = 0.09$).

Insgesamt treten geringere Verzerrungen der Bindungsgeometrie auf, wie auch die Aufsicht auf die c(2×2)-Zelle in Abb. 5.23 c) zeigt. In Tab. 5.10 sind die wichtigsten strukturbestimmenden atomaren Abstände aufgelistet. Die kürzesten Eisen-Sauerstoffabstände betreffen Bindungen des tetraedrisch koordinierten Fe7-Atoms der Lage 3 zu Sauerstoffatomen der 2. und 4. Lage (Fe7-O9: 1.77 Å und Fe7-O5: 1.82 Å). Der moderat verkürzte Fe7-O9-Abstand von 1.77 Å tritt hier nur noch einmal auf, gleichzeitig sind die Werte für alle kurzen Fe-O-Abstände etwa 5 - 10 % größer als die entsprechenden des Modells 3.

Die mit den strukturell angepaßten Modell verfeinerten Temperaturfaktoren sind in Tab. 5.11 angegeben. Wie im Fall des konkurrierenden Strukturmodells 3 liegen die Werte für die äußerste B-Lage bei Werten von 3.1 – 4.6 Å² und sind für die zweite B-Lage mit Werten von etwa 2.0 Å² etwas größer. Die Fe_{tetr}-Atome aus Lage 3 und 5 sind mit sehr niedrigen Werten auffallend klar lokalisiert. Eine anisotrope Verfeinerung war für kein Atom der Oberflächenlage erfolgreich möglich.

Die Rekonstruktion der $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Oberfläche

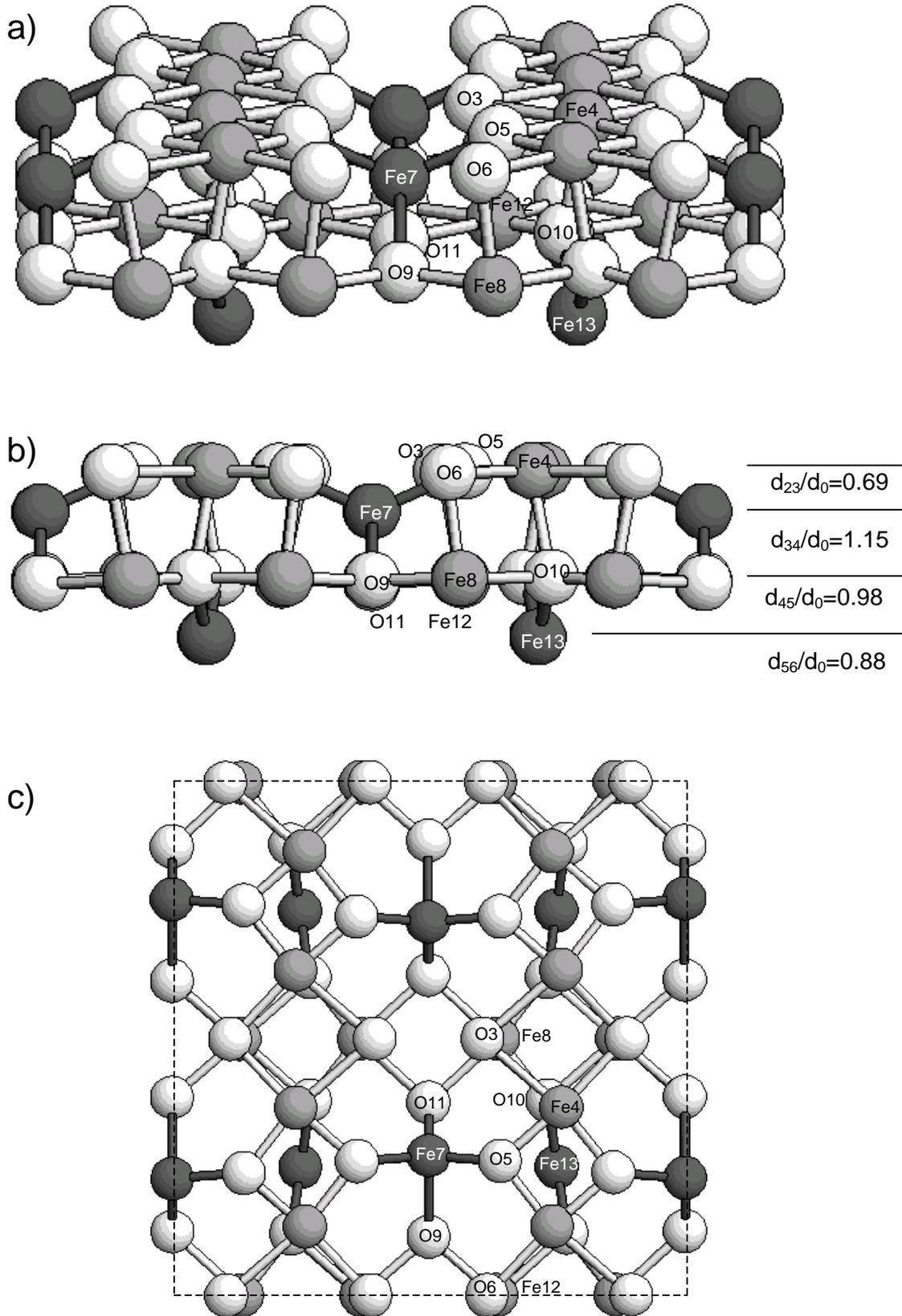


Abb. 5.23: Ergebnis der Strukturverfeinerung für das Modell 2 ($\text{Fe}_{\text{okt}}/\text{O}$ -Lage). Eine zentrierte Elementarzelle ist abgebildet mit den Atomen von je zwei B- und A-Lagen. **a)** Ansicht von schräg oben mit erkennbar wellenförmig verlaufenden Fe_{okt} -Reihen. **b)** Seitenansicht mit Angabe der gemittelten Lagenabstände (bezogen auf den Volumenabstand $d_0 = 1.05 \text{ \AA}$): die Atome der B-Lagen befinden sich auf fast identischen z-Positionen. **c)** senkrechte Aufsicht.

Tab. 5.9: Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse mit dem Modell 2 (Fe_{okt}/O-Lage). Die berechneten Positionen sind im Vergleich mit denen der idealen Terminierung in relativen Einheiten der Oberflächenzelle angegeben (Nomenklatur wie in Tab. 5.5).

Strukturanalyse				Ideale Positionen			Änderung [Å]
Atom	x	y	z	x	y	z	Δx / Δy / Δz
1 Fe _{tetr}	-	-	-	0	0	0.8750	-
2 Fe _{tetr}	-	-	-	0.5000	0	0.8750	-
3 O	0	0.1051 ±0.0019	0.7116 ±0.0023	0	0.1299	0.7451	* -0.294 -0.281
4 Fe _{okt}	0.1337 ±0.0018	0.2588 ±0.0003	0.7129 ±0.0049	0.1250	0.2500	0.7500	+0.103 +0.105 -0.312
5 O	0.2385 ±0.0059	0.1398 ±0.0002	0.7131 ±0.0009	0.2500	0.1299	0.7549	-0.137 +0.118 -0.351
6 O	0.5	0.1136 ±0.0005	0.7088 ±0.0016	0.5	0.1299	0.7451	* -0.194 -0.305
7 Fe _{tetr}	0.2276 ±0.0008	0	0.6261 ±0.0020	0.25	0	0.625	-0.266 * -0.009
8 Fe _{okt}	0	0.1357 ±0.0018	0.4806 ±0.0021	0	0.125	0.5	* +0.127 -0.163
9 O	0.1243 ±0.0031	0	0.4741 ±0.0012	0.1201	0	0.4951	+0.050 * -0.176
10 O	0.1208 ±0.0003	0.2313 ±0.0015	0.4855 ±0.0073	0.1201	0.25	0.5049	+0.008 -0.222 -0.163
11 O	0.3867 ±0.0098	0	0.4809 ±0.0014	0.3799	0	0.4951	+0.081 * -0.119
12 Fe _{okt}	0.5	0.1315 ±0.0003	0.4849 ±0.0017	0.5	0.125	0.5	* +0.077 -0.127
13 Fe _{tetr}	0.25	0.25	0.3598 ±0.0003	0.25	0.25	0.375	* * -0.128

Tab. 5.10: Bindungsabstände des verfeinerten Modells 2 für einige strukturbestimmende Atompaaire in [Å] im Vergleich mit den Volumenabständen und mit Angabe der relativen Änderung. Zusätzlich sind die Abstände für die Strukturrechnung nur mit den Überstrukturintensitäten aufgeführt, die in der Analyse die beste Anpassung erzielten.

Atompaar	Fitergebnis	Volumen	rel. Änderung [%]	Fit mit Überstrukturdaten
Fe4 - O3	2.42	2.06	+17.5	2.54
- O5	1.88	2.06	- 8.7	1.94
- O6	2.19	2.06	+ 6.3	2.10
- O10	1.94	2.06	- 5.8	1.73
Fe7 - O5	1.82	1.89	- 3.7	1.82
- O9	1.77	1.89	- 6.4	1.87
- O11	2.25	1.89	+19.1	2.14
O3 - Fe8	1.97	2.06	- 4.4	1.90
O6 - Fe12	1.89	2.06	- 9.7	1.81

Tab. 5.11: Temperaturfaktoren (B-Faktoren) des verfeinerten Modells 2 im Vergleich mit Volumenwerten der Strukturanalyse von M.E. Fleet [Fle81].

	B [Å ²]	B [Å ²], bulk
O3	4.05 ±0.02	0.49
Fe4	4.60 ±0.02	0.46
O5	3.10 ±0.09	0.49
O6	4.00 ±0.18	0.49
Fe7	0.62 ±0.03	0.36
Fe8	1.97 ±0.04	0.46
O9	2.00 ±0.11	0.49
O10	1.88 ±0.07	0.49
O11	2.54 ±0.17	0.49
Fe12	2.10 ±0.05	0.46
Fe13	0.39 ±0.02	0.36

5.4.2 Strukturrechnungen mit den Überstrukturdaten

Um den Effekt der nicht optimal angepaßten Grundstrukturstäbe auf das Ergebnis auszuschließen, wurden ausgehend von dem verfeinerten Modellen 3 und 2 Rechnungen unter Verwendung ausschließlich der Überstrukturdaten durchgeführt. Nur bei diesen Modellen entsprach der graphische Verlauf der Überstrukturstäbe näherungsweise den experimentellen Daten.

Der Datensatz bestand dabei aus 79 Überstrukturreflexen, die *in* und *out of plane*-Reflexe erhielten einen eigenen Skalenfaktor. Nach Freigabe aller zuvor angepassten Parameter verbesserte sich das Fit-Ergebnis innerhalb weniger Rechenzyklen für beide Startmodelle erheblich.

Für das Modell 3 reduzierte sich der gewichtete R-Wert R_w von 0.399 auf 0.244 und der ungewichtete (R_u) von 0.372 auf 0.200. Dabei beruht die bessere Übereinstimmung fast ausschließlich auf dem Weglassen der Grundstrukturintensitäten, da die gerechneten Überstrukturstäbe in Abb. 5.24 fast völlig den ursprünglich mit dem gesamten Datensatz gerechneten in Abb. 5.19 b) entsprechen und die atomaren Positionen nur moderat verändert werden. Die strukturellen Änderungen betreffen in erster Linie das terminierende Eisenatom Fe1, das sich nun weiter entfernt 0.21 \AA oberhalb der ersten B-Lage befindet (z-Koordinate 0.7753), und die angrenzenden O3-Atome, die lateral nicht mehr so stark in y-Richtung ausweichen (y-Koordinate 0.1381). Alle anderen Strukturparameter ändern sich nur marginal. Nur für die anisotrop verfeinerten Atome Fe1 und O3 tritt eine Änderung der Temperaturfaktoren auf: die Werte steigen für Fe1 um 150%, während O3 im wesentlichen nur noch Temperaturschwingungen in y-Richtung ausführt.

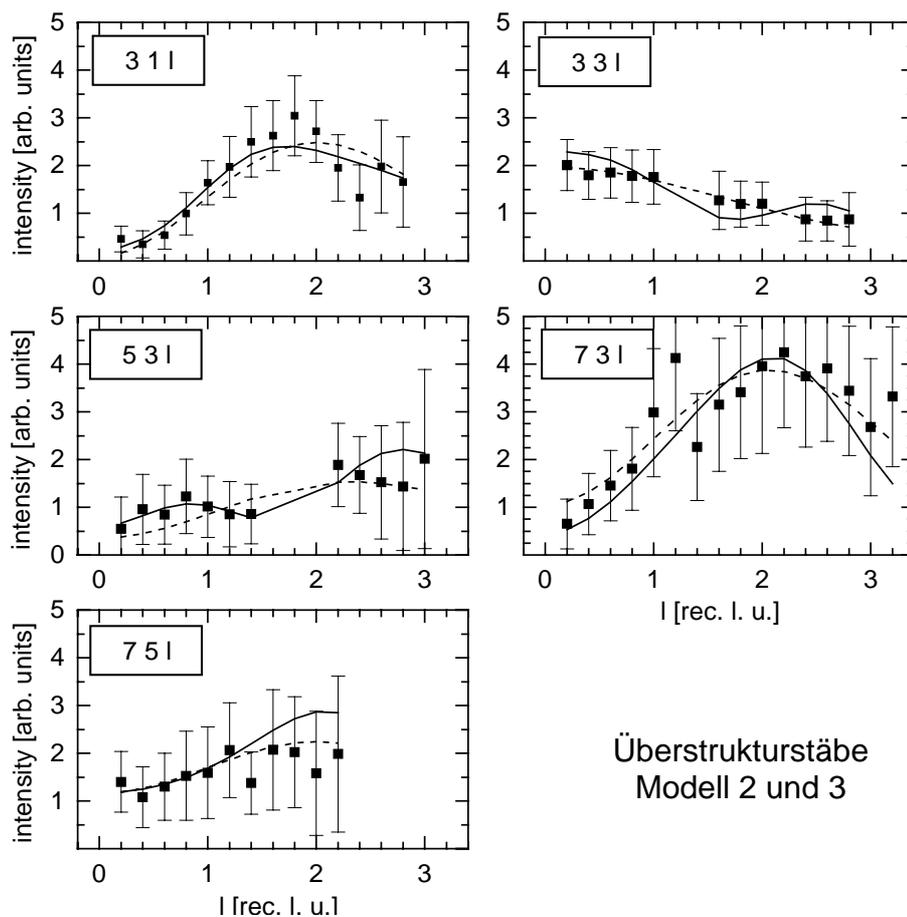


Abb. 5.24: Vergleich von gemessenen Überstrukturintensitäten (Punkte mit Fehlerbalken) und berechneten Stäben nur unter Verwendung der Überstrukturdaten für das Modell 3 (halbe Monolage Fe_{tet} , durchgezogene Linien) und das Modell 2 (Fe_{okt} /O-Lage, gepunktete Linien).

Für die B-Lagenterminierung (Modell 2) lieferte die Anpassung an die Überstrukturdaten eine noch deutlichere Verbesserung von $R_w = 0.385$ auf 0.189 und von $R_u = 0.394$ auf 0.160 . Abb. 5.24 stellt die gemessenen Intensitäten (Punkte), Ergebnis der Rechnung mit dem reduzierten Datensatz (durchgezogene Linie) und die zuvor mit dem gesamten Datensatz berechneten Überstrukturstäbe für das Modell 2 (gepunktete Linie) gegenüber. Graphisch ist eine bessere Übereinstimmung erkennbar, die nicht nur durch den um mehr als die Hälfte reduzierten Datensatz erklärt werden kann. Die Rechnung zeigt, daß das Strukturmodell 2 mit einer äußeren $\text{Fe}_{\text{oct}}/\text{O}$ -Lage die $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion der Magnetitoberfläche etwas besser wiedergibt. Im Zuge der Weiterverfeinerung treten vor allem laterale stärkere, tendenziell gleichgerichtete Verrückungen der Atompositionen auf. So erhöht sich etwa die Amplitude der wellenförmigen Verzerrung der äußersten Fe4-Reihen auf 0.205 \AA . Die zweite $\text{Fe}_{\text{oct}}/\text{O}$ -Lage (Lage 4) nähert sich in der vertikalen Koordinate wieder dem Volumenwert ($z = 0.5$), weist aber auch eine etwas stärkere differentielle Fe/O-Relaxation auf. Bis auf den kurzen Fe4-O10-Abstand von 1.73 \AA weisen die Bindungsabstände in den Oberflächenlagen keine erhebliche Verkürzung mehr auf und streuen in einem Intervall von $1.8 - 1.9 \text{ \AA}$. Die rechte Spalte in Tab. 5.10 gibt eine Übersicht über diese Abstände.

5.4.3 Diskussion der Ergebnisse

Überraschenderweise liefert die Anpassung der gemessenen Reflexintensitäten an das Strukturmodell einer reinen Oktaedereisenlage (Modell 2) ähnlich gute Ergebnisse wie das Modell mit einer oberflächennahen Lage Eisens auf Tetraederplätzen (Modell 3). Da sich hierbei der Abstand des Fe_{tet} -Atom zur darunterliegenden Atomschicht fast auf Null reduziert, grenzt in beiden Fällen eine B-Lage ans Vakuum. Das aus energetischer Sicht zu bevorzugende (ladungsneutrale) Modell 3 stünde in Einklang mit dem in XPS-Messungen gefundenen erhöhten Oberflächenanteil an dreiwertigem Eisen (Fe^{3+}). Die Autokompensationsregeln wurden jedoch für kovalente Systeme (Verbindungshalbleiter) abgeleitet und sind für die polaren Metalloxydoberflächen nicht uneingeschränkt gültig. Eine Stabilisierung einer reinen B-Lagen-Terminierung ist auch durch Erhöhung des mittleren Oxidationszustandes der Fe_{oct} -Ionen von $2.5+$ auf $2.75+$ möglich, wie von F.C. Voogt vorgeschlagen [Voo98a], was gleichfalls den spektroskopischen Befunden entsprechen würde.

Das mit dem vollständigen Datensatz verfeinerte **Modell 3** erfaßt die grundlegenden Strukturmerkmale der $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Oberfläche und ändert sich bei der Analyse mit dem reinen Überstrukturdatensatz wenig. Die Ausnahme bildet die vertikale Position des terminierenden Eisenatoms Fe1. Wegen dieser Unterschiede lassen sich dessen exakte z-Lage, wie auch die y-Koordinate des daran bindenden Sauerstoffs O3 nur bis auf etwa 0.2 \AA genau bestimmen. Diese beiden in Tab. 5.6 angegebenen Werte sind demnach mit einem entsprechenden Fehler zu

betrachten. Die berechneten Intensitäten der Grundgitterstäbe sind in der Umgebung des Antiphasenpunktes oft wesentlich niedriger als die experimentellen. Wie oben erläutert kann dies auf einen starken Anteil an Defekten im Kristallvolumen zurückgeführt werden. Möglich ist aber auch, daß im Experiment weitere Oberflächen-domänen auftraten, etwa die von Gaines et al. mit STM beobachtete $p(\frac{1}{2} \times \frac{1}{2})$ -Zelle mit der Dimension des Sauerstoff-Subgitters von Magnetit [Gai97a] (vgl. Abb. 5.9 b, S. 70). Daran gebeugte Intensität würde nur die Grundgitterstäbe entsprechend modifizieren.

Das Ergebnis sowohl für Modell 3 als auch für Modell 2 konnte erst durch eine Beschränkung der Bindungslängen erzielt werden, da andernfalls Daten-Fits mit geringeren R-Werten, aber unphysikalischen kurzen Eisen-Sauerstoff und Eisen-Eisen-Abständen angepaßt wurden. Bei der Analyse wurde eine Reduktion des ersten Lagenabstandes (Abstand Fe1 - oberste Fe_{okt}/O-Lage) um 84 - 100% gefunden bei nur geringer Abnahme des Bindungsabstandes von -2% zum benachbarten Sauerstoff. Dies entspricht einer fast vollständigen Depolarisation an der Oberfläche.

Grundsätzlich zeigen die meisten Fe-O-Abstände (Tab 5.7) eine Kontraktion um maximal 17%, meist weitaus geringer. Dies ist erklärbar mit einer mechanischen Verspannung in der Nähe der Oberfläche, ähnlich auch die wellenförmige Deformation der Eisenreihen in der obersten B-Lage. Eine Welligkeit in den Eisenreihen wurde auch von B. Stanka in ST-Aufnahmen der rekonstruierten Magnetitfläche gefunden [Sta00], dabei allerdings als Verzerrung infolge geordneter Sauerstoffdefekte in einer B-Lage interpretiert (Abb. 5.10 a, S. 72). Grundsätzlich kann man sich die Fe₃O₄(001)-Atomebenen durch jeweils senkrecht aufeinanderstehende Eisen-Sauerstoff-Bänder, die durch Fe_{tetr}-Atome zusammengebunden werden, gebildet denken. Deshalb läßt sich auch ein von einer eher einheitlichen Lagenrelaxation abweichender Rekonstruktionsmechanismus mit starken Verzerrungen begründen. Bei der hier gefundenen Struktur beträgt der kürzeste auftretende Fe-O-Abstand zwischen Fe4 und O5 (und Fe7 und O9) 1.70 Å und wird jeweils durch eine starke laterale Verschiebung des Sauerstoffs (in y- bzw. x-Richtung) bewirkt. Der kürzeste Eisen-Eisen-Abstand ist mit 2.48 Å zwischen Fe1 und Fe8 um 17 % geringer als der entsprechende Abstand im Kristallvolumen.

Mit dem vollständigen Datensatz wird **Modell 2** mit einer B-Lagenterminierung nur geringfügig schlechter angepaßt. Das äußere Fe1-Atom ist demnach kein zwingend nötiges Strukturmerkmal zur Erklärung der gemessenen Intensitäten. Mit den Überstrukturdaten, die keine Beiträge aus dem Kristallvolumen enthalten, ergeben sich um 4 % niedrigere gewichtete und ungewichtete R-Werte. Daneben sprechen die geringeren Verzerrungen der Koordinationsumgebung und die einheitliche vertikale Relaxation der Atomlagen, die bei vielen Oxiden beobachtet wurde, für dieses Strukturmodell. Die äußersten Ebenen relaxieren hier mit -31 % am stärksten, für die weiteren Abstände treten Relaxationen von +15 %, -2 % und -12 % auf (vgl. Modell 3: -9 %, 0 %, +22 % und -22 %). Der kürzeste Fe-O-Abstand, wie bei Modell 3 zwischen dem tetraedrisch koordinierten Fe7 und O9, beträgt 1.77 Å, der kürzeste Eisen-Eisen-Abstand ist mit 2.76 Å (Fe8 - Fe12) nur um 5 % geringer als der Volumenabstand. Die starken lateralen Relaxationen in der terminierenden Lage

erzeugen auch hier eine wellenförmige Deformation der äußeren Fe-Reihen mit einer Amplitude von 0.105 Å (0.205 Å bei Rechnung mit den Überstrukturdaten).

Die Analyse der Oberflächenröntgendaten führt also zu einer Beschränkung auf Modell 2 und Modell 3 als Kandidaten für die Terminierung der c(2×2)-rekonstruierten Fe₃O₄(001)-Oberfläche. Eine sichere Auswahl ist mit den oben erläuterten Ergebnissen nicht möglich. Weitere experimentelle Untersuchungen, wie etwa die LEED-I/V-Messungen der Magnetitoberfläche, die am Institut für Kristallographie und angewandte Mineralogie der LMU München durchgeführt wurden, können hier Klärung schaffen.

Eine Bestätigung der gefundenen Ergebnisse mit theoretischen *ab initio*-Methoden, etwa der Dichtefunktionaltheorie (DFT) sind in diesem Zusammenhang äußerst interessant. Für die Fe₃O₄(001)-Oberfläche ergab die DFT-Simulation von R. Pentcheva die B-Lagenterminierung als ausschließlich stabile Struktur über einen weiten Bereich von Sauerstoffpartialdrücken [Pen04]. Bei den Oxiden bestehen allerdings zwischen den mit Oberflächenröntgenbeugung bestimmten Strukturen und den mit *ab initio*-Rechnungen ermittelten Konfigurationen minimaler Energie oft noch eine eher semiquantitative Übereinstimmung [Har99]⁸. Trotzdem kann unter Berücksichtigung der deutlich besseren Anpassung der Überstrukturstäbe das Modell 2 mit der B-Lagenterminierung als das zutreffendere bezeichnet werden.

⁸ Wie N.M. Harrison et al. am Beispiel der TiO₂(111)-Oberfläche herausstellt, ergab eine SXR-DAlyse eine Einwärtsrelaxation des obersten Brücken-Sauerstoffs von -0.27 Å, während DFT-Rechnungen maximale Werte von -0.16 Å lieferten. Daneben ging aus den theoretischen Rechnungen die Existenz einer weichen, anisotropen und anharmonischen Gitterschwingung hervor. Diese kollektive Schwingungsmode umfaßt die gesamten Oberflächenionen und hat eine Amplitude von etwa 0.15 Å bei Raumtemperatur, vergleichbar mit den in dieser Arbeit gefundenen isotropen Schwingungsamplituden für die oberste Fe₃O₄(001)-Atomlage (ca. 0.24 Å). Eine derartige anharmonische, stark anisotrope Schwingung kann bei der Analyse von SXR-DA-Experimenten erhebliche Probleme bereiten und muß wegen der darin gebundenen Energie auch bei Energieminimierungsrechnungen berücksichtigt werden.

Daneben zeigen verschiedene theoretische Ansätze (FP-LAPW und LCAO) mit sorgfältiger Kontrolle numerischer Effekte in [Har99] völlig verschiedene Relaxationen (-0.16 und -0.02 Å). Aufgrund der lokalisierten O 2p- und der Kation 3 d-Orbitale bei den Übergangsmetalloxiden hat der oft verwendete PW (plane wave)-Ansatz große Schwierigkeiten: Damit die Rechnungen konvergieren, muß die Entwicklung der Orbitale in ebene Wellen bis zu sehr hohen Energien durchgeführt werden; die Ergebnisse hängen empfindlich von der lokalen Komponente des gewählten Pseudopotentials ab.

5.5 Fe₃O₄(001)-c(2×2): Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Oberfläche eines natürlichen Fe₃O₄(001)-Einkristalls mit stöchiometrischer Zusammensetzung wies nach sorgfältiger Präparation mit Ionenbeschuss und Tempern im UHV ein sehr scharfes, c(2×2)-rekonstruiertes LEED-Beugungsbild auf, das auf einen hohen Ordnungsgrad der Oberfläche schließen ließ. Mit Oberflächenröntgenbeugung wurden fünf Gitterabbruchstäbe (*CTRs*), sechs Überstrukturstäbe und ein *in plane*-Datensatz gemessen. Nach Reduktion der gemessenen Intensitäten bestand der Datensatz für die Analyse aus etwa 200 Reflexintensitäten. Die Verbreiterung der Reflexe, etwa durch Gitterverzerrungen aufgrund von Substitutionsdefekten, läßt sich auf die mit Röntgenfluoreszenz detektierte Verunreinigung mit Mangan zurückführen.

Es wurde eine Röntgenstrukturanalyse unter Berücksichtigung aller in der Literatur diskutierten Terminierungsmodelle für die Fe₃O₄(001)-Fläche durchgeführt. Nach umfangreichen Rechnungen konnte die Freigabe der Parameter auf die obersten fünf atomaren Ebenen beschränkt werden. Die Strukturanalyse mit allen Grund- und Überstrukturintensitäten ergibt für das Modell einer halben Monolage tetraedrisch koordinierten Eisens (Modell 3) und das einer terminierenden B-Lage eine in etwa gleich gute Anpassung. Bei Modell 3 tritt eine massive Abwärtsrelaxation der äußersten Fe_{tetr}-Lage ein, die damit planar mit der darunterliegenden gemischten Eisen-Sauerstoff- (B-) Lage abschließt. Die Zahlenwerte für die mittleren, auf den Volumenabstand bezogenen relativen A/B-Lagenabstände betragen, ausgehend von der obersten Fe_{tetr}-Lage: 0.05, 0.91, 1.00, 1.22 und 0.78. Die Ergebnisse zeigen eine deutliche mittlere differentielle Relaxation von Anionen und Kationen (*rumpling*) für die zweite B-Lage und für beide angepaßten B-Lagen eine starke Welligkeit in den vertikalen Eisen- und Sauerstoffpositionen mit einer relativen Amplitude von 0.20. Die deutlichen lateralen Relaxationen der obersten Atomlage führen zu einer wellenförmigen Verzerrung der Fe_{okt}-Bänder und können durch den Spannungsabbau des tief relaxierten obersten Eisenatoms erklärt werden. In der Verfeinerung von Modell 2 ergibt sich dagegen eine klare lagenweise Relaxation mit folgenden relativen Abständen, ausgehend von der äußeren B-Lage: 0.69, 1.15, 0.98 und 0.88. Auch hier treten starke Verschiebungen der lateralen Atompositionen auf, die unter anderem zu wellenartig verzerrten äußeren Fe_{okt}-Reihen führen. Die kürzesten Fe-O-Bindungsabstände liegen für die verfeinerten Atomlagen zwischen 1.8 und 1.9 Å und sind damit etwa 5 % weniger verkürzt als im Fall von Modell 3.

Die ausschließliche Anpassung an die Überstrukturreflexe bewirkt bei Modell 3 nur geringfügige Änderungen gegenüber den mit dem gesamten Datensatz verfeinerten Atompositionen, mit Ausnahme des nun nicht mehr innerhalb, sondern 0.21 Å oberhalb der ersten B-Lage liegenden terminierenden Eisens. Die Position der obersten Fe_{tetr}-Lage kann also nur mit diesem sehr großen Fehler angegeben werden. Die Anpassung von Modell 2 führt im Vergleich zu deutlich besseren R-Werten, wozu aber Positionsänderungen in der zweiten B-Lage nötig sind. Zieht man die aktuellen Literaturergebnisse in Betracht, ist die B-Lage die wahrscheinlichere Terminierung.

6. Oxid-Dünnsfilme auf Nickelaluminium

Im Gegensatz zu den rekonstruierten Oxidoberflächen von Einkristallen wie im Fall des Magnetits treten bei dünnen Oxidfilmen auf einem Metallkristall zusätzliche strukturbestimmende Faktoren auf. Dünnsfilme können als Zusammenspiel der einzelnen Komponenten Substrat, Oxid und Interface zwischen Substrat und Oxidfilm betrachtet werden. Dabei spielt nicht nur die Minimierung der Oxid-Oberflächenenergie eine wichtige Rolle, auch die Adhäsionsenergie des Films auf dem Substrat wirkt sich strukturbestimmend aus. Oberflächenröntgenbeugung ist durch ihre hohe Eindringtiefe und der Möglichkeit, mit der Messung von *truncation rods* auch den Einfluß des Substrats zu untersuchen, besonders für derartige Schichtsysteme geeignet.

Für diese Arbeit wurden Oberflächen von binären Nickelaluminiumlegierungen oxidiert, die im Gegensatz zu vielen anderen Legierungen gut geordnet kristallisieren. Es wurde sowohl die (110)-Orientierung der stöchiometrischen NiAl-Phase untersucht und für die (111)-Orientierung der nickelreichen Phase Ni₃Al erste Ergebnisse erzielt. Bei der Oxidation unter niedrigen Sauerstoffdrücken in einer Vakuumkammer entstehen dabei wenige Atomlagen dicke, hochgeordnete Aluminiumoxidfilme, die in der Katalysatorforschung als Support für dispergierte Metallkatalysatoren dienen. Über den exakten strukturellen Aufbau und die Art der sich bildenden Aluminiumoxidphase ist dabei noch wenig bekannt. Die die Qualität und Struktur des Films bestimmenden Präparationsbedingungen wurden vor der eigentlichen Röntgenmessung ausführlich untersucht und wird hier in jeweils eigenen Abschnitten behandelt.

Um das Verständnis der durchgeführten Versuche zu erleichtern, wird in drei Schritten zunächst auf die einzelnen Komponenten des Dünnsfilmsystems – reine Metalloberfläche, Aluminiumoxid, gesamtes Dünnsfilmsystem - eingegangen. Es folgt eine Zusammenfassung über die wichtigsten bisher veröffentlichten Ergebnisse zu den Oberflächen der Nickelaluminiumphasen und deren Oxidation. Tabelle 6.1 führt die dabei zitierten Arbeiten unter Angabe der Untersuchungsmethode auf.

Tab. 6.1: Liste relevanter Studien über reine und oxidierte NiAl-Oberflächen.

Oberfläche	Methode	Arbeiten
NiAl(001), rein	LEED-IV NICISS, SPA-LEED LEIS SXRD	[Dav85] [Blu96] [Roo96], [Mul88] [Sti00a], [Sti00b]
NiAl(001), oxidiert	NICISS, SPA-LEED, STM HREELS, AES SXRD	[Blu98a], [Blu98b] [Gas94] [Sti00a], [Sti00b]

Tab. 6.1 (Fortsetzung): Liste relevanter Studien über reine und oxidierte NiAl-Oberflächen

NiAl(110), rein	<i>ab initio</i> LEIS	[Liu98a], [Liu98b], [Han96], [Han95] [Mul88], [Yal87]
NiAl(110), oxidiert	XAS LEEM HREELS STM SPA-LEED, HREELS, UPS SPA-LEED, STM AES SXR	[And99] [McC01] [Lee00] [Høj01], [Fra00], [Ber94] [Jae91] [Lib94] [Yos02], [Ise89] [Sti01]
NiAl(111), rein	LEED-IV LEIS, STM LEIS	[Noo88] [Nie90] [Ove90]
NiAl(111), oxidiert	HREELS, AES, LEED HREELS	[Fra87], [Fra96] [Kan97]
NiAl, polykristallin	AES	[Mro89]

6.1 Die Phasen des Systems Nickel/Aluminium

Binäre Legierungen lassen sich nach chemischer Ähnlichkeit, d.h. Anzahl der Valenzelektronen, und Atomgröße der beteiligten Metalle in zwei wesentliche Gruppen einteilen: Bei größerer Ähnlichkeit in beiden Parametern kann die Legierung als eine Lösung der Komponente mit dem geringeren Anteil in dem Gitter der anderen Komponente betrachtet werden (*solid solution*). Dabei werden Mischkristalle mit beliebiger Zusammensetzung gebildet, wenn sich die Atomradien um nicht mehr als 15% unterscheiden [Mül96]. Bei stark unterschiedlichen Partnern entstehen intermetallische Verbindungen wie Nickelaluminium, bei denen beide Partner zumindest für thermodynamisch stabile Systeme nicht unbegrenzt miteinander mischbar sind. Die verschiedenen Legierungskomponenten stehen zueinander in festen stöchiometrischen Relationen und kristallisieren in verschiedenen gut geordneten Strukturen¹. Das Phasendiagramm des Systems Nickel/Aluminium mit den vier bei Raumtemperatur stabilen Phasen ist in Abb. 6.1 dargestellt [Han58]. In der Reihenfolge steigenden Nickelgehalts nehmen die Kristalle NiAl₃ orthorhombische, Ni₂Al₃ hexagonale, NiAl und Ni₃Al kubische Strukturtypen an. Mischt man die Elemente in beliebigem Verhältnis, so bilden sich in der Regel nach Abkühlen der Schmelze verschiedene intermetallische Phasen aus, die nebeneinander getrennt als Mikrokristallite vorliegen.

¹ Auf die Existenz einer intermetallischen Phase deutet z.B. die scharfe Abnahme der Leitfähigkeit bei der idealen Stöchiometrie von NiAl und Ni₃Al, wenn man die Zusammensetzung variiert [Han58].

Oxid-Dünnschichten auf Nickelaluminium

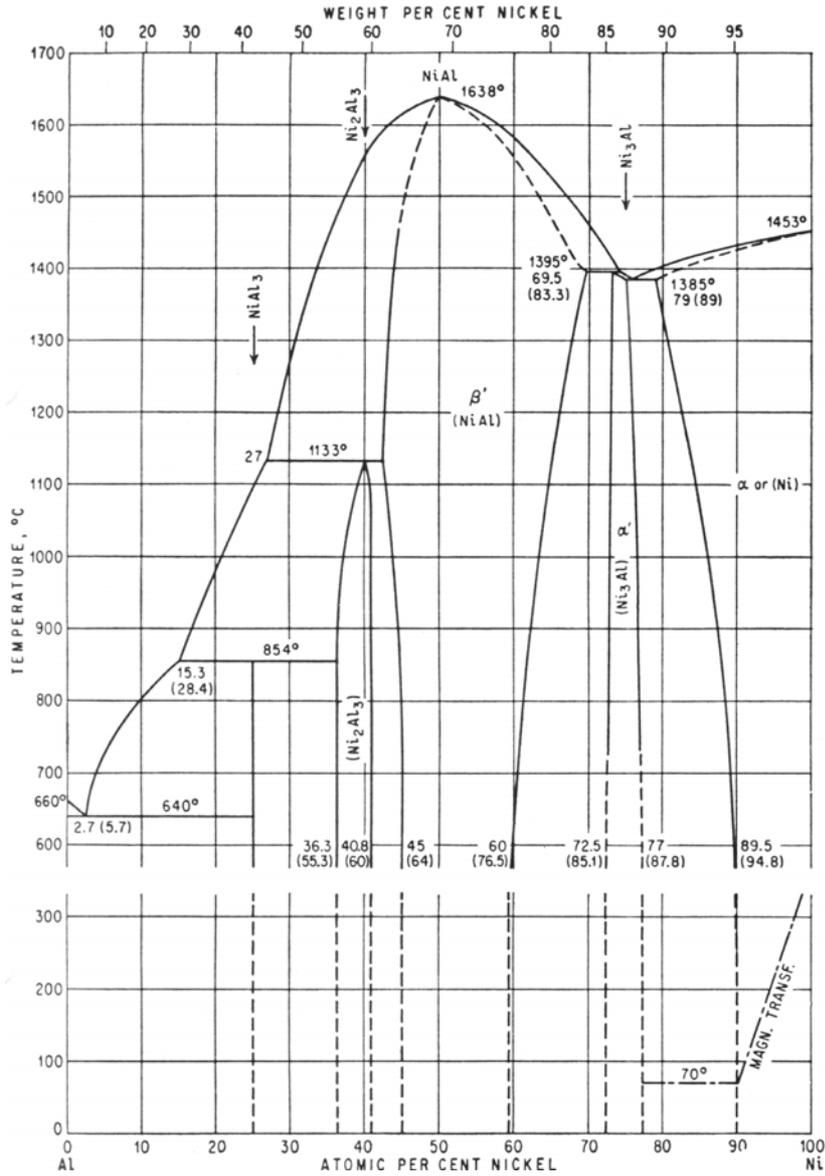


Abb. 6.1: Phasendiagramm des binären Systems Ni/Al, aus [Han58]. Die Stabilitätsbereiche der vier Phasen NiAl₃, Ni₂Al₃, NiAl und Ni₃Al sind abhängig von der Temperatur eingetragen.

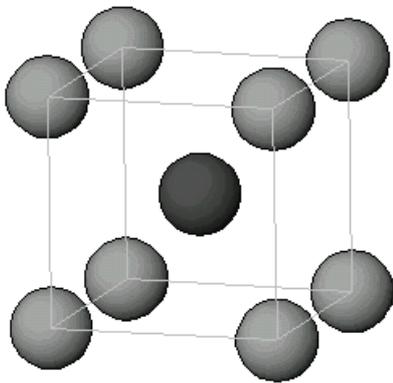


Abb. 6.2: Elementarzelle der CsCl-Struktur von NiAl mit den Al-Atomen an den Ecken des Würfels und dem Ni-Atom im Zentrum.

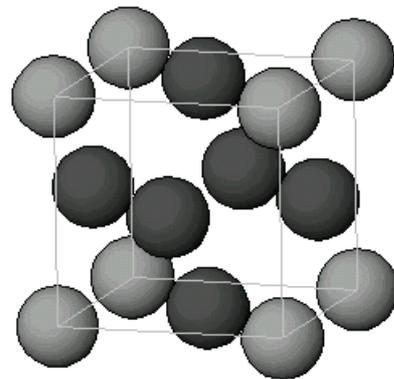


Abb. 6.3: Elementarzelle der Cu₃Au-Struktur von Ni₃Al mit den Al-Atomen an den Ecken und den flächenzentrierten Ni-Atomen.

NiAl (oft auch als β' -NiAl bezeichnet) kristallisiert in der einfach kubischen CsCl-Struktur mit der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ (B_2 -Phase des NiAl). In Abb. 6.2 ist die Elementarzelle mit 8 Al-Atomen an den Ecken und einem innen zentrierten Ni-Atom dargestellt. Die Gitterkonstante beträgt bei Raumtemperatur 2.887 \AA .

Demgegenüber nimmt Ni_3Al (auch als α' - Ni_3Al bezeichnet) in derselben Raumgruppe die einfach kubische Cu_3Au -Struktur an mit einer Gitterkonstanten von 3.589 \AA ($L1_2$). Wie in Abb. 6.3 gezeigt, befinden sich hier in der Elementarzelle an den Würfecken die Al-Atome, während die Ni-Atome in den Flächenmitten sitzen. Diese Struktur erlaubt längere Ni-Al-Bindungsabstände von 2.54 \AA (2.50 \AA bei NiAl) und wesentlich größere Ni-Ni- und Al-Al-Abstände von 3.59 \AA (2.89 \AA bei NiAl).

Aus dem Phasendiagramm ist weiterhin zu entnehmen, daß deutliche Abweichungen von der idealen Stöchiometrie, bei der noch die reine Kristallphase vorliegt, möglich sind. Der Bereich, in dem der Ni-Gehalt von der idealen Stöchiometrie abweichen kann, beträgt in der Ni_3Al -Phase etwa 5 %, in der NiAl-Phase etwa 15 %, ohne daß dabei eine Änderung der Kristallstruktur auftritt.

6.2 Reine NiAl-Oberflächen

Charakteristisch für die intermetallischen Phasen sind große Bildungsenthalpien bei hohen Schmelzpunkten (1638 °C bei NiAl und 1390 °C bei Ni_3Al) und damit verbunden ein hoher Ordnungsgrad im Volumen. Daher sind auch für die niedrig indizierten Flächen dieser Kristalle das Auftreten von hochgradig chemisch geordneten Oberflächen anzunehmen. Es wird in diesem Zusammenhang oft der Begriff der 'chemischen Unordnung' verwendet, um die Teilbesetzung von sog. *Anti-sites* zu beschreiben, also die Besetzung von idealen Nickel-Plätzen mit Aluminium und umgekehrt. Eine statistische Besetzung wird dagegen bei vielen anderen Legierungssystemen auch im Volumen beobachtet.

6.2.1 Ordnung und Segregation

Im thermischen Gleichgewicht der NiAl-Phase bilden sich Leerstellen auf den Ni-Plätzen aus, wenn der Aluminiumanteil den von Nickel übertrifft, während im umgekehrten Fall Al-Positionen von Nickel besetzt werden [Mro89]. Dies läßt sich erklären mit dem Bestreben, eine möglichst dichte Packung der Atome zu erhalten, da in der CsCl-Struktur von NiAl Aluminium den größeren Atomradius von 1.43 \AA gegenüber 1.25 \AA bei Nickel [Mül96] besitzt². Experimentell wurden für die Temperatur des Ordnungs-Unordnungsübergangs unterschiedliche Werte zwischen 1073 und 1473 K gefunden, allerdings zeigen Hochtemperatur-Röntgenmessungen eine langreichweitige Ordnung bis zum Schmelzpunkt [Mro89].

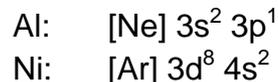
Die Veränderung der Stöchiometrie an der Oberfläche binärer Systeme durch Segregation kann in der Minimierung der freien Oberflächenenergie ihren Antrieb haben.

² Exakt gelten die Werte nur für die reinen Metalle mit fcc-Struktur und einer Koordinationszahl von 12.

Es segregiert bevorzugt diejenige Komponente an die Oberfläche, die die geringere Verdampfungswärme oder den größeren Atomradius besitzt bzw. die die Minoritätskomponente in der Verbindung darstellt. Bei NiAl-Oberflächen läßt die niedrigere Verdampfungswärme (284.3 kJ/Mol bei Al gegenüber 378.9 kJ/Mol bei Ni [Wea74]) und der größere Atomradius auf eine Al-Terminierung schließen. Dem steht allerdings die exotherme Bildungsenthalpie entgegen, die für stöchiometrisches Ni₅₀Al₅₀ 61.8 kJ/Mol (bei 298 K) beträgt [Nas01] und zusätzlich Ordnungseffekte auf atomarem Niveau durch die gegenseitige Bindung der Partner, was eher eine gleichmäßige Verteilung des einen Metalls in der Matrix des anderen fördert.

6.2.2 Elektronische Eigenschaften

Betrachtet man die Elektronenkonfiguration der Metalle, so ist Aluminium ein reines sp-Metall, während Nickel als Übergangsmetall ein teilbesetztes d-Band besitzt:



Die Bindung ist dabei von einer starken Hybridisierung der Ni 3d- und Al 3p-Elektronen begleitet [Blu96] und kann als eine Mischung aus metallischen und kovalenten Anteilen mit verschwindendem ionischen Anteil betrachtet werden [Liu98b]. Clusterrechnungen zur Stabilität der NiAl(110)-Oberfläche ergaben einen kleinen Ladungstransfer von 0.028 Elektronenladungen vom Aluminium zum Nickel, der durch die unterschiedliche Elektronegativität der Metalle zustande kommt [Liu98a]. Für die Volumenphase von NiAl wurden mit TB-LMTO- (*tight-binding linear muffin-tin orbital*) Rechnungen dagegen eine Ladungsverschiebung von 0.416 Elektronen von den Al- zu den Ni-Orbitalen berechnet [Sun95]. Durch die Hybridisierung kommt es zu einer hohen lokalen d-Elektronen-Zustandsdichte und damit zu elektronischen Eigenschaften ähnlich denen eines Edelmetalls. Dies erklärt auch, warum NiAl-Oberflächen katalytisch aktiv sind, so z.B. die dissoziative Wasserstoffadsorption [Han95] fördern.

6.2.3 Oberflächenpräparation

Bei den veröffentlichten Untersuchungen wurden die reinen, niedrigindizierten Nickelaluminiumflächen überwiegend mit Ionenbeschuß der Oberfläche bei Energien von 1 - 2 keV, gefolgt von Temperphasen bei 900 – 1500 K präpariert. Neben Sauerstoff trat hauptsächlich Kohlenstoff als weitere Verunreinigung auf, das durch Tempern in einer Sauerstoffatmosphäre von ca. 10⁻⁷ mbar Partialdruck entfernt werden kann [Gas94, Jae91]. Das infolge der Restgasadsorption vorhandene Oxid läßt sich bei allen untersuchten NiAl-Flächen durch Heizen auf 1400 - 1500 K [Sti00a, Nie90, Gas94, Fra87] vollständig entfernen, zumindest im Rahmen der mit Augerelektronenspektroskopie (AES) nachweisbaren Genauigkeit. Bei diesen Temperaturen bleibt auch der Al-Gehalt der Oberfläche unverändert, d.h. Desorption oder Segregation wurden nicht beobachtet [Nie90, Fra87].

Durch den Beschuss mit Ar^+ -Ionen kommt es aufgrund des präferentiellen *Sputterns* von Aluminium zuerst zu einer Anreicherung der Oberfläche mit Nickel. In der AES-Untersuchung einer polykristallinen $\text{Ni}_{52}\text{Al}_{48}$ -Probe von Mrozek et al. wird nach dem Sputtern bei Temperaturen von 679 - 1015 K ein annähernd konstanter Al-Anteil von 0.26 bestimmt [Mro89]. Ab einer Temperatur von 773 K wird dieses Defizit allmählich durch die einsetzende Al-Diffusion ausgeglichen. Bei 1015 K erreicht der Al-Anteil nach kurzem Tempern mit 0.43 ± 0.06 fast wieder den ursprünglichen Wert.

Bei der UHV-Präparation der $\text{NiAl}(110)$ -Oberfläche ist durch Tempern bei ausreichend hohen Temperaturen von 900 - 1100 K mit AES [Ise89, One86, Dav85] bzw. mit Ionenstreuungsspektroskopie (ISS) ein immer etwa gleich großer Anteil von Ni und Al beobachtet worden [Ber94]. Bei der $\text{NiAl}(001)$ -Fläche regeneriert sich der Al-Anteil von 0.35 auf 0.48 bereits bei zehnmütigem Tempern bei 500 K [Blu96]. Auch für die reine $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Oberfläche belegen quantitative AES-Messungen eine stöchiometrische Zusammensetzung nach Tempern auf 1100 K [Add99].

Generell kann der durch Ionenbeschuss hervorgerufene Unterschied in der Zusammensetzung also ausgeglichen werden, außerdem kann präferentielle Segregation, etwa von Al, in diesem Temperaturbereich ausgeschlossen werden.

6.2.4 Die Struktur von NiAl-Oberflächen

NiAl(110)

Die in dieser Arbeit näher untersuchte (110)-Fläche der NiAl-Legierung bildet eine primitiv terminierte Oberflächenelementarzelle der Dimension $2.887 \times 4.083 \text{ \AA}$ ($a_0 \times \sqrt{2} a_0$). Sie besteht aus komplementären Ni- und Al-Atomlagen im Verhältnis 1:1, deren Atome koplänar angeordnet sind. Der vertikale Abstand der gleichartigen Ebenen beträgt dabei 2.041 \AA . Jede Lage für sich ist abwechselnd aus Reihen von Ni- und Al-Atomen entlang der [001]-Richtung aufgebaut, wie in Abb. 6.4 a) dargestellt ist. Senkrecht zu den Reihen ist der Abstand um den Faktor $\sqrt{2}$ größer.

In einer LEED/IV-Studie von H.L. Davis et al. wurden bei Verwendung fünf gemittelter IV-Kurven die Atompositionen der obersten Schicht mit guten R-Faktoren ($R_{2J} = 0.053$) angepaßt und lieferten als Ergebnis eine sogenannte *'ripppled relaxation'* [Dav85]: die beiden Atomsorten zeigen eine unterschiedliche Vertikalrelaxation, durch die sich die Al-Atome in der Oberflächenlage etwa 0.22 \AA oberhalb der Ni-Atome befinden. Die Amplitude der Relativverschiebung, des sog. *Ripplings*, wird als $R_{\text{Ni/Al}}$ angegeben (siehe Abb. 6.4 b). Damit ergibt sich für Ni eine Relativänderung des Lagenabstands zur darunterliegenden Ni-Schicht von $\Delta d_{12}(\text{Ni}) = -6.0\%$, für die Al-Atome von $+4.6\%$. Eine Anpassung tieferer Ni/Al-Lagen lieferte keine signifikante Verbesserung, allerdings wurde der Einfluß einer möglichen Al-Segregation nicht explizit untersucht.

Die Ursache dieser für Metalloberflächen erheblichen Relaxationen wird in einer Glättung der elektronischen Zustandsdichte gesehen, die wegen der stark unterschiedlichen atomaren Kernladungen sehr rauh ist. Aus einem aktuelleren LEED-I/IV-Experiment (bei $T = 130 \text{ K}$ durchgeführt) und mit einem größeren Datensatz von insgesamt

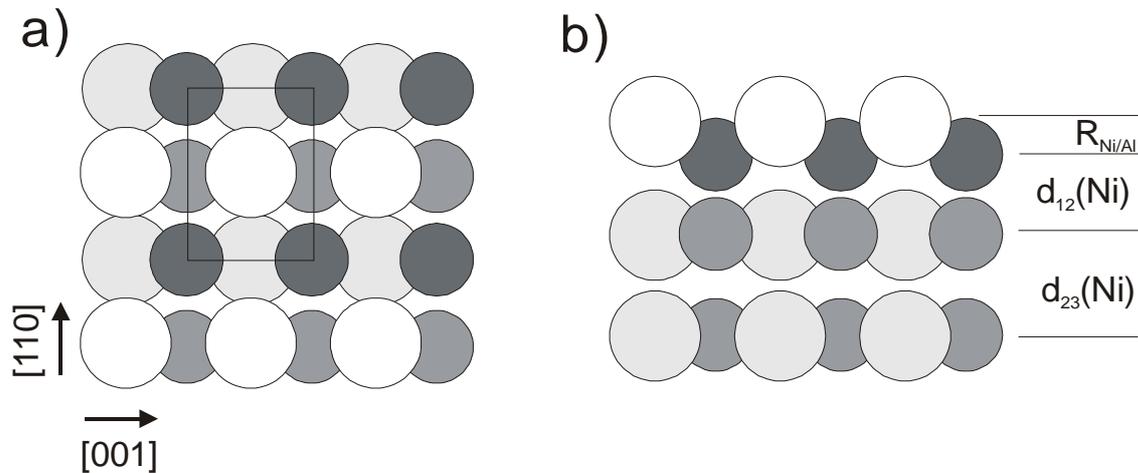


Abb. 6.4: a): Aufsicht auf die NiAl(110)-Oberfläche mit einer Elementarzelle der Dimension $2.89 \times 4.08 \text{ \AA}$. Zwei Kompositlagen (Ni: kleine dunkle, Al große helle Kugeln) sind abgebildet. b): Seitenansicht entlang [110] mit Angabe der Lagenabstände (d_{xy}) und der *rippling*-Amplitude $R_{\text{Ni/Al}}$, die hier stark übertrieben wiedergegeben ist.

3680 eV (11 symm. unabh. Strahlen, Anpassung des Streupotentials, $R_2 = 0.0132$) folgen etwas andere Zahlenwerte [Han96]: Die Nickellage ist mit $\Delta d_{12}(\text{Ni}) = -3.95\%$ weit weniger, die Aluminiumlage mit $\Delta d_{12}(\text{Al}) = +5.45\%$ stärker relaxiert. Die zweite Ni-Lage ist um -0.95% und die dritten Ni- und Al-Lagen beide um $+0.35\%$ gegenüber den Volumenlagenabstand von 2.041 \AA relaxiert. Für die reine Fläche beträgt das *Rippling* 0.19 \AA , für die mit $\frac{1}{2}$ ML (1 ML) H_2 bedeckte Fläche dagegen 0.15 (0.11) \AA .

Ähnliche Ergebnisse lieferte eine MEIS- (*medium energy ion scattering*) Studie von S.M. Yalisove et al. [Yal87] unter Verwendung von 100 keV-Protonen mit einer Monte-Carlo-Simulation der Streudaten. In der Analyse wurden zwei Atomlagen berücksichtigt: die Ni-Atome der obersten Lage sind dabei um $-6.0 \pm 0.5\%$ einwärts relaxiert ($\Delta d_{12}(\text{Ni}) = -7.0 \pm 2.0 \%$, $\Delta d_{23}(\text{Ni}) = +1.0 \pm 2.0 \%$) und die Al-Atome um $+4.0 \pm 0.5\%$ nach außen relaxiert ($\Delta d_{12}(\text{Al}) = +5.0 \pm 2.0\%$, $\Delta d_{23}(\text{Al}) = -1.0 \pm 2.0\%$). Zusätzlich wurde ein exponentieller Abfall der mittleren quadratischen Schwingungsamplituden der ersten Lage von 0.128 \AA , zur zweiten von 0.08 \AA auf den Volumenwert von 0.0505 \AA bestimmt, was auf eine vergleichsweise 'weiche' Oberflächenlage deutet. In einer weiteren Untersuchung mit niederenergetischen Ionen wurde übereinstimmend mit den LEED-Ergebnissen die Vertikalverschiebung der obersten Al-Lage gegen die Ni-Lage zu $0.21 \pm 0.05 \text{ \AA}$ bestimmt [Mul88]. Auch *ab initio* Dichtefunktionalrechnungen unter Verwendung der lokalen Dichtenäherung (LDA) kommen auf ähnliche Werte: Ni relaxiert um etwa -7% des Lagenabstandes einwärts, Al um $+4.5 \%$ nach außen [Han95]. Das *Rippling* verschwindet allerdings bei Adsorption einer Monolage Wasserstoff vollständig.

NiAl(001)

Während es für die (110)-Fläche von NiAl nur eine Terminierungslage mit gleichen Anteilen beider Atomsorten gibt, ist bei den (001) und (111)-Orientierungen aufgrund der sequentiellen Abfolge von Ni- und Al-Lagen prinzipiell auch eine Mischung zweier verschiedener Terminierungen möglich.

Die NiAl(001)-Fläche kann entweder mit einer reinen Ni- oder einer reinen Al-Lage terminiert werden, die jeweils quadratische Netze der Dimension 2.887 \AA mit einem vertikalen Lagenabstand von 1.444 \AA bilden. In den Experimenten ist eine deutliche Abhängigkeit der Oberflächenzusammensetzung von den Präparationsbedingungen (Intensität des Ionenbeschusses und vor allem der Temperatur) zu erkennen.

Bei niedrigen Temperaturen von 500 K tritt als stabile $p(1 \times 1)$ -Oberfläche die Al-Terminierung auf, für die in einer SPA-LEED und NICISS-Untersuchung durch R.P. Blum et al. eine Kontraktion um 5% des Lagenabstandes gefunden wurde [Blu96]. Im Temperaturbereich zwischen 750 und 1300 K tritt eine $c(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion auf mit einem Rauigkeitsübergang ab 800 K, wobei ab 1000 K die Fläche wieder glatter wird. Die $c(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion wurde als sogenannte *'missing row relaxation'* gedeutet: Al bildet die Terminierungslage, bei der jede dritte Atomreihe entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtung fehlt, zeigt dabei eine Einwärtsrelaxation von 5%, gleichzeitig verkürzt sich auch der laterale Abstand der obersten Al-Atome um 5% verglichen mit dem Volumen [Blu96].

Tempern bei mehr als 1000 K erzeugt dagegen wieder eine $p(1 \times 1)$ -Oberfläche mit einem Al-Gehalt von etwa 0.77, wobei Ni statistisch verteilt auftritt. Die zweite Lage besteht vollständig aus Ni [Mul88, Roo96]. Das von W.D. Roos et al. durchgeführte Ionenstreuexperiment eines bei 1000 K getemperten Kristalls ergab erhebliche Relaxationen des Abstandes der ersten zur zweiten Atomlage von $\Delta d_{12} = -25 \%$ und der zweiten zur vierten Lage (beide Ni) von $\Delta d_{24} = -15\%$ [Roo96].

Die Hochtemperaturpräparation bei 1400 K führte dagegen bei [Blu96] zu einer unrelaxierten vollständigen Ni-Terminierung. In einem Röntgenbeugungsexperiment unter streifendem Einfall bestätigten A. Stierle et al. die Existenz einer obersten Ni-Lage, die, um -4 % einwärts relaxiert, eine Defektkonzentration von 35% aufwies [Sti00b]. Die NiAl(001)-Probe wurde dabei wie in [Blu96] durch kurzes Tempern auf 1425 K und schnelles Abkühlen behandelt.

NiAl(111)

Im Volumen setzt sich der NiAl-Kristall entlang der $\langle 111 \rangle$ -Richtung abwechselnd aus Al- und Ni-Ebenen im Abstand von 0.833 \AA zusammen mit hexagonaler Anordnung der Atome. In der Arbeit von Niehus et al. wurde eine NiAl(111)-Oberfläche mit STM und Ionenstreuung untersucht [Nie90]: Die durch Tempern auf 1300 K präparierte sauerstoffkontaminierte Oberfläche besteht aus Ni-Terrassen, getrennt durch Doppelstufen von 1.7 \AA , die teilweise von dreieckigen Al-Inseln der Höhe 0.8 \AA bedeckt werden. Ionenstreuexperimente wiesen auf eine gemischte Ni/Al-Terminierungslage und eine zweite Lage aus Al. Die auf 1400 K getemperte sauerstofffreie Oberfläche enthielt ausschließlich Ni, ähnlich wie die stark getemperte NiAl(001)-

Fläche bei [Blu96]. Im Gegensatz dazu zeigte die von S.H. Overbury et al. bei 1075 K getemperte Probe eine fast stöchiometrische Zusammensetzung der ersten Lage mit nur leicht erhöhtem Ni-Anteil von 0.54, ohne Veränderung bei kurzzeitigem Heizen auf 1400 K [Ove90]. Mit diesem Ergebnis übereinstimmend konnte J.R. Noonan et al. in einer LEED/IV-Analyse die Koexistenz von Al- und Ni-terminierten Domänen mit gleichen Anteilen auf der $p(1\times 1)$ -Fläche belegen [Noo88]. Dabei traten starke Relaxationen von -50% für den ersten Lagenabstand bei der Ni-Terminierung (Al: -5%) und +15% für den zweiten (Al: +5%).

Die unterschiedlichen Ergebnisse bei den einzelnen Arbeiten lassen sich wohl zu einem wesentlichen Teil auf die verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten zurückführen, da auch eine auf hohe Temperaturen geheizte, schnell abgeschreckte Probe im LEED-Bild gut geordnete Oberflächen aufweist, allerdings mit verändertem Ni/Al-Anteil [Blu96]. Durch die begrenzte Segregationsgeschwindigkeit lässt sich in diesen Fällen eine Hochtemperaturkonfiguration einfrieren. Dagegen sieht H. Niehus den wesentlichen Grund für die unterschiedliche Oberflächenzusammensetzung in der Anwesenheit von Oberflächensauerstoff, der selbst bei geringsten Kontaminationen bereits die Al-Oberflächensegregation und Bildung von Al-Inseln antreibt [Nie02]. Generell scheint für die NiAl-Oberflächen eine Aluminiumterminierung bevorzugt zu sein, die eine geringere Oberflächenenergie aufweist und mit deutlich geringeren Relaxationen verbunden ist, während für Ni-terminierte Oberflächen das Gegenteil zutrifft. Bei Oberflächen mit gemischten terminierenden Ni/Al-Lagen wie im Fall von NiAl(110) fand sich experimentell immer eine stärkere Auswärtsrelaxation von Al.

6.3 Die Oxidation von Nickelaluminium-Oberflächen

Das wissenschaftliche Interesse an der Sauerstoffadsorption auf Nickelaluminium-Oberflächen wird durch zwei wesentliche Anwendungsbereiche motiviert: wegen der großen technischen Bedeutung, die NiAl als Struktur- und Beschichtungsmaterial in der Luft- und Raumfahrtindustrie wegen des hohen Schmelzpunktes von 1638 °C besitzt, wurde schon früh die thermische Oxidation untersucht, da die Ablation der Oxidfilme und die Oxidation entlang von Korngrenzen die Lebensdauer derartiger Bauteile begrenzte. Der andere Bereich umfaßt die Untersuchung elementarer Prozesse der heterogenen Katalyse von Edelmetallen auf einem Oxid-Support (Trägermaterial), für das in industriellen Anwendungen meist Al_2O_3 verwendet wird. Die Wechselwirkung zwischen Support und Metallkatalysator bestimmt in entscheidendem Maße dessen Adsorptionseigenschaften und damit die chemische Aktivität. (eine Übersicht über die Adsorption von Molekülen auf reinen und mit Edelmetallen bedampften dünnen Al_2O_3 -Filmen ist bei [Fra00a, Bäu99, Win94] zu finden). Neben der aufwendigen Präparation stöchiometrischer Oxidoberflächen stellt die Oxidation von NiAl-Oberflächen eine prinzipiell einfache Methode dar, dünne Aluminiumoxidschichten herzustellen, die besonders gut mit spektroskopischen Methoden untersucht werden können, da keine Aufladungsprobleme entstehen und die sich auch effizient kühlen lassen.

Über den exakten Aufbau des Dünnschichtoxids auf atomarem Niveau ist dagegen wenig bekannt, der wichtige Eigenschaften wie Adhäsion, Adatom-Diffusion und Inselbildung beeinflußt. Die verschiedenen bisher durchgeführten Studien zur Struktur des Oxids auf Nickelaluminium laufen zumeist auf vereinfachte Modellvorschläge in Analogie zu bekannten Volumenphasen hinaus. Die folgenden Kapitel, nach einer kurzen Übersicht über die Volumen-Aluminiumoxide, geben die Resultate der in Tab 6.1 auf S. 109 aufgeführten Arbeiten wieder (Übersichtsartikel siehe z.B. [Fra00b]).

6.3.1 Die verschiedenen Aluminiumoxidphasen

Aluminiumoxid existiert in einer verwirrenden Vielfalt von Modifikationen, die aber meist auf einem dichtgepackten Sauerstoffuntergitter aufbauen. In die freien Oktaeder- bzw. Tetraederlücken werden Al^{3+} -Ionen eingebaut und verzerren damit das ideale hcp- bzw. fcc-Sauerstoffgitter. Die beiden technisch bedeutendsten Phasen sind das hexagonale $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und das kubische $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Die thermodynamisch stabilste Phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit einem Schmelzpunkt von 2325 K kristallisiert in der rhomboedrischen Korundstruktur, die gewöhnlich in hexagonaler Aufstellung angegeben wird (Raumgruppe $R\bar{3}c$). Die Gitterkonstanten einer aus sechs Al_2O_3 -Einheiten bestehenden Elementarzelle betragen dabei $a = b = 4.757 \text{ \AA}$ und $c = 12.988 \text{ \AA}$. In dem leicht gestörten hcp-Sauerstoffgitter besetzen die Al^{3+} -Ionen 2/3 der Oktaederplätze, wo sie jeweils von sechs O-Liganden umgeben sind [Mül96]. Senkrecht zur [0001]-Richtung ist der Kristall aus hexagonalen Sauerstoff-

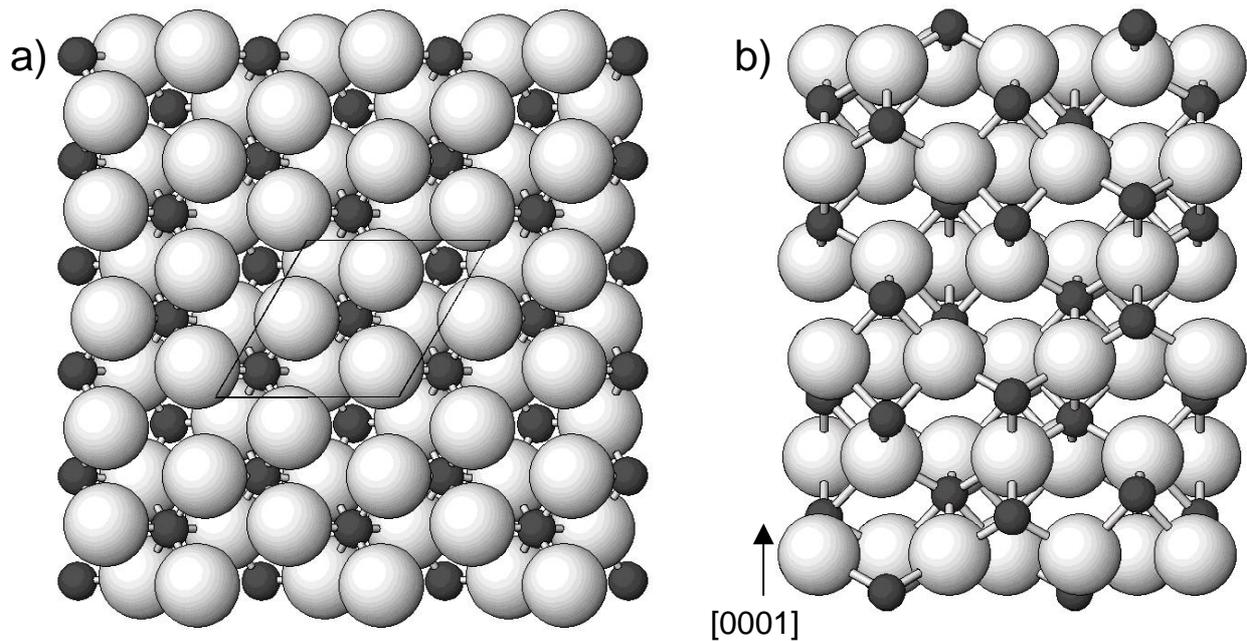


Abb. 6.5: **a)** (0001)-Oberfläche von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: durch die Besetzung von 2/3 der Oktaederlücken mit Al (dunkel) sind die Sauerstoffatome (hell) der hexagonal dichten Lage trimer-artig verzerrt (siehe Mitte der angegebenen Elementarzelle mit der Gitterkonstante von 4.76 Å). **b)** Seitenansicht auf die $(1\bar{2}10)$ -Fläche: sechs Sauerstofflagen bilden eine vollständige Gitterperiode von 12.99 Å entlang der [0001]-Richtung, dazwischen jeweils zwei Al-Lagen.

ebenen in der Stapelfolge ABABAB aufgebaut, die durch laterale Verzerrung, wie in Abb. 6.5 erkennbar, Trimere bilden. Dabei liegt der O-O-Bindungsabstand zwischen 2.6 und 2.8 Å. In der Zeichnung verlaufen die dreizähligen Drehachsen durch die Al-Atome, die der Flächensymmetrie $p3$ entsprechen. Sechs Sauerstofflagen bilden eine vollständige Elementarzelle in der [0001]-Richtung, dazwischen befinden sich zwei Lagen (bzw. eine Doppellage) aus Al^{3+} -Ionen, die 1/3 der Oktaederplätze unbesetzt lassen. Jedes Al-Atom besitzt drei nächstbenachbarte Sauerstoffatome im Abstand von 1.855 Å und drei weitere im Abstand von 1.968 Å. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ wird in mehreren Arbeiten als die Hochtemperaturphase dünner Aluminiumoxidfilme auf Metallsubstraten diskutiert [Jae91, Gas94]. Diese Orientierung ist zudem als ideales Substrat für das Wachstum dünner Metall-, Halbleiter- und Hochtemperatur-Supraleiterfilme von Bedeutung³T.

Das metastabile $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist der wichtigste Vertreter der zweiten großen Gruppe von Aluminiumoxiden mit kubisch dichtgepackten O-Untergittern in der Stapelfolge ABCABC.. Der Kristall besitzt die Struktur eines inversen Defekt-Spinells mit einer Gitterkonstante von 7.911 Å [Hel75] (isostrukturell zu Maghemit, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, siehe Kap. 5.1.5). Von dem 2/3-Anteil der Al^{3+} -Kationen, die in einem gewöhnlichen Spinell

³ Die im Rahmen der Dünnschichtthematik wichtige $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Orientierung zeigt nach der UHV-Präparation eine $p(1\times 1)$ -Oberfläche, terminiert durch eine halbe Aluminium-Doppellage mit einem um 51% reduzierten Abstand zur darunterliegenden O-Lage (Kap. 4.3, S. 46). Heizt man die Probe auf höhere Temperaturen, so werden nacheinander verschiedene Rekonstruktionen durchlaufen.

Oktaederlücken besetzen, fehlt hier 1/5 und bildet statistisch verteilte Fehlstellen. Die chemische Formel läßt sich also unter Verwendung des Fehlstellen-Symbols \square umschreiben in $\text{Al}^{3+}_{\text{Tetr}}[\text{Al}^{3+}_{5/3}\square_{1/3}]_{\text{Okt}}\text{O}_4$. Demgegenüber besetzt das restliche Drittel der Al^{3+} -Ionen wie im gewöhnlichen Spinelltyp 1/8 der vorhandenen Tetraederplätze. Für den bei der Oxidation von elementarem Aluminium entstehenden, protektiven Aluminiumdünnfilm wird oft die Phase γ - Al_2O_3 angegeben, z.B. für die in einer Gasentladung auf Al-Kathoden in Sauerstoffatmosphäre entstehende Oxide in [Hel75]. γ - Al_2O_3 besitzt eine Defekt-NaCl-Struktur (Wüstit-Typ, Kap. 5.1.2) mit der Gitterkonstanten von 3.95 Å und wird in der (111)-Orientierung in verschiedenen Arbeiten als Dünnfilmoxid auf NiAl(110) [Jae91] und NiAl(111) [Fra96] vorgeschlagen.

Die dritte Gruppe der Aluminiumoxide weist eine ABAC... Stapelfolge des Sauerstoffgitters auf, ist also weder hcp noch fcc dichtgepackt (Beispiel: hexagonales β - Al_2O_3). Aluminiumoxid tritt außerdem in einer Vielzahl von sogenannten Übergangsphasen ('*transition phases*') auf, die aus der thermischen Zersetzung und Dehydrierung der großtechnischen Ausgangsprodukte Aluminiumhydroxid $\text{Al}(\text{OH})_3$ und Aluminiumoxyhydroxid $\text{AlO}(\text{OH})$ entstehen. Eine der vollständigsten Darstellung der zahlreichen

Tab. 6.2: Wichtige Aluminiumhydroxid- und -oxyhydroxidminerale, aus denen durch thermische Zersetzung weitere Übergangsphasen entstehen, die zwei Gruppen aus den beiden Hauptvertretern α - und γ - Al_2O_3 zuzuordnen sind.

	hcp	ccp
$\text{Al}(\text{OH})_3$	α Bayerit	γ Gibbsite, Hydrargillit
$\text{AlO}(\text{OH})$	α Diaspor	γ Boehmit
Al_2O_3	α Korund	γ γ - Al_2O_3

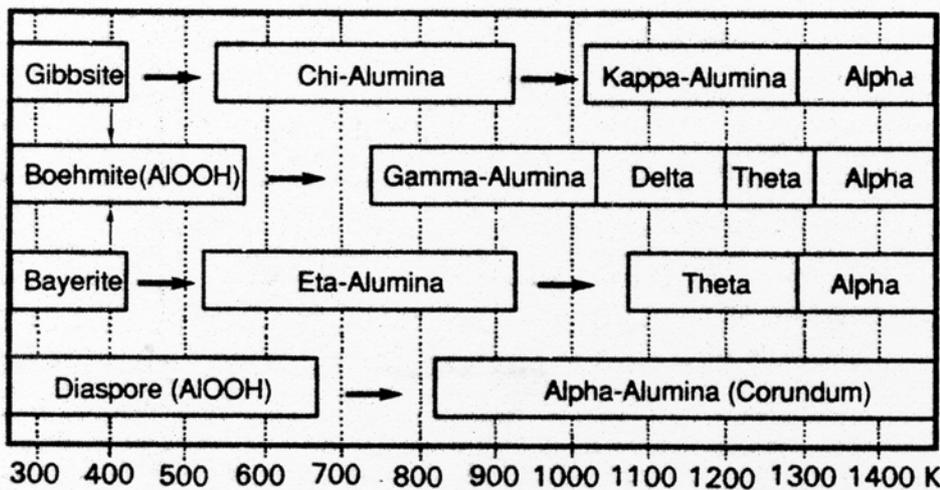


Abb. 6.6: Umwandlungsdiagramm für die Übergangsoxide von Aluminium nach Zhou et al. [Zho91]. Die Dehydrierung ist bei ca. 700 K abgeschlossen, die danach sich bildenden stabilen Phasen sind κ -, θ - und α - Al_2O_3 .

Phasen findet sich in [Hel75]. Tabelle 6.2 enthält eine Auflistung der Ausgangsmine-
rale, die entweder im hexagonalen (α -) oder kubischen System (γ -) kristallisieren.

Die Übergangphasen sind bei Raumtemperatur stabil. Die irreversiblen Phasenum-
wandlungen sind pseudomorph, d.h. es existiert ein festes Verhältnis zwischen den
Strukturachsen der alten und neuen Struktur. Diaspor etwa dehydriert beim Heizen
auf 700-800 K in Luft direkt in α - Al_2O_3 , während Böhmit (γ - AlOOH) und die beiden
 $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Varianten erst eine Reihe von Phasen durchlaufen (siehe Abb. 6.6), bis sie
bei ca. 1300 K in das stabile α - Al_2O_3 übergehen. Die Umwandlung von θ - in α - Al_2O_3
ist sogar mit einer Transformation des kubischen in das hexagonale Sauerstoffgitter
verbunden. γ - Al_2O_3 und damit verwandte Phasen beruhen auf einem fcc-Sauerstoff-
Untergitter mit einem teilweise sehr geringen Ordnungsgrad der Kationen auf den
Lückenplätzen. Ein mehr oder weniger stark variierender Anteil an Tetraederlücken
der Spinellstruktur ist hier abhängig von der thermischen Vorgeschichte besetzt. Die
 δ -Phase ist eine Überstruktur der γ -Spinellphase durch geordnete Fehlstellen auf
den Oktaederplätzen [Wel84]. Die stabilere monokline θ -Phase entsteht durch eine
Neuverteilung der Zwischengitterbesetzung in dem zugrundeliegenden fcc-O-Gitter
und wurde als Struktur des Oxidfilms auf $\text{NiAl}(001)$ gefunden [Blu98a, Blu98b].

6.3.2 Allgemeine Oxidationsprinzipien bei Metalloberflächen

Für reproduzierbare Oxidationsexperimente muß eine definierte Menge an Sauer-
stoff auf der Metalloberflächen adsorbiert werden. Oft erfolgt dies durch Einlassen
von Sauerstoff in die UHV-Präparationskammer bei geringen Partialdrücken von
etwa 1×10^{-8} - 1×10^{-6} mbar und raschem Abpumpen nach einer festgelegten Zeit. Die
Gasbelegung der Oberfläche wird mit der Einheit Langmuir gemessen, die definiert
ist als die bei einem Druck von 10^{-6} Torr und einem Haftkoeffizienten von 1 während
einer Sekunde adsorbierte Gasmenge:

$$1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr} \times \text{s} = 1.333 \times 10^{-6} \text{ mbar} \times \text{s} \quad (6.1)$$

Die Oxidation von Metalloberflächen kann prinzipiell als ein aus mehreren Einzel-
schritten bestehender Prozeß betrachtet werden [Kan97]: Zuerst physisorbiert ein
Sauerstoffmolekül aus der Gasphase als $\text{O}_{2,\text{ads}}$ und kann nach Überwindung einer
(meist geringen) Aktivierungsbarriere in den chemisorbierten Zustand O_{ads} dissozi-
ieren. Nach dem möglichen Einbau in das Substratgitter bei weiterem Sauerstoff-
angebot kann das System aus chemisorbierten und inkorporiertem Sauerstoff (O_{inc})
bereits als Oxidfilm bezeichnet werden, der sich durch charakteristische Linien in
EELS- und XPS-Spektren auszeichnet. Bei geringen Aktivierungsenergien kann
parallel zur Chemisorption bereits die Inkorporation von Sauerstoff erfolgen, die aber
im Fall einer stabilen Chemisorptionslage kinetisch gehemmt ist und erst nach der
vollständigen Belegung der Oberfläche erfolgt. Für die Oxidation von $\text{Al}(111)$ zeigen
STM-Untersuchungen, daß Sauerstoff bei Raumtemperatur an der Oberfläche disso-

ziativ adsorbiert und praktisch immobil ist [Bru92], gleichzeitig geht aus EELS- und AES-Messungen die Existenz von adsorbierten und inkorporiertem Sauerstoff selbst bei niedrigsten Dosen hervor [Che86b]. Ab einer kritischen Dosis bzw. nach Heizen auf 500 K beginnt dann die Al_2O_3 -Bildung, erkennbar am Auftauchen neuer Linien im Spektrum.

Bei fortwährendem Sauerstoffangebot können Volumenoxidphasen durch Eindiffusion von Sauerstoff in das Gitter wachsen. Dazu müssen Elektronen aus dem Leitungsband des Metalls zu den adsorbierten Sauerstoffatomen an der Oberfläche durch den Oxidfilm tunneln bzw. über dessen Leitungsband fließen. Die dabei nötige Balance zwischen Sauerstoffionen- und Elektronenstrom begrenzt die Reaktionskinetik und damit das Wachstum bei den untersuchten Filmen auf Nickelaluminiumoberflächen ab einer bestimmten Schichtdicke sehr stark.

Aufgrund der unterschiedlichen Oxidationspotentiale der Konstituenten Ni und Al kann bei binären Systemen zusätzlich die Oberflächensegregation einer Komponente auftreten.

6.3.3 Oxidationsverhalten von Nickelaluminium

Generell ist die Oxidation von Nickelaluminium sehr stark von den kinetischen Faktoren Temperatur und Sauerstoffpartialdruck abhängig, die etwa die Oxidfilmsdicke und Struktur des Oxids beeinflussen. Daneben spielen bei gegebener Stöchiometrie der Nickelaluminium-Legierung sowohl die Orientierung der oxidierten Fläche mit den unterschiedlichen Ni/Al-Anteilen als auch strukturabhängige Wechselwirkungen zwischen Oxid und Legierungssubstrat eine bedeutende Rolle.

Bei der Oxidation unter atmosphärischem Sauerstoffdruck entstehen dickere Aluminiumoxidschichten, in der Metallurgie als 'Scales' bezeichnet. So fanden J.C. Yang et al. bei der Oxidation von NiAl(001) bei 1223 K an Luft einen ca. 1 μm dicken, mittels Elektronenbeugung (TEM) als $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ identifizierten Film. Das Substrat wies dabei im Interfacebereich (011)- und (001)-Facetten auf [Yan96]. Bei 1375 K an Luft oxidierte NiAl(111)-Oberflächen wandeln sich dagegen von $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ durch logarithmisches Wachstum in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ um, was mit der charakteristischen Photolumineszenz von Cr^{3+} -Tracer-Verunreinigungen gemessen werden konnte [Lip97].

Niedrige Partialdrücke unter UHV-typischen Präparationsbedingungen führen dagegen zur Ausbildung dünner Al_2O_3 -Filme, deren Struktur stark von der Oxidations- und Ausheiltemperatur abhängt. In diesem Fall ist Nickel während des Oxidationsprozesses vollkommen unbeteiligt, wie verschiedene XPS- und HREELS-Studien der Oxidation von NiAl(110) [Jae91, Mül90a], NiAl(111) [Fra87, Fra96], $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ und $\text{Ni}_3\text{Al}(001)$ [Bar92, Ven88] und AES-Untersuchungen bei NiAl(110)- [Ise89] und NiAl(001)-Oberflächen [Gas94] zeigen.

Eine Energiebilanz zeigt den Grund für die ausschließliche Oxidation von Aluminium: Die Bildungsenthalpie von Al_2O_3 ($\Delta H_f = -1675.7 \text{ kJ mol}^{-1}$) ist um den Faktor sieben größer als diejenige von NiO ($\Delta H_f = -240.8 \text{ kJ mol}^{-1}$) [Wea74]. Gleichzeitig benötigt

die Zerlegung von NiAl in elementares Ni und Al nur $+61.8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Bildung des thermodynamisch stabileren Aluminiumoxids sollte daher grundsätzlich bevorzugt sein. Das bei der Entstehung des Aluminiumoxids überschüssige Ni kann bei höheren Temperaturen leicht durch Diffusion im NiAl-Volumen gelöst werden, d.h. Al-Plätze einnehmen.

Alle bisherigen Experimente bestätigen die Bildung eines stark fehlgeordneten oder amorphen Oxidfilms bei Oxidation bei Raumtemperatur und Sauerstoff-Partialdrücken von etwa 10^{-8} - 10^{-6} mbar (Niedertemperaturphase). Dies ist im LEED-Bild durch graduell schwächer werdende NiAl-Substratreflexe mit steigender Oxidationsdauer charakterisiert und wurde auch direkt mit dem STM als ungeordnete Oberfläche beobachtet [Ber94]. Trotz fehlender langreichweitiger Ordnung besitzt das amorphe Oxid Nahordnung in Form von dichtgepackten Sauerstoffclustern mit Al^{3+} in den Tetraederplätzen [Gas94]. Im Fall der Oxidation von NiAl(001) bei 300 K wurde mit Ionenrückstreuung die Segregation von Al in die oberste Lage gemessen [Blu98a]. Bereits bei Temperaturen zwischen 20 und 80 K tritt die mit der Sauerstoffdissoziation verbundene Oxidbildung auf, nur bei 20 K läßt sich physisorbierter Sauerstoff im HREELS-Spektrum explizit nachweisen [Gas94].

Bei allen NiAl-Oberflächen kommt es bei kleinen Sauerstoffdrücken kleiner als 10^{-5} mbar zu einer Selbstlimitierung des Oxidwachstums auf eine Stärke nur weniger Atomlagen, auch bei hohen Oxidationstemperaturen und beliebigem Sauerstoffangebot. Die Ergebnisse, die in der Vergangenheit bei Untersuchung der 2 bis 3 Sauerstofflagen umfassenden Oxidfilme einer Dicke von 5 - 8 Å erzielt wurden, ist im folgenden Überblick beschrieben.

6.3.4 Al_2O_3 / NiAl(110)

NiAl(110) ist eine der am besten untersuchten Orientierungen für die Oxidation von Nickelaluminium, da diese Fläche im Vakuum eine wohldefinierte stöchiometrische Zusammensetzung und nur eine einzige Terminierungslage aufweist. Der Oxidfilm ist ein häufig genutztes Modellsystem für katalytisch aktive Metallcluster.

Oxidationsverlauf:

In einer Studie wurde das Anfangsstadium der Oxidation von NiAl(110) von A.Y. Lozovoi et al. mit *ab initio*-Dichtefunktionalrechnungen (*plane wave pseudopotential method/ finite temperature*) untersucht [Loz00]. Bei der Bedeckung einer dritten Monolage adsorbiert demnach Sauerstoff bevorzugt dissoziiert auf einem Muldenplatz in Kontakt mit zwei Al- und einem Ni-Atom. Bei einer Monolage Sauerstoff bildet sich durch Austausch von Al- und Ni-Atomen (Bildung von Al-Antisites) und der Adsorption von Ni-Fehlstellen aus dem Volumen eine reine obere Al-Lage, die energetisch deutlich bevorzugt ist. Diese hat einen hexagonal verzerrten Aufbau, ist von der darüberliegenden äußersten Sauerstofflage 0.63 Å entfernt und kann als Vorläufer des Aluminiumoxidfilms verstanden werden. Damit wird deutlich, daß die

Reaktionskinetik auch von der Zusammensetzung der Legierung abhängt, da bei Al- oder Ni-Überschuss im Kristall unterschiedliche Defekte auftreten. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Kristall mit leichtem Al-Überschuß verwendet (Kap. 6.4.1.4, S. 151), also sollten hier Ni-Fehlstellen vorhanden sein.

H. Isern et al. untersuchten in schrittweisen Oxidationszyklen ($p(\text{O}_2) = 5 \times 10^{-8}$ mbar) die Oberflächenzusammensetzung eines NiAl(110)-Kristalls bei Raumtemperatur [Ise89]. Eine hohe konstante Adsorptionsrate (linearer Anstieg des O-KVV-Auger-Signals) bis zu einer Sauerstoffbelegung von 15 L wird mit der Chemisorption einer Monolage erklärt, während eine folgende geringere Rate bis 90 L auf die Ausbildung einer dickeren Oxidschicht deutet. Ab etwa 300 L adsorbierten Sauerstoffs geht das Auger-O-KVV-Signal in Sättigung. Dieses Verhalten gleicht dem der Sauerstoffadsorption auf Al(110), bei der die Chemisorption bei etwa 36 L beendet ist und ab etwa 120 L eine Sättigung auftritt [Mic80]. Die Ni-Positionen werden als die Dissoziation des adsorbierten Sauerstoffs katalysierende Zentren vorgeschlagen, da keine Oxidation des Nickels zu beobachten ist. Ähnlich ergibt sich auch bei der schrittweisen Oxidation von NiAl(111) ein erhöhter Haftkoeffizient bis zur Dosis von 100 L und eine Sättigung bei 300 – 700 L [Fra96].

Während der Raumtemperaturoxidation nimmt die Intensität der Substratreflexe im LEED-Bild kontinuierlich ab, um bei der Sättigungsdosis (1200 L in [Jae91]) zu verschwinden. Die Dicke der als amorph angenommenen Oxidphase wird unter Berücksichtigung der inelastischen mittleren freien Weglänge der Auger-Elektronen des 1390 eV-Al KVV-Peaks als 5 Å [Ise89], unter Berücksichtigung der Eindringtiefe der LEED-Elektronen als 5-7 Å [Jae91, Lib94] abgeschätzt. Das entspricht etwa einer Dicke von zwei Schichten Sauerstoff und Aluminium in der Al_2O_3 -Volumenstruktur.

Grundlegende Untersuchungen zur strukturellen Charakterisierung des Oxidfilms wurden von R.M. Jaeger et al. [Jae91] und später J. Libuda et al. [Lib94] mittels SPA-LEED, HREELS und STM durchgeführt. Bei der bei Raumtemperatur mit einer Dosis von 1200 L belegten Oberfläche bewirkt das Tempern auf 600 K ein Wiederauftreten der NiAl-Spots zusammen mit einem diffusen Ring [Jae91]. Bei weiterem Erhöhen der Temperatur auf 1000 K zerfällt der Ring in sechs Fragmente, die bei 1300 K eine scharfe Unterstruktur ausbilden. Das Auftreten der Ringstruktur wird dabei mit der Existenz langreichweitig geordneter, aber willkürlich auf dem Substrat orientierter Adsorbat-Domänen begründet, die wegen der sechsfachen Aufspaltung eine quasihexagonale Symmetrie besitzen sollten. Aus dem mittleren Ringradius von 2.36 \AA^{-1} folgt für die postulierte quasihexagonale Oxidschicht eine Gitterkonstante von 3.07 \AA . Wiederholte Raumtemperatur-Adsorption von 1200 L O_2 und Tempern auf 1200 K führt schließlich zu einem geordneten scharfen Beugungsbild (siehe Abb. 6.8), das auch durch Adsorption derselben Dosis bei einer Temperatur von 550 - 625 K und anschließendem Tempern auf 1150 – 1200 K auftrat [Lib94]. Die Überstruktur, die J. Libuda und Mitarbeiter sehr genau mit SPA-LEED vermessen konnten, besitzt eine sehr große, fast rechteckige Elementarzelle mit der Dimension $a = 10.55 \text{ \AA}$,

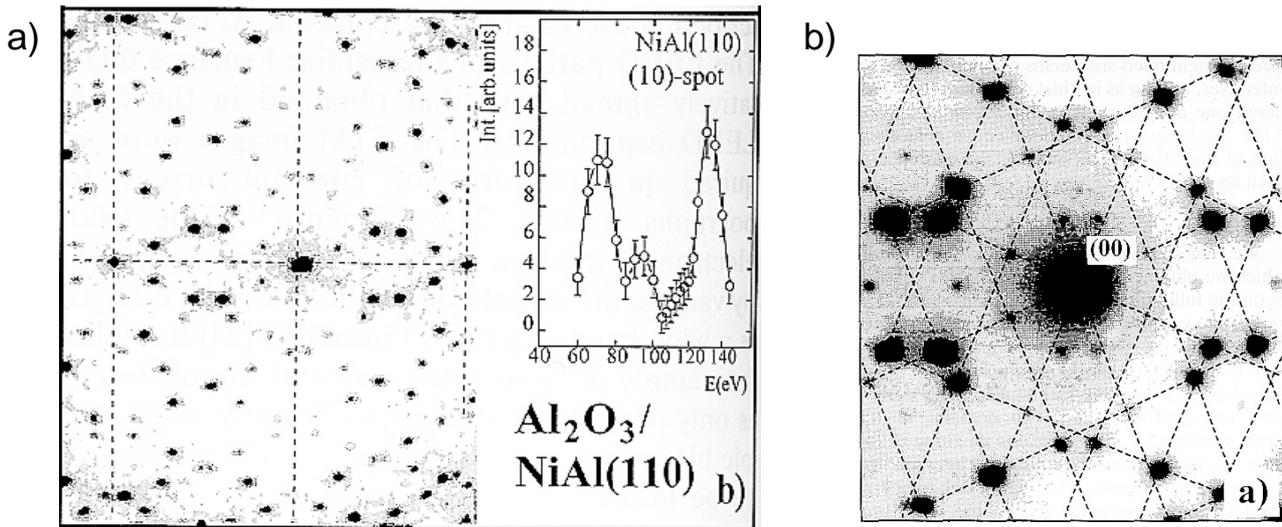


Abb. 6.7: SPA-LEED-Aufnahmen der Aluminiumoxidstruktur auf NiAl(110). Teilbild **a)** (110 eV) umfaßt vier reziproke Substratzellen (gestrichelt). Die Überstruktur ist kommensurabel zur [1-10]-Richtung (Waagrechte). Das I/V-Spektrum des (10)-Reflexes besitzt die selben Peakpositionen wie die reine Fläche, was auf ein unverändertes Substrat schließen läßt. Teilbild **b)** zeigt eine Vergrößerung um den (00)-Reflex mit schwachen, durch Mehrfachbeugung erklärten Reflexen (die fast rechtwinklige Oxidzelle ist gestrichelt dargestellt), aus [Lib94].

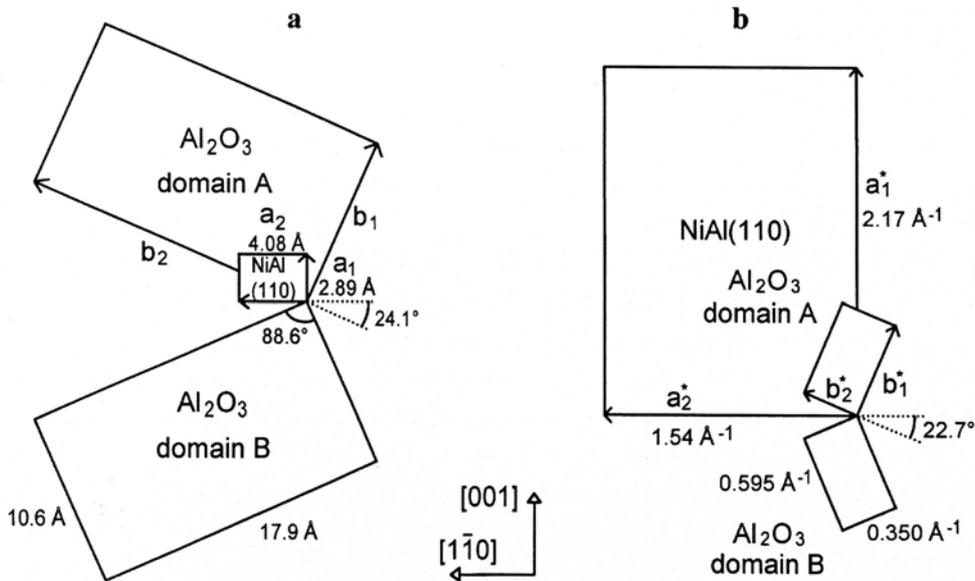


Abb. 6.8: Geometrische Anordnung der Oxid- und Substrat-NiAl(110)-Zellen im Realraum **a)** und im reziproken Raum **b)**, entnommen aus [Fra00b, fig. 29]

$b = 17.88 \text{ \AA}$ und einem Zwischenwinkel von 88.7° , 24.1° gegen die $[1\bar{1}0]$ -Substratrichtung gedreht (Abb. 6.8). Die Oxidzelle umfaßt damit etwa die 16-fache Fläche der NiAl(110)-Substratzelle und ist uniaxial kommensurabel zum Substrat entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Entsprechend der $2mm$ -Symmetrie der NiAl(110)-Fläche existieren zwei spiegelsymmetrische Domänen A und B mit den Spiegellinien entlang

$[1\bar{1}0]$ bzw. $[001]$. In der Matrix-Darstellung werden die Überstrukturvektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 durch die Substratvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 als

$$\begin{pmatrix} \vec{b}_1 \\ \vec{b}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3.37 & -1 \\ 2.53 & 4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix}, \text{ Domäne A} \quad \begin{pmatrix} \vec{b}_1 \\ \vec{b}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -3.37 & -1 \\ -2.53 & 4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix}, \text{ Domäne B} \quad (6.2)$$

beschrieben (Bezeichnungen wie in Abb. 6.8).

Die Substratreflexe sind stark abgeschwächt im Beugungsbild des Oxids vorhanden, auch diejenigen, die nicht mit den Überstrukturreflexen zusammenfallen. Die wegen der inkommensurablen Substrat- und Überstrukturgitter zu erwartenden Doppelbeugungsreflexe sind mit einem konventionellen LEED-System erkennbar [Jae91], konnten aber mit einem empfindlicheren SPA-LEED-System sehr schwach nachgewiesen werden [Lib94]. In Abb. 6.7 b) sind die Mehrfachbeugungsreflexe der Überstruktur (Zelle gestrichelt gezeichnet) in der Nähe des NiAl(0 0)-Reflexes zu erkennen. Wegen ihrer relativ geringen Intensität wird auf eine zum Oxid kommensurable einlagige (Al-) Zwischenschicht geschlossen. Darauf deutet auch die starke Reduktion der Substratreflexintensitäten bei den gemessenen LEED-I/V-Spektren, die daneben keine Verschiebung der Peakpositionen gegenüber denen der reinen Fläche zeigen. Dies deutet auf eine darunterliegende unveränderte NiAl(110)-Substratstruktur.

Eine Analyse der LEED-Überstrukturreflexprofile ergab eine Verbreiterung bzw. Aufspaltung in der NiAl $[1\bar{1}0]$ -Richtung und eine Oszillation der Reflexbreite mit der Periode der Substratzelle [Lib94]. Dagegen trat keine Abhängigkeit vom Streuvektor parallel zur $[001]$ -Richtung und dem senkrechten Impulsübertrag auf. Dies deutet auf die Existenz von Antiphasen-Domänengrenzen (diese wurden auch mit dem STM beobachtet). Eine quantitative Analyse ergab lateral um $3.6 \pm 0.3 \text{ \AA}$ entlang $[1\bar{1}0]$ verschobene Domänen mit mittleren Domänenbreiten von $120 \pm 20 \text{ \AA}$ entlang derselben Richtung bzw. von mehr als 200 - 300 \AA senkrecht dazu.

In mehreren TEM-Untersuchungen an keilförmig bis auf ca. 10 \AA ausgedünnten NiAl(110)-Kristallen, im UHV nach dem obengenannten Schema oxidiert, wurde der dünne Oxidfilm als $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)$ identifiziert. Aus den durch Mehrfachbeugung an Substrat und Film hervorgerufenen Moiré-Streifen ließen sich Gitterkonstanten bestimmen, die maximal um 1% vom Literaturwert von 7.91 \AA für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ abweichen [Kli97].

Die Al_2O_3 -Dünnschichten auf NiAl(110) besitzen eine Bandlücke von 6.7 eV (im Volumen: 8 eV) mit einem 2 eV unterhalb der Leitungsbandkante lokalisiertem Fermi-Niveau, wie spektroskopische Messungen ergeben haben [And99]. Sehr ähnliche Werte findet man für $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ mit einer Bandlücke von 7 eV und einem 2.6 eV unter der Leitungsbandkante liegenden Fermi-Niveau [Kan97]. Eine positive Bias-Spannung von mindestens 2-2.5 V sollte also das Tunneln aus besetzten Zuständen ermöglichen. In den STM-Bildern des Oxidfilms erkennt man dabei parallel verlaufende Doppellinien im Abstand von 9 \AA (entsprechend der halben Überstrukturperiodizität), 21° gegenüber der $[1\bar{1}0]$ -Richtung gedreht [Hee00, Lib94, Ber94].

Abb. 6.9: STM-Bild des Al_2O_3 -Films auf $\text{NiAl}(110)$ mit einer Domänen-grenze B-A. Es sind auch jeweils Antiphasendomänengrenzen (B-B und A-A) als helle Streifen erkennbar ($775 \times 400 \text{ \AA}$, [Hee00]).

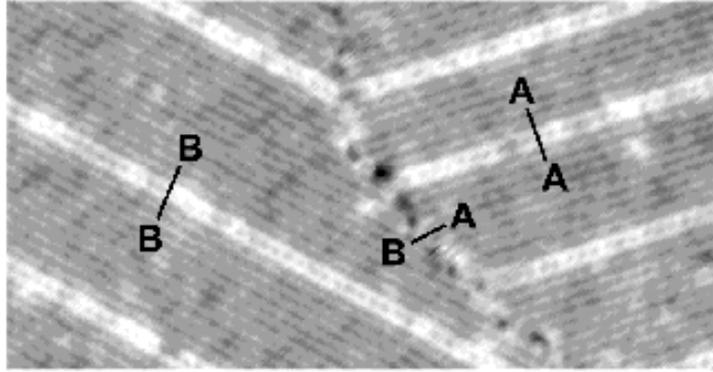
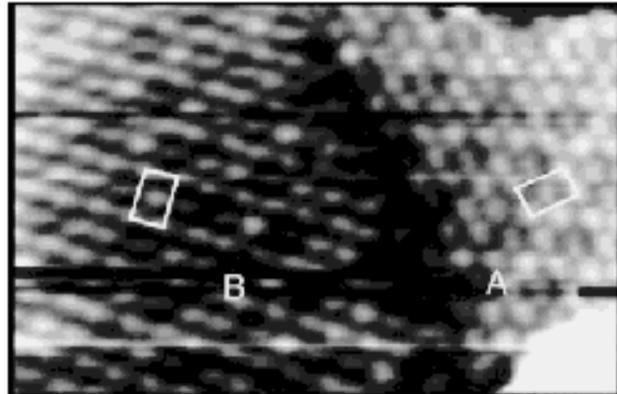


Abb. 6.10: STM-Bild des Oxidfilms bei geringerer Tunnelspannung. Man erkennt eine quasihexagonale Anordnung von Spots in den zwei Oxiddomänen, die durch eine 2 \AA -Stufe getrennt sind. Die Oxidzellen sind weiß hervorgehoben ($210 \times 130 \text{ \AA}$, $U_{\text{bias}} = -2 \text{ V}$, $I = 0.5 \text{ nA}$, [Lib94]).



Es treten zwei Sorten von Domänengrenzen auf: Abb. 6.9 zeigt ein Tunnelbild mit einer Grenze zwischen zwei wegen der Symmetrie des Substrats auftretenden Domänen A und B (in [Lib94] wird es eine Präferenz für den Domärentyp A registriert mit einer mittleren Größe von $120 \pm 60 \text{ \AA}$ zu $520 \pm 290 \text{ \AA}$, elongiert in die $[001]$ -Richtung). Auf dem insgesamt flachen Oxidfilm werden ausschließlich Stufenhöhen von 2 \AA registriert, die auf das darunterliegende Substrat zurückzuführen sind (rechter Teil von Abb. 6.10). Alle Tunnelbilder bei höheren Bias-Spannungen zeigen eine Vielzahl von Antiphase-Domänengrenzen (helle Linien in Abb. 6.9) im Abstand von $100 - 200 \text{ \AA}$ [Fra00], die auf den Abbau der starken Verspannung zwischen Oxidfilm und NiAl -Unterlage zurückgeführt werden [Høj01]. Diese lateralen Relaxationen verlaufen hauptsächlich entlang der dichtgepackten Richtungen des Oxids. Bei sehr niedrigen Tunnelspannungen, bei denen aufgrund der großen Bandlücke kein Tunnelbeitrag des Oxids zu erwarten ist, sind atomar aufgelöste Reihen mit der Periodizität der Substratzelle sichtbar⁴. Da deren Positionen aber in Relation zur Oxidzelle verschoben auftreten, wird bei [Lib94] die Existenz einer obersten kompri-

⁴ Neuere Untersuchungen zur Bias-Abhängigkeit der abgebildeten Stufenhöhe zeigen allerdings, daß die Interpretation von STM-Aufnahmen wegen der Überlagerung von Tunnelbeiträgen aus Substrat und Film mit Vorsicht zu betrachten ist [Høj01]. Es wurde unter anderem für $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}$ gezeigt, daß bei Variation der Probenspannung zwischen $+1.3$ bis $+4 \text{ V}$ die scheinbare Höhe einzelner Oxidinseln von Werten von 0 auf 3.5 \AA ansteigt. Bei Bias-Spannungen unterhalb von 1.3 V dominieren also die Anteile des Ni_xAl -Substrats.

mierten Aluminium-Interfacelage vorgeschlagen, die an das Oxid angepaßt und nicht mehr exakt rechtwinklig ist.

Bei Oxidation unterhalb der Sättigungsdosis wächst das Oxid in geschlossenen Domänen (2d-Wachstum), während andere Teile der Oberfläche unbedeckt bleiben [Ber94, Høj01].

Spektroskopische Untersuchungen ergaben für die durch Tempern auf 1300 K erzeugten Oxide (sowohl die schlechter geordnete Struktur mit dem Beugungsring als auch für die hochgeordnete) dasselbe EELS-Spektrum, was auf eine identische lokale Struktur beider durch Sättigungsoxidation entstandenen Oxidfilme deutet [Jae91]. Es existieren 3 Schwingungsmoden, die mit korrelierten Schwingungen zweier Sauerstoff- und Aluminiumlagen, nicht aber mit NiO-Schwingungen verträglich sind. Quantitativ sind diese besser mit der Volumenphase γ -Al₂O₃ als mit α -Al₂O₃ zu erklären. Auch aus dem Verlauf der UPS-Spektren lassen sich Anteile von Ni²⁺ oder elementarem Ni ausschließen. In einer weiteren HREELS-Arbeit interpretierten M. B. Lee et al. zwei dieser Moden als Streckschwingungen der oktaedrisch und der tetraedrisch koordinierten Al³⁺-Kationen gegen benachbarte O²⁻Anionen [Lee00]. Aus dem Intensitätsverhältnis beider Linien kann ein Besetzungsverhältnis der tetraedrischen zu den oktaedrischen Lückenplätze von 1 : 3.3 abgeschätzt werden. Der 5 Å dünne Aluminiumoxidfilm scheint auf anderen elastisch 'harten' Substraten eine ähnliche Struktur anzunehmen, wie vergleichbare Spektren für das System Al₂O₃/Ru(0001) vermuten lassen [Lee00]. Auch in den XPS-Spektren des geordneten Films lassen sich klar zwei verschiedene Al-Typen unterscheiden, entsprechend der unterschiedlichen Koordinationsgeometrie von Oktaeder- bzw. Tetraederplätzen [Jae91].

In einer jüngeren Arbeit wurde der Oxidationsverlauf *in situ* mithilfe der LEEM- (*low energy electron microscope*) Technik beobachtet [McC01]. In Dunkelfeld-Aufnahmen ließ sich unter Auswahl der (0 2)-Beugungsreflexe der Oxidüberstruktur gezielt das Wachstum der beiden Oxid-Domänen A und B bei verschiedenen Sauerstoffdosen und Temperaturen beobachten. Die bei 600 K mit 1650 L O₂ oxidierte Probe zeigte im LEEM-Bild keinerlei Ordnung. Bei einer Temperatur von 970 K bilden sich die ersten Oxiddomänen, deren Flächenanteil und Größe mit der Temperatur wächst. Es bleiben kleine oxidfreie Flecken auf der NiAl-Oberfläche bestehen, möglicherweise aufgrund einer Kompaktierung des kristallinen Films aus der amorphen Vorform. Bei einer Temperatur von 1290 K zerfällt die Oxidstruktur ausgehend von den Mehrfachstufenkanten. Die Verwendung einer niedrigen Dosis von 360 L führt zu kleinen diskreten Oxidinseln auf den Terrassen, während deren Kanten vollständig mit Oxidstreifen dekoriert sind.

Theoretische Untersuchungen:

Wie die experimentellen Untersuchungsergebnisse zeigen, führt die Oxidation von NiAl unter niedrigen Drücken zur Ausbildung von 2 bis 3 Sauerstofflagen umfassenden Oxidfilmen mit einer Dicke von 5 – 8 Å. Unter Verwendung von *ab-initio*-Dichtefunktionalrechnungen in der LDA-Näherung wurde von D.R. Jennison et al. [Jen99] die Stabilität eines derartigen Al₂O₃-Films auf verschiedenen Metalloberflächen berechnet, u.a. für den Oxidfilm in Registratur mit dem Al(111)-Substrat (Gitterfehl-anpassung: 2%). Hier wurde angenommen, daß diese Ergebnisse mit denen auf Nickelaluminiumsubstraten vergleichbar sind, da Ni keine Wechselwirkung mit dem Oxid zeigt. Als einzig stabile Konfiguration ohne Fehlstellen im Interfacebereich stellte sich eine auf dem Aluminium chemisorbierte p(1×1)-Sauerstofflage mit darüberliegender Al- und Sauerstofflage heraus, die eine neutrale Al₂O₃-Einfachschicht bilden. Drei Sauerstofflagen waren bereits instabil. Die Bindungsgeometrie der Interface-Sauerstoffschicht entspricht fast ganz der des Systems O/Al(111) - p(1×1) und zeigt auch einen vertikalen Lagenabstand von nur 0.7 Å. 2.4 Å darüber sitzen die Al-Kationen in Tetraederlücken, fast koplanar mit der terminierenden Sauerstoffschicht (Lagenabstand 0.05 Å) und mit einem Buckling von 0.3 Å. Eine Bevorzugung von Tetraederplätzen, die mit dem damit verbundenen Abbau der Oberflächenpolarität zu erklären ist, ist für die Aluminiumoxide ungewöhnlich, weswegen die Autoren den Film als τ-Al₂O₃ bezeichneten. Aus lokalen Zustandsdichterechnungen folgt eine hohe Ionizität des Films und überwiegend metallische Eigenschaften der obersten bindenden Al-Substratome.

Weitergehende DFT-Simulationen unter Verwendung größerer lateraler Zellen ergaben, daß weder eine ausschließliche Tetraeder- noch eine Oktaederlückenbesetzung, sondern eine 1:1-Besetzung die minimale energetische Konfiguration darstellt, die auch den mittleren Al-Al-Abstand maximiert [Jen00]. Die Al-Kationen bilden dabei abwechselnd Zick-Zack-Linien durch Besetzung von Tetraeder- und Oktaederlücken entlang der Substratrichtung [1 $\bar{2}$ 10], wodurch eine (2×1)-Überstruktur der ursprünglichen Zelle gebildet wird. Auch möglich sind linear besetzte Streifen entlang der [1000]-Richtung mit geringfügig höherer Gesamtenergie. Durch die während der Oxidation zufällig wachsenden Zick-Zack-Reihen sind eine hohe Dichte von Domängrenzen bei Aufeinandertreffen verschiedener Reihen denkbar. Dieser Verlust an langreichweitiger Ordnung im Al-Subgitter kann der Grund für das amorphe Verhalten in Beugungsexperimenten sein. Die zickzackförmige Lückenbesetzung ähnelt am stärksten der A-Terminierungsebene von κ-Al₂O₃, einer bei höheren Temperaturen stabilen Phase mit einer A-B-A-C-Stapelreihenfolge des Sauerstoffgitters, die unter anderem beim CVD-Lagenwachstum von Al₂O₃ auftritt. Innerhalb der Oxid-Atomlagen kommt es zu einem starken *Buckling*, das für die beiden O-Lagen ca. 0.8 Å und für die Oxid-Al-Lage 0.3 Å beträgt. Dabei spielt die mechanische Steifigkeit des Substrats eine entscheidende Rolle, was durch die glatteren Atomebenen bei der Rechnung mit Ru(0001) als Substrat gezeigt wird.

Generelle Ergebnisse für das System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$

Es entsteht während der Oxidation von $\text{NiAl}(110)$ ein lokal hexagonal geordneter, zwei Al- und O-Lagen umfassender Al_2O_3 -Film mit einem Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand von 3.07 \AA , dessen Stärke nur einen Bruchteil der Al_2O_3 -Volumenelementarzelle umfaßt. Der anfangs amorphe Film ordnet sich erst bei höheren Temperaturen um 1300 K vollständig, möglicherweise aufgrund der verstärkten Ni-Diffusion in das Substratvolumen und ist dann langreichweitig geordnet. Er weist charakteristische Liniendefekte auf (längliche Antiphasen-Domänengrenzen und substratbedingte Spiegeldomänen) und ist wahrscheinlich sauerstoffterminiert [Win94]. Die beobachtete große Überstrukturzelle kann auf eine Deformation der hexagonalen Grundstruktur zurückgeführt werden, die eine Registratur mit dem Substrat herstellt. Die Kommensurabilität entlang der $\text{NiAl}[\bar{1}10]$ -Richtung kann mit einer geringen Abweichung von 2.6% in den hexagonalen Gittervektoren eines $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)$ -Films hergestellt werden [Jae91]. Die von Jaeger et al. vorgeschlagenen Volumen- Al_2O_3 -Phasen müssten zur Anpassung an die gemessene Zelle lateral um $9.5 \times 6.7\%$ ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) bzw. $10.7 \times 7.9\%$ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) expandiert werden, was zu einem mittleren Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand von 3.01 \AA führen würde. Diese massive Expansion macht einen Vergleich mit der Volumenstruktur trotz der möglicherweise stark reduzierten Madelung-Energie eines solchen Films allerdings fragwürdig.

Ergebnisse spektroskopischer Messungen, durch die Ni als Bestandteil des Oxidfilms sicher ausgeschlossen werden kann, weisen auf eine eher $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -artige Struktur mit teilbesetzten Oktaeder- und Tetraederlücken hin. Die LEED- und STM-Ergebnisse sprechen für die Existenz einer unter dem Oxidfilm liegenden, kommensurablen (Al-) Zwischenlage.

6.3.5 Oxidstruktur bei anderen NiAl -Orientierungen

$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{NiAl}(111)$

Die Symmetrie des Substrats begünstigt in diesem System die Bildung einer hexagonalen, im LEED-Bild gut geordneten, inkommensurablen Oxid-Überstruktur mit der Gitterkonstante 3.04 \AA . Mit der Sättigungsdosis von $300 - 1000 \text{ L}$ oxidierte und auf $900 - 1100 \text{ K}$ getemperte Proben zeigten in den HREELS-Spektren eine Übereinstimmung mit $\gamma'\text{-Al}_2\text{O}_3$ [Fra87, Fra96], die beim Tempern über 1100 K erzeugte Phase dagegen mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Der Oxidfilm gibt dabei Sauerstoff ab und es bilden sich reine (111)-Substratterassen und oxidbedeckte (110)-Facetten. Dies scheint auf eine höhere Stabilität des Al_2O_3 -Films auf der (110)-Oberfläche von NiAl zurückzuführen zu sein und eine Facettierung der Oberfläche zu begünstigen.

$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{NiAl}(001)$

Diese Fläche ist einer der wenigen untersuchten Fälle, in denen das Oxid durch den gut übereinstimmenden Gitterabstand kommensurabel auf dem Substrat wächst. Unabhängig von der präparationsbedingten Anfangsterminierung von $\text{NiAl}(001)$ (Al-,

Ni-Terminierung bzw. die 'missing row'-Überstruktur mit $c(\sqrt{2}\times 3\sqrt{2})R45^\circ$ -Periodizität, vgl. S.116) verläuft eine Oxidation bei Raumtemperatur nach dem gleichen Schema: Durch Vergleich der HREELS-Spektren konnte P. Gassmann et al. zeigen, daß das Oxid bei steigender Temperatur nacheinander verschiedene Phasenübergänge durchläuft, die relativ gut mit dem Dehydrierungsdiagramm von Böhmit (Abb. 6.6) übereinstimmen [Gas94]. Das ursprünglich amorphe Oxid ordnet sich ab 700 K zu γ - Al_2O_3 und bildet bei 1200 K die θ - Al_2O_3 -Phase. In diesem Fall zeigen die elongierten LEED-Reflexe eine $p(2\times 1)$ -Überstruktur, die bei Untersuchung mit einem empfindlicheren SPA-LEED-System eine Aufspaltung zeigen und damit einer (9×1) -Oxid-Überstruktur zuzurechnen sind [Blu98a]. STM-Bilder zeigen stark asymmetrische, geordnete Oxid-Domänen, die als Streifen entlang der NiAl-[100]- und [010]-Richtungen wachsen. Die Streifen haben eine diskrete Breite von Vielfachen von 26 Å und einen mittleren Abstand von 54 Å und sind immer umgeben von Bereichen des amorphen Oxids [Blu98a, Blu98b]. Auch Temperaturen von 1300 K führen zu keiner Ordnung der amorphen Bereiche, die erst bei 1500 K abdampfen. In isolierten Bereichen zwischen den geordneten Oxidstreifen scheint dagegen bei längerem Tempern die NiAl-Matrix in vertikaler Richtung neu zu wachsen. Eine mögliche Erklärung für die Struktur kann in dem Anwachsen der Deformationsenergie im Interfacebereich $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}$ durch eine stärkere Gitterfehlpassung senkrecht zu den Streifen gesehen werden (Fehlpassungsanisotropie). Dies führt hier zu einer Selbstlimitierung des lateralen Wachstums in einer Dimension.

Mithilfe von Oberflächenröntgenbeugung führten A. Stierle et al. eine Strukturanalyse des als θ - Al_2O_3 -Film angenommenen Oxids durch [Sti00b]: Die Dicke des Films beträgt unmittelbar nach der Raumtemperaturoxidation 4.9 Å mit einem Abstand von 1.55 Å der ersten Oxidlage von der obersten, reinen Nickelsubstratlage. Die Oxidation bei 1225 K führt dagegen zu einem rauhen, 7.5 Å dicken Film, der auf einer zu 30 % aus Ni bestehenden oberen Substratlage sitzt. Zusätzlich wird ein Wachstum von 20 Å hohen θ - Al_2O_3 -Inseln gefolgert.

6.4 Al₂O₃ / NiAl(110) – Experimentelle Durchführung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen zur Oxidation der NiAl(110)- und Ni₃Al(111)-Oberfläche mit Oberflächenröntgenbeugung (SXR) und Elektronenbeugung durchgeführt. Dies geschah in enger Kooperation mit der Oberflächenbeugungsgruppe von G.R. Castro (Spanish CRG Beamline am ESRF, Grenoble), insbesondere war hier O. Bikondoa wesentlich beteiligt [Bik04].

In den hier beschriebenen Experimenten wurden zwei verschiedene NiAl(110)-Kristalle verwendet. Der erste der beiden (im folgenden NiAl#1 genannt, freundlicherweise von G.R. Castro zur Verfügung gestellt) besaß eine quadratische Oberfläche von $4.5 \times 4.5 \text{ mm}^2$. Die zweite Probe NiAl#2 wurde von der Firma MaTeck geliefert und war kreisförmig mit einem Oberflächendurchmesser von 8 mm. Die beiden 2.5 mm dicken Kristalle wurden standardmäßig mit dem Laue-Verfahren besser als 0.5° orientiert und optisch spiegelnd poliert.

Für die erste Probe ergaben sich mit Oberflächenröntgenbeugung überraschende, von den Literaturwerten abweichende strukturelle Ergebnisse, wie im folgenden beschrieben. Es wurde daher nach den Synchrotronexperimenten mit beiden Proben äußerst umfangreiche SPA-LEED- und AES-Untersuchungen der Oxidation durchgeführt. Diese Messungen sind hier in Kap. 6.4.1 vorausgreifend aufgeführt, um die Bewertung der später in Kap. 6.4.2 beschriebenen Röntgenbeugungsergebnisse zu erleichtern.

6.4.1 Voruntersuchungen an NiAl(110)

Die Präparationsserien wurden an der beschriebenen UHV-Kammer durchgeführt (vgl. S. 19), die über ein SPA-LEED-System mit einem Channeltron als Detektor und ein konventionelles LEED-System verfügte. Da sich die mit beiden LEED-Systemen gemessenen Beugungsbilder qualitativ kaum unterschieden, werden im folgenden nur die empfindlicheren SPA-LEED-Aufnahmen (2d-Scans) herangezogen.

Die NiAl-Proben wurden vor dem Einbau in die Kammer erst mit Aceton, dann mit Isopropanol gespült und mittels Molybdänklammern auf einem Mo-Kristallhalter mit Widerstandsheizung montiert, der zur jeweiligen Analyse- bzw. Präparations-Sektion durch Drehen bewegt werden konnte. Die Temperaturmessung erfolgte über ein an der Oberseite der Klammer befestigtes NiCrNi-Thermoelement und zusätzlich über ein Pyrometer, mit dem zur Kontrolle die Oberflächentemperatur des glühenden Halters bestimmt wurde. Wegen der durch den Wärmeübergang bedingten, unvermeid-

⁵ Der Kristall bestand anfangs aus mehreren Körnern, wie erst bei der LEED-Untersuchung anhand der Aufspaltung der Reflexe festgestellt wurde. Durch zeilenweises Abescannen der Oberfläche mit dem Elektronenstrahl unter Beobachtung des LEED-Bildes wurde die Lage eines einkristallinen Kornes lokalisiert und der Kristall nachgeschnitten.

lichen Temperaturdifferenzen zwischen Halter, Klemme und Probenoberfläche sind alle Temperaturangaben mit einem Fehler von ca. 20 K zu betrachten.

Der Basisdruck der Kammer lag während des Betriebs bei 1×10^{-10} mbar. Nach jedem Präparationsschritt (Säubern der Oberfläche, Oxidation und Temper-Phase) wurden Augerspektren und Beugungsbilder aufgezeichnet, um die elementare Zusammensetzung und Oberflächengeometrie zu kontrollieren. Für AES betrug die Energie der anregenden Elektronen 3 keV bei einem Strom von 1.2 μ A. Das Channeltron des SPA-LEED-Systems wurden mit *Gate*-Zeiten von 15 μ s betrieben, so daß bei einer Auflösung von 400×400 Bildpunkten für einen Scan des gewählten Ausschnitts des reziproken Raums etwa 16 min nötig waren.

Während einer SPA-LEED-Aufnahme bewegt sich der Elektronenstrahl durch die Variation der elektrostatischen Ablenk-Felder leicht auf der Probenoberfläche. Dies führte bei der sehr kleinen NiAl#1-Probe dazu, daß Bereiche des reziproken Raumes abgeschattet wurden, außerdem waren trotz Nachbearbeitung noch Anteile zusätzlicher Kristallkörner vorhanden. In der folgenden Beschreibung der Experimente werden daher primär Ergebnisse der auf gleiche Weise präparierten NiAl#2-Probe vorgestellt, die bei der vorher durchgeführten Röntgen-Oberflächentopographie als perfekter Einkristall charakterisiert wurde. In abweichenden Fällen wird gesondert auf die NiAl#1-Probe eingegangen, die in der Synchrotronstrahlungsuntersuchung eine neue Oberflächenstruktur offenbarte. Alle folgenden SPA-LEED-Aufnahmen sind der höheren Deutlichkeit wegen in inverser Darstellung wiedergegeben.

6.4.1.1 Präparation der reinen NiAl(110)-Oberfläche

Für die Präparation einer gut geordneten, sauberen NiAl-Oberfläche wurde folgendes Verfahren angewandt: Ein Zyklus bestand aus Ar^+ -Ionenbeschuß (*Sputtern*) unter senkrechtem Einfall bei einer Ionenenergie von 500 eV über eine Stunde (bei späteren Präparationen zeigten sich 30 min als ausreichend). Der Ar-Druck in Kammer betrug dabei 6×10^{-5} mbar bei einem Kristallstrom von 11.0 μ A. Nach Abpumpen des Ar-Gases folgten weitere 30 Minuten Tempern bei 1225 K und langsames Abkühlen bei einer Rate von 10 K/min.

Da die Beugungsreflexe nach der ersten Präparation noch eine geringe Verbreiterung zeigten, wurde die Probe 18 h bei 1025 K getempert, wonach sich die Ordnung deutlich erhöhte und der Untergrund im LEED-Bild abnahm.

Bei der Überprüfung der Oberflächenzusammensetzung mit Augerelektronenspektroskopie (AES) trat neben dem Kohlenstoff-Übergang bei 272 eV ebenfalls die Sauerstofflinie bei 506 eV auf. Nach vier Präparationszyklen sank die Konzentration beider Fremdelemente unterhalb des detektierbaren Limits.

Abb. 6.11 zeigt ein SPA-LEED-Bild der sauberen NiAl(110)-Oberfläche (Dimension der Substratzelle: 2.89×4.08 Å). In Abb. 6.12 ist ein Ausschnitt des Augerspektrums des sauberen NiAl(110)-Kristalls wiedergegeben mit den charakteristischen Ni-LVV-Linien bei 840, 768 und 710 eV und dem Al-LVV-Übergang bei 1389 eV.

Mit den Peak-to-Peak-Verhältnissen der Ni (840 eV) und Al (1389)-Übergänge und

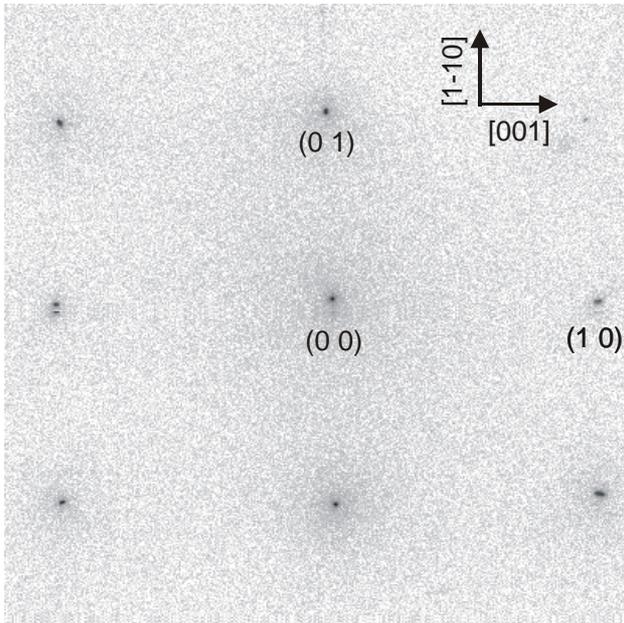
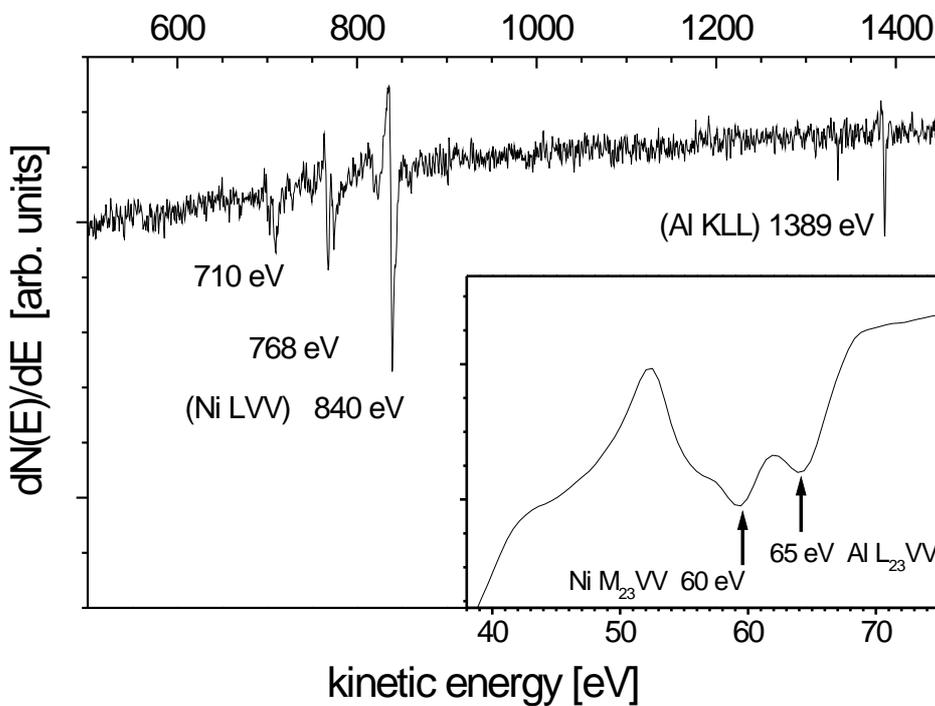


Abb. 6.11 (links): SPA-LEED-Aufnahme der reinen NiAl(110)-Fläche ($E=115$ eV, inverse Darstellung) mit Angabe der Reflexindizierung und Substratrichtungen. Die Hintergrundintensität ist etwa 4 Größenordnungen niedriger als die Peak-Intensität des (0 0)-Reflexes.

Abb. 6.12 (unten): Auger-Spektrum der reinen NiAl(110)-Oberfläche mit den Ni-LVV- und der Al-KLL-Linie. Die niederenergetischen metallischen Ni- (60 eV) und Al-(65 eV) Linien, die besonders sensitiv auf den Oberflächen-Oxidationszustand sind, sind im *Inset* wiedergegeben.



des O (505 eV)-Übergangs ist eine Beurteilung der quantitativen Oberflächenzusammensetzung möglich. Die niederenergetischen Übergänge des AES-Spektrums (im Teilbild in Abb. 6.12) ändern sich besonders deutlich bei der Oxidation der Oberfläche, insbesondere die Ni- $M_{23}VV$ -Linie bei 60 eV und der Al- $L_{23}VV$ -Auger-Peak bei 65 eV, deren Intensität ein Maß für den metallischen, nichtoxidierten Anteil beider Metalle darstellt [Che86b, Ise89]. Da beide Linien relativ eng aufeinanderfolgen, lassen sie sich zwar mit der hier begrenzten Energieauflösung nicht quantitativ auswerten, ermöglichen aber durch Vergleich mit Literaturdaten qualitative Aussagen über den Oxidationszustand der Oberfläche.

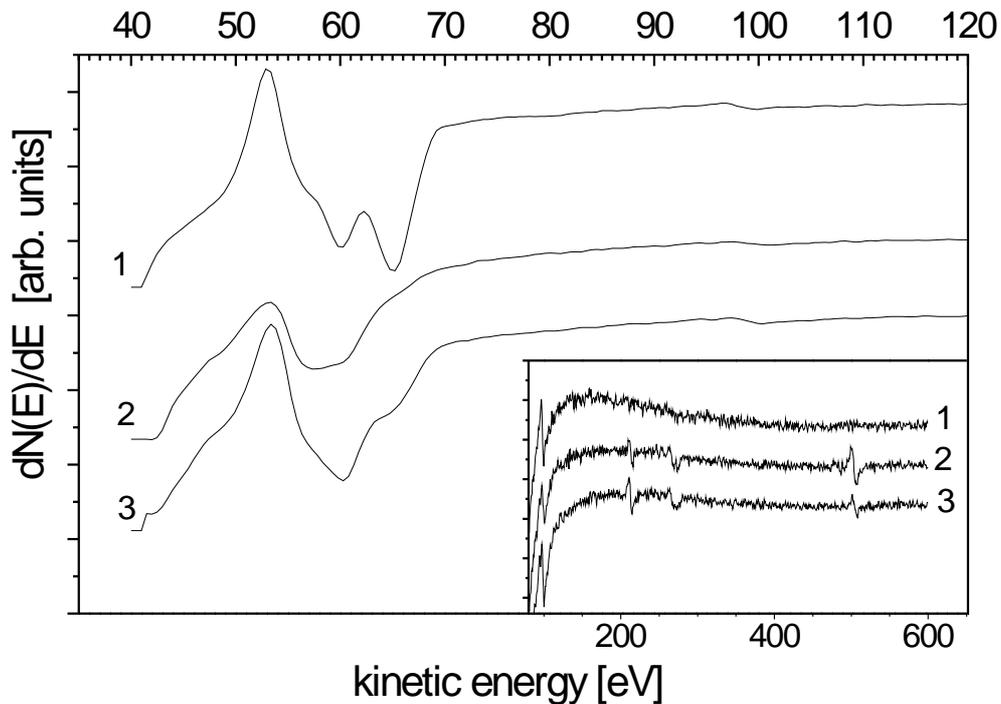


Abb. 6.13: Effekt des *Sputterns* bei Raumtemperatur: Augerspektrum der reinen NiAl(110)-Oberfläche nach Sputtern und Tempern bei 1225 K (1), einer 1 h (2) und 2 h (3) nur mit Ionenbeschuss gereinigten Oberfläche mit deutlichen Ar (115 eV), C (272 eV) und O- (507 eV) Übergängen (*Inset*). Die in (2) und (3) nur noch als Schulter erkennbare 65 eV-Al-Linie spiegelt die starke Abnahme des Al-Gehalts als Folge des präferentiellen *Sputterns* wieder. Im Niederenergie-Spektrum sieht man eine resistente O-Kontamination als 54 eV- (Al_2O_3 -) Schulter.

Bei späteren Präparationen zeigte es sich, daß sich der Kristall bei Temperaturen von 925 bis 975 K viel effektiver von den Verunreinigungsanteilen, vor allem Sauerstoff, säubern ließ. Die erhöhte Temperatur fördert außerdem während des Ionenbeschusses ein Ausheilen der Defekte und wirkt durch die höhere Diffusionsrate der Al-verarmten Oberfläche entgegen, ein Resultat der selektiven Abtragung von Aluminium. Damit war meist nur ein einziger Zyklus nötig, um eine im Augerspektrum völlig kontaminationsfreie und im LEED-Beugungsbild gutgeordnete $p(1 \times 1)$ -Oberfläche zu erzeugen.

Der Effekt der Al-Verarmung ist in Abb. 6.13 im Niederenergie-Spektrum einer durch Ionenbeschuss und Tempern auf 1225 K erzeugten reinen (Kurve 1) und zweier nach 1 und 2 h Ionenbeschuss bei Raumtemperatur präparierten Oberflächen (Kurven 2 und 3) erkennbar. Der metallische 65 eV-Al $L_{23}VV$ -Peak nimmt durch den Ionenbeschuss an Intensität deutlich ab und wird zur Schulter, während das Ni $M_{23}VV$ -Augersignal bei 60 eV noch klar vorhanden ist. Zusätzlich tritt bei 54 eV eine Schulter auf, die charakteristisch für oxidiertes Al^{3+} ist [Che86b], zurückzuführen auf eine Sauerstoffkontamination, die sich auch nach zweistündigem Säubern nur wenig verringern ließ. Gleichzeitig treten Ar- und C-Verunreinigungen auf, die nicht durch längeren Ionenbeschuss allein abgebaut werden können und erst beim Tempern verschwinden.

6.4.1.2 Präparation des Al₂O₃-Oxidfilms auf NiAl(110)

Die Erzeugung dünner Oxidfilme wird wesentlich durch die Parameter Oxidationstemperatur, Sauerstoffdosis und der Ordnungstemperatur bestimmt, die zur Bildung des wohlgeordneten Oxidschicht nötig ist. Bisherige Ergebnisse zeigen, daß die Variation des Sauerstoffpartialdrucks im Bereich kleiner als 10^{-5} mbar einen relativ geringen Einfluß auf die Ausbildung des Dünnsfilms auf NiAl besitzt. Bei deutlich höheren Drücken, etwa ab 10^{-1} mbar und höher, bilden sich unter dem Einfluß hoher Temperaturen mehrere 100 nm bis μm dicke Oxidfilme [Yan96]. Da in den meisten Veröffentlichungen über UHV-präparierte Al₂O₃/NiAl(110)-Filme der exakte Präparationsvorgang nur angedeutet wird, wurde in dieser Arbeit die Oxidationsdosis, Temperatur und Prozeßreihenfolge in vielen Einzelschritten variiert. Folgende Präparationsprozesse wurden untersucht:

1. Oxidation bei 600 K (entsprechend [Lib94]),
2. Oxidation bei Raumtemperatur und Tempern des Oxids (ähnlich [Jae91]),
3. Schrittweise Oxidation mit kleineren O₂-Dosen und steigenden Oxidationstemperaturen (entsprechend der Präparation während des in Kap. 6.5.2 beschriebenen Synchrotronexperimentes),
4. Oxidation einer durch Ionenbeschuß rauhen und Ni-reichen Oberfläche.

Ein einzelner Oxidationsvorgang eines unmittelbar davor gesäuberten NiAl-Kristalls lief in folgenden Phasen ab: Einstellen der Oxidationstemperatur, zügiges Einlassen von O₂ bis zum geforderten Partialdruck, Oxidation über eine Zeitdauer entsprechend der geforderten Dosis, zügiges Abpumpen des Sauerstoffs und Tempern bei einer definierten Ordnungstemperatur über eine definierte Zeitdauer. Nach jedem Tempern wurde die Probe kontrolliert abgekühlt mit einer Geschwindigkeit von 10 K/min. Die Reinheit der Sauerstoffatmosphäre in der Kammer wurde wiederholt während der Oxidation mit dem Massenspektrometer kontrolliert.

Oxidation bei 600 K

Der Präparation von J. Libuda et al. [Lib94] folgend (auf der viele weitere Untersuchungen basieren) wurde bei einer Kristalltemperatur von 600 K und einem Partialdruck von $p(\text{O}_2)=5 \times 10^{-7}$ mbar über 55 min oxidiert, entsprechend einer Sauerstoffbelegung von 1250 L. In den SPA-LEED-Aufnahmen sind daraufhin keine Reflexe vorhanden, was auf eine stark ungeordnete, amorphe Oxidschicht deutet. Um den geordneten Oxidfilm zu erhalten, wurde die NiAl-Probe anschließend 5 min auf 1200 K getempert. Danach zeigen sich nur äußerst schwache Reflexe und eine sechsfach aufgespaltene, diffuse Ringstruktur. Nach fünfminütigem Tempern bei 1250 K sind sehr scharfe und ausgeprägte Überstruktur- und Substratreflexe sichtbar, die alle genau mit der beschriebenen Oxidstruktur von R.M. Jaeger et al. [Jae91] erklärt werden können, wie in Abb. 6.15 a (S. 138) dargestellt (durch die nicht optimale Position der Probe ist rechts oben ein Teil des reziproken Raumes abgeschattet).

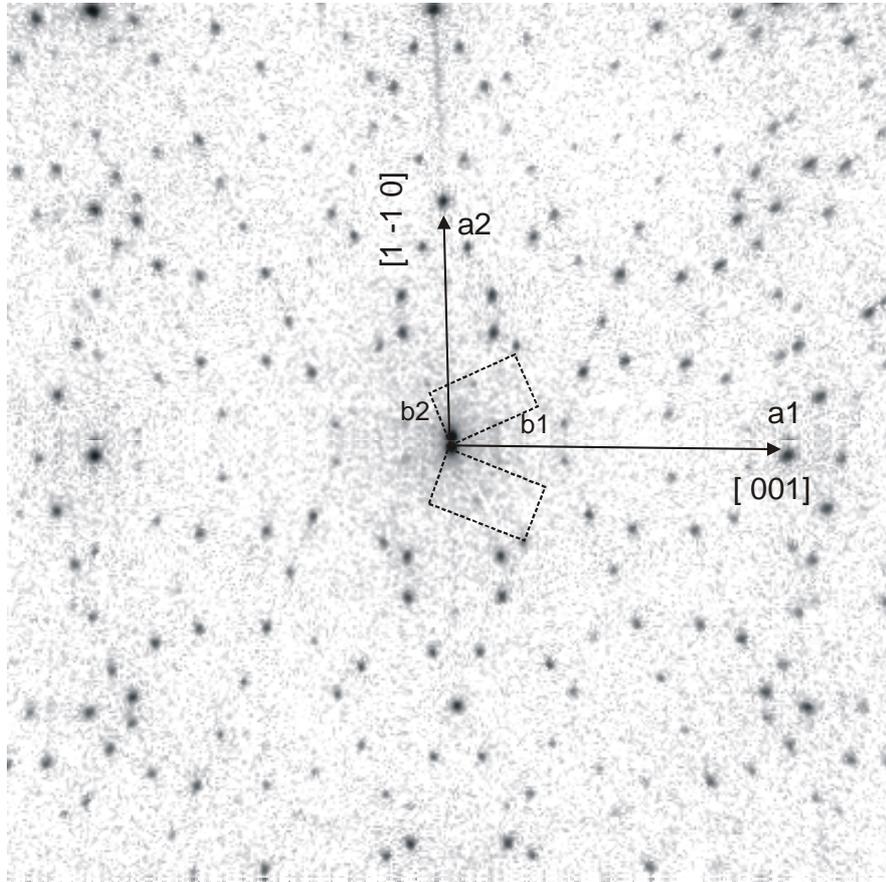


Abb. 6.14: Beugungsbild des bei 600 K oxidierten (2500 L) und auf 1250 K getemperten, gut geordneten Oxidfilms auf NiAl(110) ($E = 80$ eV) mit Angabe der Substrat- (a) und Überstrukturvektoren (b) und zweier Oxidzellen.

In diesem Stadium tritt der diffuse Beugungsring abgeschwächt noch auf und zeigt eine Aufspaltung in 6 Ringsegmente im Winkelabstand von genau 60° , die ihrerseits in je zwei bis drei Teile zerfallen. Eine ähnliche Aufspaltung des Rings wurde in [Jae91] gezeigt. Generell kann die Ringstruktur durch viele auf der Oberfläche willkürlich gegeneinander verdreht angeordnete hexagonale Domänen einer Vorläuferphase erklärt werden. Setzt man das Tempern fort, ist nach weiteren 10 Minuten bei schärfer werdenden Überstrukturreflexen die diffuse Intensität völlig verschwunden. Die wiederholt durchgeführte Oxidation nach dem oben beschriebenen Präparationsprozeß liefert das in Abb. 6.14 wiedergegebene SPA-LEED-Bild ($E = 80$ eV), das genau die nahezu rechtwinklige Oxidzelle der Dimension von $10.6 \times 17.9 \text{ \AA}$ und einem Innenwinkel von 88.7° besitzt, die in früheren Untersuchungen gefunden wurde [Jae91]. In der Abbildung bezeichnen die Basisvektoren a_1 und a_2 die NiAl-Substratzelle, b_1 und b_2 die Oxid-Überstrukturzelle. Es treten zwei zur $[001]$ -Substratrichtung spiegelsymmetrische und 24.1° dagegen gedrehte Domänen auf, von denen zwei Zellen gestrichelt eingezeichnet sind. Das Oxid ist dabei zum Substrat entlang der $[1\bar{1}1]_{\text{NiAl}}$ -Richtung uniaxial kommensurabel⁶.

⁶ In Abb. 6.14 erkennt man dies, wenn man von der Spitze des Vektors b_1 ausgehend viermal den Vektor b_2 anträgt, wodurch die Position des Substratreflexes (0 1) (a_2) erreicht wird.

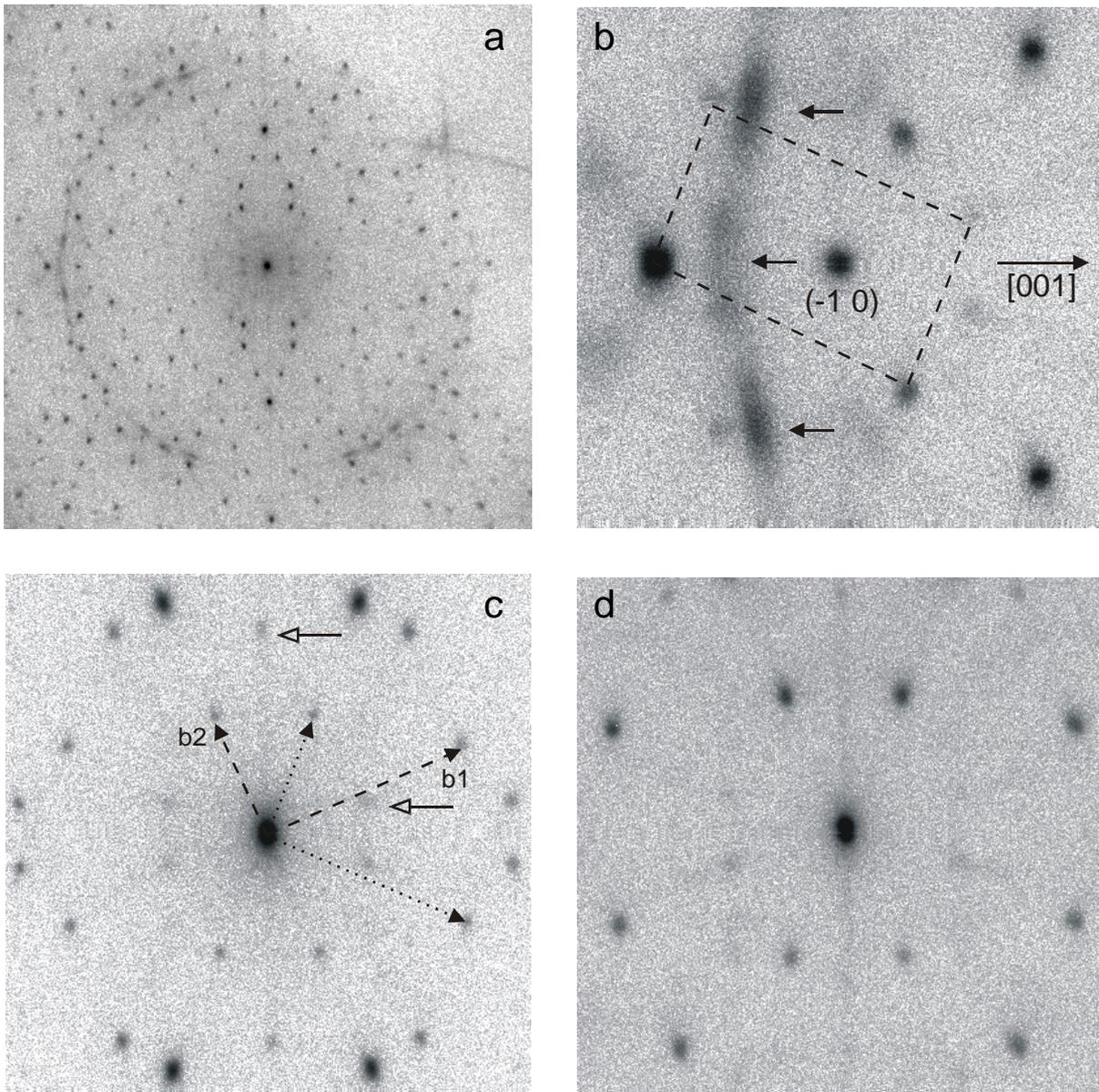


Abb. 6.15: SPA-LEED-Bilder der bei 600 K oxidierten (1250 L) und 1250 K getemperten NiAl(110)-Oberfläche ($E = 115 \text{ eV}$): **a**) kurz nach dem Tempern auf 1250 K: Oxidüberstruktur und diffuser Ring (Bildausschnitt: $140\% a_1$) **b**) Detailbild des Ringsegmentes auf der [001]-Achse mit erkennbarer Aufspaltung in drei Teile (Pfeile), mit gestrichelter Überstrukturzelle ($51\% a_1$) **c**) Detailbild um den (0 0)-Reflex mit den rez. Basisvektoren der zwei Domänen. Die Pfeile markieren 2 Mehrfachbeugungsreflexe im rechten oberen Quadranten ($68\% a_1$) **d**) Detailbild um den (0 -1)-Reflex ($57\% a_1$).

SPA-LEED-Scans von Teilbereichen des reziproken Raums, die eine genauere Analyse des diffusen Beugungsringes ermöglichen, sind in Abb. 6.15 b - d gezeigt (es wird dabei immer die Bereichsgröße in Prozent der Länge des reziproken Substratvektors a_1 angegeben). Der Ring besitzt einen Radius von 0.37 \AA^{-1} entsprechend einem hexagonalen Gitterabstand von 3.12 \AA , eine gute Übereinstimmung mit dem von Jaeger angegebenen Wert 3.07 \AA [Jae91]. Eines der beiden die [001]-Achse schneidenden Ringsegmente ist als Detailaufnahme in Abb. 6.15 b dargestellt, wobei eine

Überstrukturzone einer Oxidzone gestrichelt eingezeichnet ist. Die diffuse Intensität konzentriert sich bei fortgesetztem Tempern bei 1250 K im reziproken Raum an den mit Pfeilen gekennzeichneten Stellen innerhalb der sechs Segmente. Diese Positionen liegen auf der $[1\bar{1}0]$ -Richtung des Substrats und ca. $\pm 7.5^\circ$ dagegen gedreht mit einer Verschmierung von je etwa 4° , was auf eine bevorzugte Orientierung der metastabilen Vorläuferphase deutet.

Eine bei niedrigeren Temperaturen von 700 - 1100 K stabile, hexagonale Überstruktur der Dimension 2.9 - 3.1 Å wird bei vielen Ni_xAl -Oxidsystemen als Vorläufer einer gut geordneten Hochtemperaturphase beobachtet [Jae91].

Ein Detail-Scan des Beugungsbildes um den (0 0)-Reflex gibt Abb. 6.15 c wieder. Neben den durch Beugung an beiden Oxidzonen verursachten Reflexen (Zellen gestrichelt und gepunktet eingezeichnet) gibt es relativ schwächere, scharfe Spots, die durch Mehrfachbeugung an den beiden Gittern des Substrats und der Überstruktur erklärbar sind (Pfeile). Diese treten auch in der Umgebung des (-1 0)-Substratreflexes (Abb. 6.15 d) auf, gleichzeitig ist wie auch bei den anderen Substratreflexen eine leichte Streifung entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung zu erkennen, ein Hinweis auf eine Oxidfilm/Substrat-Fehlordnung entlang dieser Richtung.

Oxidation bei 300 K (Raumtemperatur)

Der geordnete Oxidfilm kann auch durch Oxidation bei Raumtemperatur und anschließendes Tempern erzeugt werden, was nach allen bisherigen Berichten erst zu einer amorphen (und in LEED diffus erscheinenden) Oberfläche führt. In den durchgeführten Versuchen wurde die saubere Oberfläche über eine Dauer von 55 min bei einem Partialdruck $p(O_2)=1 \times 10^{-6}$ mbar (Dosis : 2930 L) oxidiert, die der doppelten Sättigungsmenge entspricht.

Durch die Verwendung langer Signalintegrationszeiten ist es mit dem SPA-LEED möglich, auch schwächere Reflexe vom Hintergrund zu trennen. Abb. 6.16 a - e gibt eine Serie von SPA-LEED-Bildern wieder und zeigt die Entwicklung des Beugungsbildes im Verlauf des beim Tempern induzierten Ordnungsvorgangs. Die Graustufenwerte der Intensität sind einheitlich und anschließendem Tempern zwischen 250 Counts (Hintergrund) und 30000 Counts normiert. Die Serie in Abb. 6.17 zeigt die Evolution der diffusen Ring-Beugungsintensität in einem Ausschnitt um den (-1 0)-Substratreflex (Normierung: 250 - 10000 Counts).

Im Beugungsbild der ungeordneten Fläche nach der Oxidation (Abb. 6.16 a) sind neben den schwach erscheinenden Grundstrukturreflexen und ersten Anzeichen des diffusen Ringes vier stärkere Reflexe um den (0 0)-Strahl erkennbar. Da diese an den Positionen der Mehrfachbeugungsreflexen von Abb. 6.15 c liegen, müssen bereits bei 300 K kleine Bereiche der erst bei hohen Temperaturen gut geordneten Überstruktur auf der Oberfläche vorliegen. Das bei der gleichen Präparation aufgenommene Detailbild um den (-1 0)-Substratreflex ganz rechts in Abb. 6.17 a zeigt links neben dem Grundstrukturreflex sehr schwach vier dem Ring zuzuordnende Spots und daneben links zwei weitere Reflexe an Positionen, die nicht der bekannten

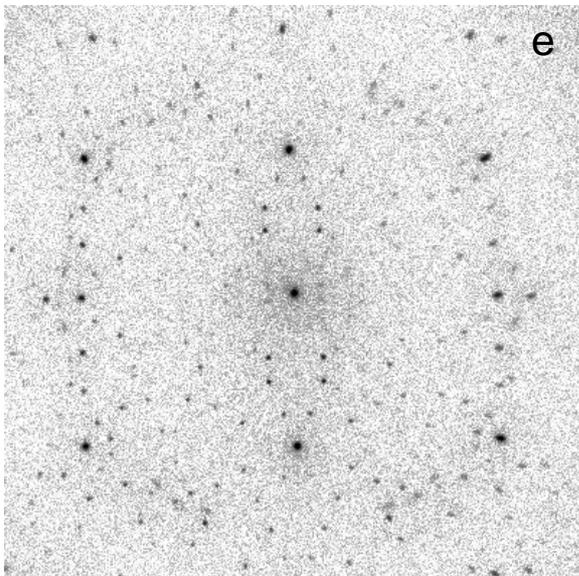
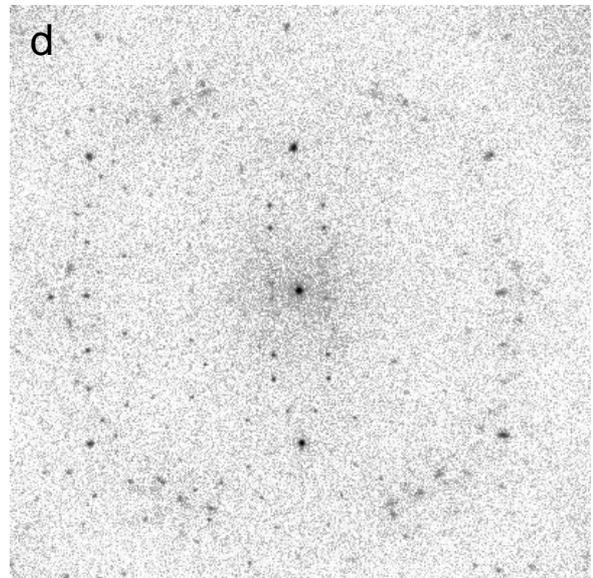
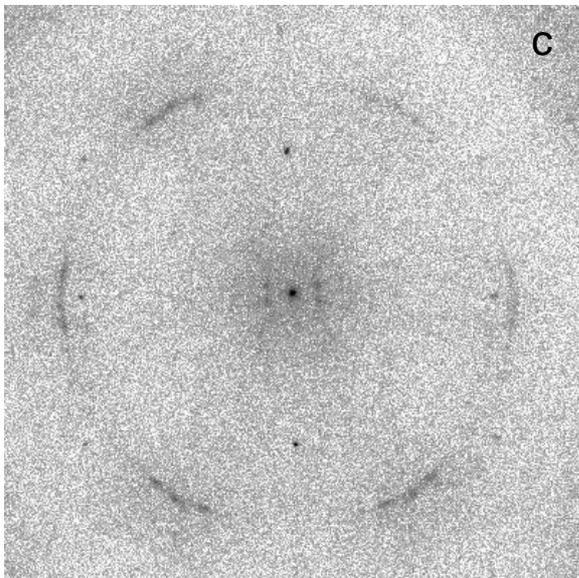
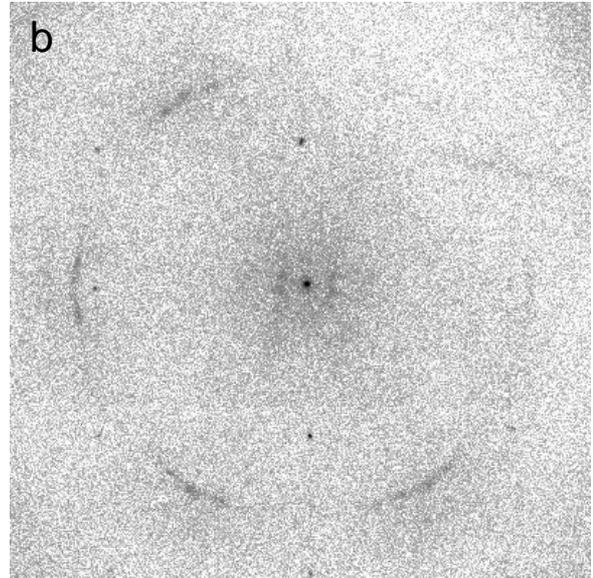
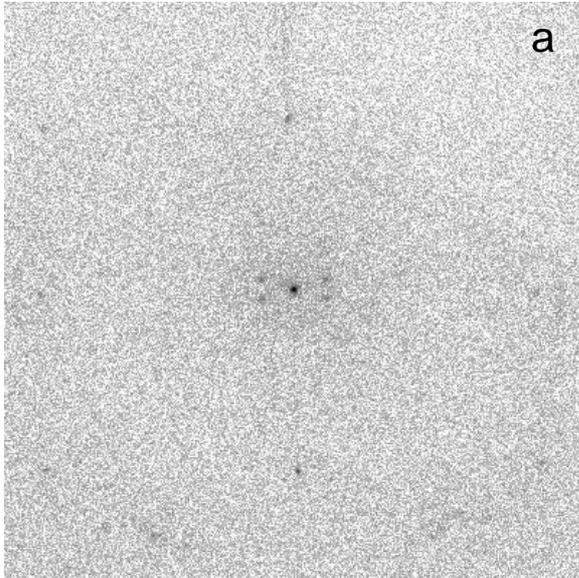


Abb. 6.16: Verlauf der Tempers der bei Raumtemperatur oxidierten NiAl(110)-Oberfläche ($E = 115$ eV, 117% b_1 , Intensität normiert auf 250 – 30000 Counts):

a) direkt nach der Oxidation von 2930 L

b) nach 10 min Tempers bei 1250 K

c) weitere Oxidation bei 300 K (1350 L)

d) nach 10 min Tempers bei 1300 K

e) nach 20 min Tempers bei 1300 K

Die diffuse Intensität des Rings und Hintergrunds nimmt ab und verlagert sich in die Substrat- und Oxidreflexe. Im Vergleich zur Oxidation bei 600 K sind die Substratreflexe wesentlich intensiver.

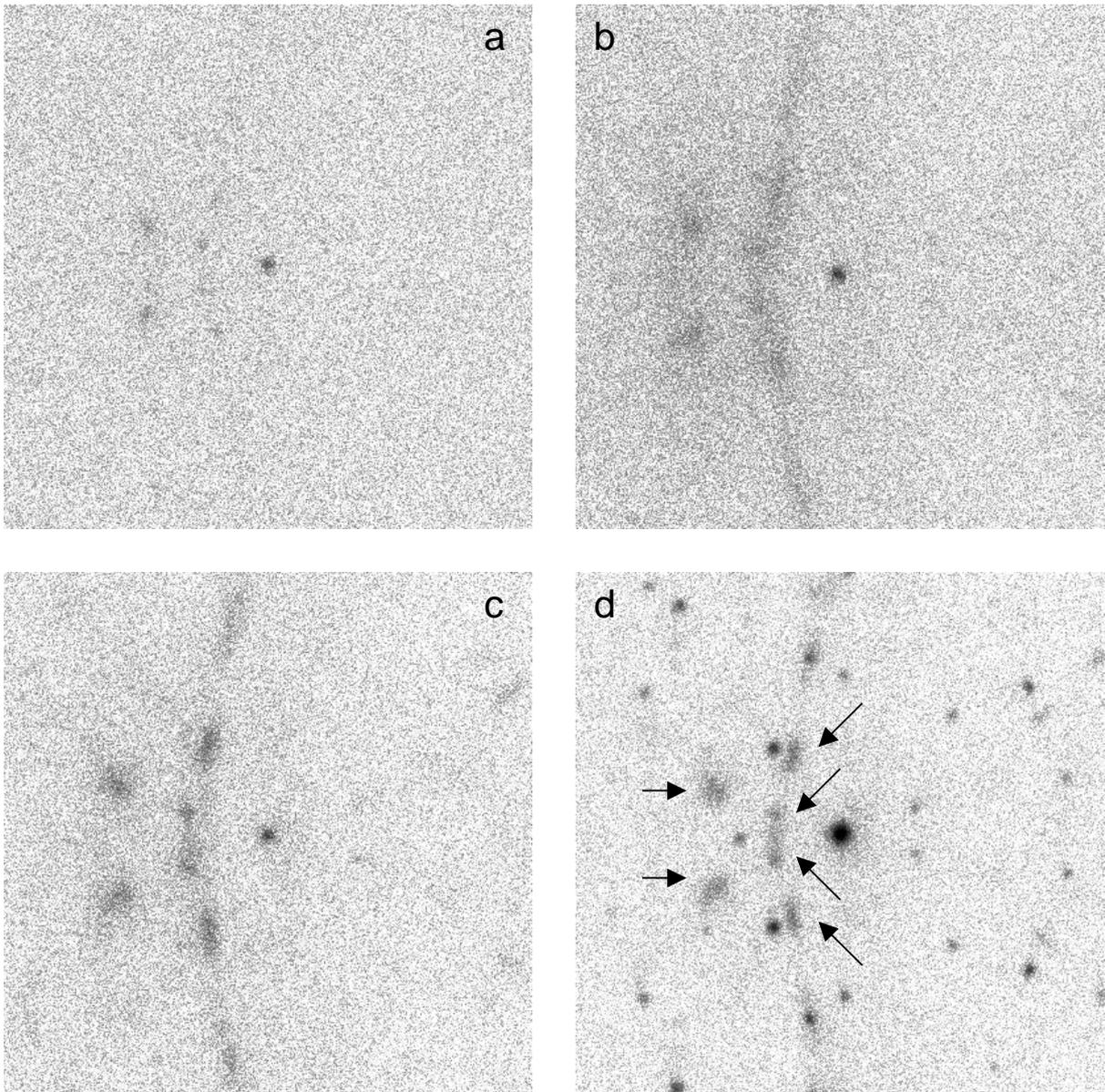


Abb. 6.17: Entwicklung der diffusen Ringintensität der bei Raumtemperatur oxidierten NiAl(110)-Oberfläche ($E = 80$ eV, 117% b_1 , normiert auf ein Intervall von 250 – 10000 Counts) als Folge des Temperns: **a**) direkt nach der Oxidation von 2930 L **b**) nach 5 min Tempern bei 1200 K **c**) weitere Oxidation bei 300 K (1350 L) und 10 min Tempern auf 1275 K **d**) nach 10 min Tempern bei 1300 K. Neben dem schwächer werdenden Ring bleiben 6 Reflexpositionen (Pfeile) erhalten, die weder zu Substrat noch Überstruktur gehören.

Struktur zugeordnet werden können. Nach fünfminütigem Tempern des Oxidfilms bei 1200 K ist ein geschlossener Beugungsring sichtbar (Abb. 6.17 b), der nach weiteren 10 min bei 1250 K in sechs Fragmente mit hexagonaler Symmetrie zerfällt (Abb. 6.16 b). Da aus Auger-Messungen eine starke Abnahme des Sauerstoffanteils der Oberfläche folgte, wurde die Probe mit 1350 L bei 300 K nachoxidiert. Das daraufhin aufgezeichnete SPA-LEED-Bild in Abb. 6.16 c zeigt außer einer leicht erhöhten Hintergrundintensität keine Veränderungen. Nach 10 min Tempern bei 1250 K schreitet die Fragmentierung des Beugungsringes weiter voran (Abb. 6.17 c). Erst bei einer Tem-

peratur von 1300 K (Abb. 6.16 d, 10 min) treten scharfe Reflexe der Hochtemperatur-Oxidstruktur auf, die diffuse Intensität wird schwächer (Abb. 6.17 d, 20 min) und ein gut entwickeltes Reflexbild bei geringem Hintergrund bildet sich aus (Abb. 6.16 e, 30 min). Die sich aus der diffusen Intensität herausbildenden Reflexe bleiben während des gesamten Prozesses an den beschriebenen Positionen erhalten und verschwinden selbst nach längerem Tempern bei 1300 K nicht vollständig. Verglichen mit der Oxidation bei 600 K (Präp. 1, vgl. Abb. 6.16 e mit Abb. 6.14) ist die relative Intensität der Überstruktureflexe wesentlich niedriger, die der Substratreflexe dagegen deutlich höher. Dies kann mit einer Verdichtung der Oxidinseln und Bildung oxidfreier Substratbereiche während des durch das Tempern induzierten Ordnungsvorgangs erklärt werden.

Schrittweise Oxidation bei 300 bis 850 K

Bei der während der Synchrotronmessung oxidierten NiAl#1-Probe wurde eine neue Überstrukturzelle von $3.97 \times 3.92 \text{ \AA}$ bei 73.3° Innenwinkel mit Röntgenbeugung gefunden (Kap. 6.4.2.2). Zur Überprüfung wurde der Präparationsablauf, eine stufenweise Oxidation (200 - 500 L O₂) bei steigenden Temperaturen mit folgend angehobener Ordnungstemperatur, wie hier beschrieben genau reproduziert.

Die saubere Probenoberfläche wurde bei 520 K zuerst mit Sauerstoff der Dosis 180 L belegt ($p(\text{O}_2)=3 \times 10^{-7}$ mbar) und 5 min bei $T = 975 \text{ K}$ getempert. Nach dieser Behandlung sind im LEED-Bild nur schwach die Substratreflexe erkennbar (Abb. 6.18 a). Dem früheren Ablauf entsprechend folgte eine Oxidation des auf 850 K geheizten Kristalls mit 300 L und Tempern bis auf 1250 K für 5 min. Daraufhin erscheint die bekannte Überstruktur (Zelle $10.6 \times 17.9 \text{ \AA}$) stark ausgeprägt und neben der diffusen Ringstruktur sind keine Reflexe zu beobachten (Abb. 6.18 b, für den exakten Ablauf der Oxidationsschritte siehe Tab. 6.6, S. 160). Das außerordentlich scharfe und deutliche Beugungsbild in Abb. 6.18 c entsteht nach Tempern auf 1300 K für 5 min und bleibt bei den weiteren Oxidationsschritten unverändert. Die Substratreflexe erscheinen wesentlich schwächer als bei der Oxidation bei 300 K, auch sind um den Ursprung sehr viele Mehrfachbeugungsreflexe auflösbar (Abb. 6.18 d). Ausschlaggebend für die Ausbildung des derart gut geordneten Oxidfilms scheint neben der hohen Ordnungstemperatur vor allem die erhöhte Oxidationstemperatur (850 K) zu sein. Bei keinem Schritt konnte an den Positionen der mit Röntgenbeugung vermessenen neuen Überstruktur im SPA-LEED-Bild Intensität beobachtet werden.

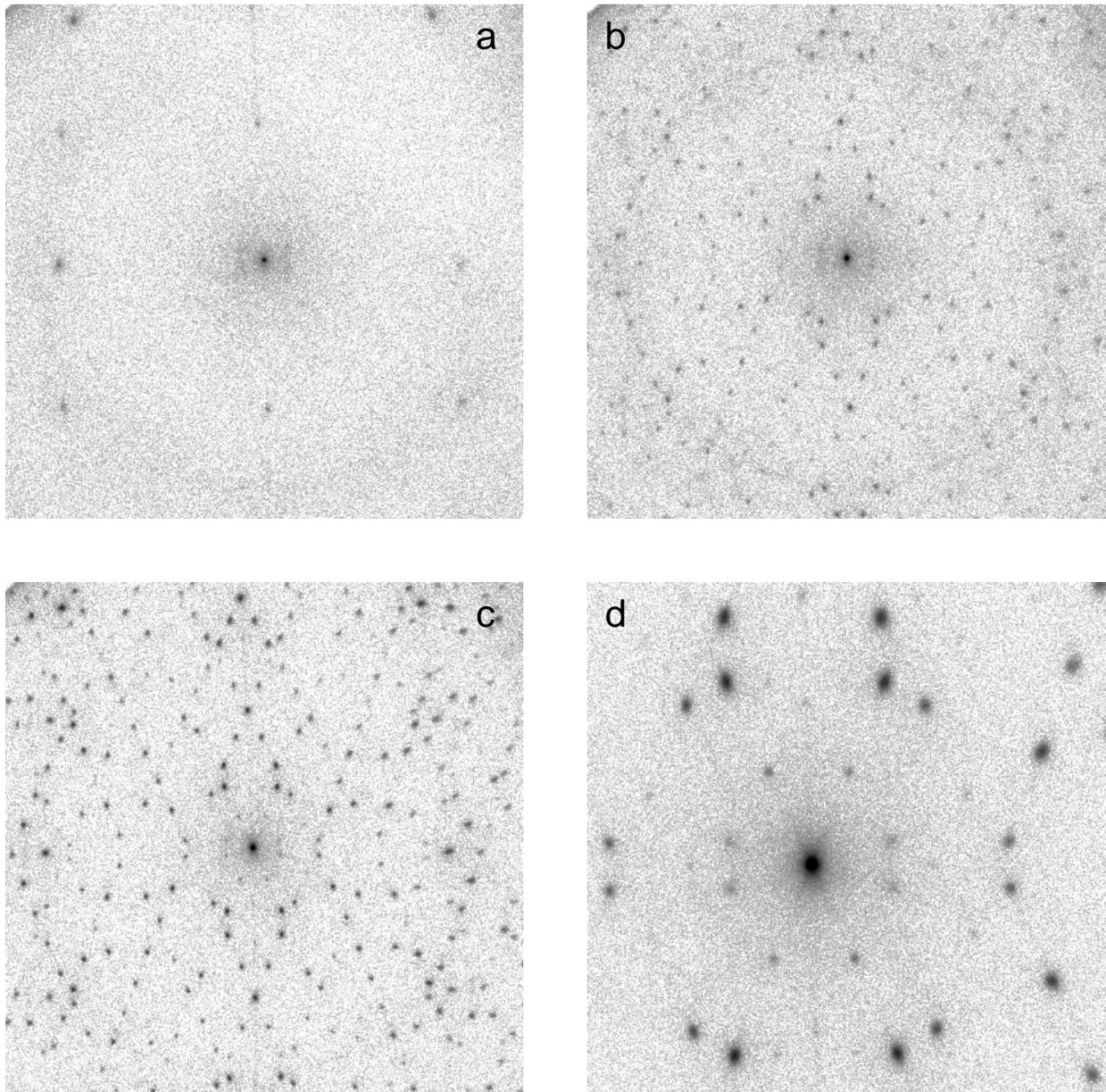


Abb. 6.18: Schrittweise Oxidation der NiAl(110)-Oberfläche ($E = 80 \text{ eV}$, normiert auf 250 – 10000 Counts): **a)** direkt nach Oxidation von 180 L O_2 und Tempern auf 975 K **b)** nach 5 min Tempern bei 1250 K **c)** nach 5 min Tempern bei 1300 K **d)** Detailaufnahme um den (0 0)-Reflex mit scharfen Mehrfachbeugungsreflexen.

Oxidation einer rauhen Oberfläche

Eine nach Ionenbeschuss nicht ausgeheilte NiAl-Oberfläche sollte durch den stark erhöhten Ni-Anteil (bevorzugte Abtragung des leichteren Elements Al) ein verändertes Oxidationspotential und eine große atomare Rauigkeit besitzen. Zur Prüfung dieses Einflusses auf den Oxidationsprozeß wurden die NiAl(110)-Proben 2 Stunden einem Ar^+ -Ionen-Bombardement ($E = 500 \text{ eV}$, $p(\text{Ar}) = 6 \times 10^{-5} \text{ mbar}$, $I = 5 \mu\text{A}$) unterzogen und anschließend bei Raumtemperatur mit einer Dosis von 340 L oxidiert. Nachfolgendes Tempern auf 1075 K führt zu der in Abb. 6.19 gezeigten Serie von

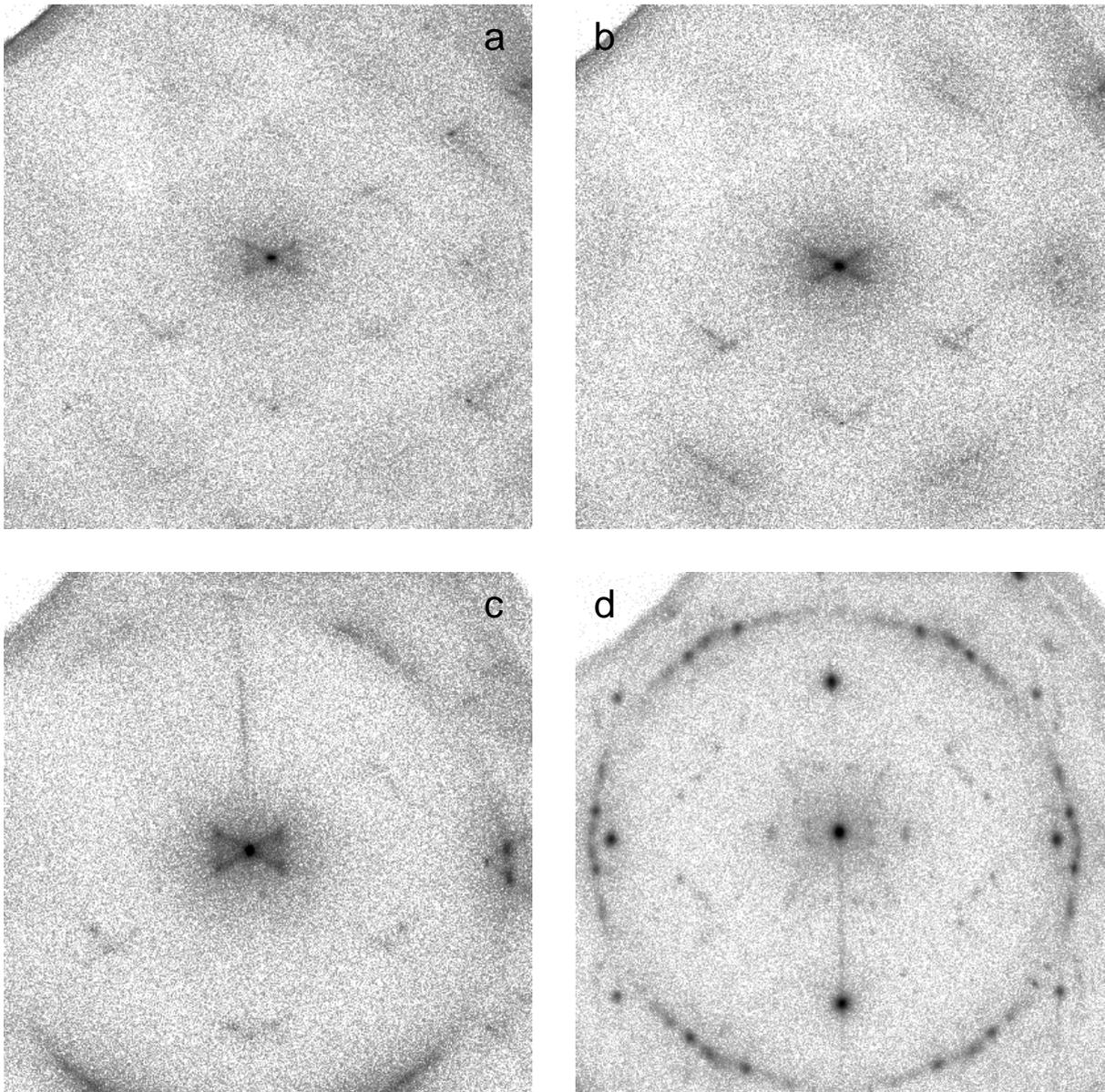


Abb. 6.19: SPA-LEED-Bilder der durch Ionenbeschuß aufgerauten, Ni-reichen Oberfläche, normiert auf 150 – 10000 Counts: **a)** 70 eV, **b)** 60 eV, **c)** 40 eV: Nach Oxidation von 340 L und 10 min Tempern auf 1025 K treten diagonal gestreifte Reflexe an Substrat- und $c(1 \times 1)$ -Positionen auf. Bei niedrigen Energien dominiert der diffuse Beugungsring.
normiert auf 150 – 100000 Counts: **d)** 40 eV: Nach mehrfacher Oxidation bei 300 K und Tempern auf bis zu 1275 K (10 min) ist nur noch der sechsteilige Ring mit je zwei bevorzugten Positionen (z.B. rechts neben dem $(1\ 0)$ -Reflex vorhanden).

Beugungsbildern: Zwischen den NiAl-Substratreflexen sind zusätzlich (besser erkennbar bei den niedrigeren Energien) zentriert angeordnete Reflexe einer $c(1 \times 1)$ -Überstruktur sichtbar. Die geringe Beugungsintensität zeigt den niedrigen Ordnungsgrad der Oberfläche. Die Überstrukturreflexe wie auch der $(0\ 0)$ -Reflex weisen eine kreuzförmige Streifung in Richtung der Diagonalen der NiAl (110) -Zelle auf. Bei einer Energie von 40 eV ist der bekannte Beugungsring wieder klar erkennbar, zusätzlich dessen Aufspaltung in die zwei diskrete Reflexe im rechten Teil von Abb. 6.19 c, die

auch schon bei den anderen Präparationen aufgetreten waren. Eine Fortsetzung des Temperns bei 1175 K (10 min) bewirkt lediglich eine verstärkte Intensität des sechsteiligen Beugungsringes und der Substratreflexe.

Die $c(1 \times 1)$ -Struktur kann mit einer veränderten obersten Substrat-Atomlage erklärt werden, bei der jede zweite Ni/Al-Reihe entlang der Diagonalen der Oberflächenelementarzelle ($[1 \bar{1} 1]$ -Kristallrichtung) durch eine vollständige Ni-Reihe ersetzt wird. Dies ergibt eine Zelle der Dimension $5.0 \times 5.0 \text{ \AA}$ mit einem Innenwinkel von 75.5° . Mögliche Adsorptionsplätze für den Sauerstoff wären dann *On-top*-Positionen von Aluminium und/oder Nickel. Dies stände auch im Einklang mit dem reduzierten Al-Gehalt, der einen massiven Einfluß auf die Oxidationskinetik hätte. Die x-förmige Streifung des (0 0)-Reflexes deutet auf die auf das Sputtern zurückzuführende starke Fehlordnung in der Diagonalenrichtung der NiAl-Zelle bzw. auf die kleine Domänengröße.

Eine wiederholte Oxidation bei Raumtemperatur ($p(\text{O}_2) = 5 \times 10^{-7} - 2 \times 10^{-6} \text{ mbar}$, 340 L - 900 L) und Tempern bei 1200 K ergab keine qualitativen Änderungen. Ein Beispiel für den danach erreichten Ordnungszustand gibt Abb. 6.19 d. Nach 10 minütigem Tempern auf 1300 K, der optimalen Ordnungstemperatur bei den vorhergehenden Versuchen, verschwinden die $c(1 \times 1)$ -Überstrukturreflexe im LEED-Bild vollständig. Eine mögliche Ni-Diffusion aus den Ni-Reihen im o.g. Strukturmodell ins Volumen könnte dabei die Ursache sein. Wiederholte Oxidationsversuche führten zum gleichen, erstaunlichen Ergebnis. Die Ni-reiche, durch Ionenbeschuß aufgerauhte Oberfläche ist demzufolge resistent gegen die Ausbildung des gut geordneten Oxidfilms, der sich auf der gewöhnlich präparierten Oberfläche bildet. Es tritt dagegen in schwächerer Form nur die Vorläuferphase des geordneten Oxids auf, die sich in einem Beugungsbild in Form des diffusen Rings äußert. Diese Oxidationsresistenz macht weitergehende Studien mit der derart präparierten Legierungsoberfläche sehr interessant, insbesondere um zu klären, ob Nickel- bzw. Nickelaluminiumoxide bei der Stabilisierung eine Rolle spielen.

6.4.1.3 AES-Untersuchungen und chemische Zusammensetzung

Augerelektronenspektroskopie läßt sich als eine sehr empfindliche Sonde für eine vergleichende Analyse der Oberflächenzusammensetzung einsetzen. Die mit einer Auflösung von 0.5 eV (im *Lock-in*-Modus) gemessenen differenzierten Spektren entsprechen sowohl für die reine als auch die oxidbedeckte Oberfläche sehr gut den Literaturdaten [Ise89, Add99].

Für die Raumtemperaturoxidation der NiAl#1-Probe ist in Abb. 6.20 nur der besonders oberflächenempfindliche niederenergetische Teil (30 - 100 eV) gezeigt. Der $\text{Al } L_{23}\text{VV}$ -Auger-Übergang bei 65 eV, ein Indikator für den Anteil metallischen Aluminiums ist nach der Oxidation (5400 L) verschwunden (als Schulter noch erkennbar), während der O KVV-Peak bei 512 eV konstant zunimmt (nicht gezeigt). Zugleich treten die für Al^{3+} charakteristischen Linien bei 46.5 und 56 eV auf [Ise89, Che86b]. Demgegenüber verringert sich das metallische Ni $M_{23}\text{VV}$ -Augersignal bei 60 eV weniger, mit dem fehlenden Ni^{2+} -Übergang bei 53.5 eV [Add99] ein Zeichen dafür,

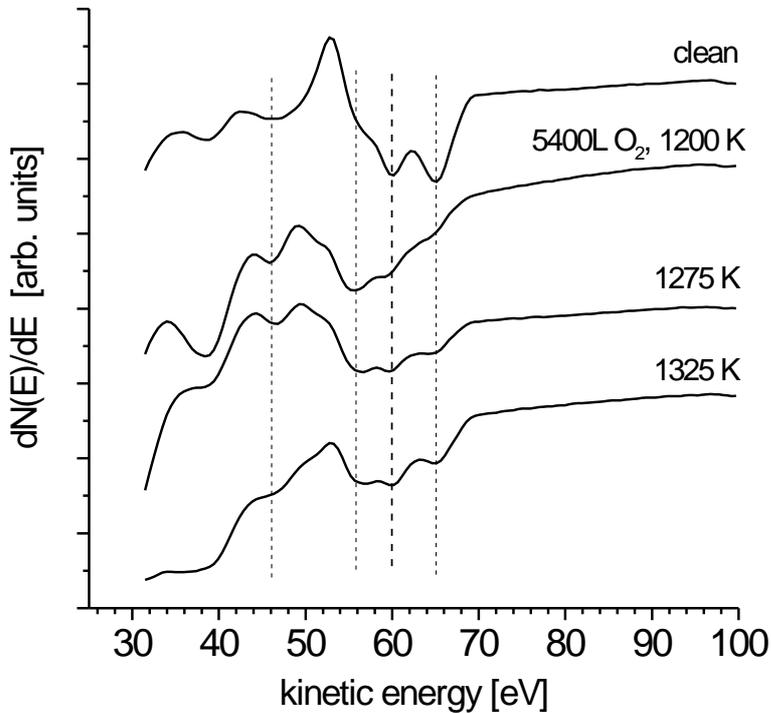


Abb. 6.20: AES-Spektren einer bei Raumtemperatur oxidierten und stufenweise getemperten Probe (Nr. 2 in Abb. 6.22). Die metallischen Ni $M_{23}VV$ - (60 eV) und Al $L_{23}VV$ (65 eV)-Linien verschwinden bei Oxidation fast und erscheinen ab 1300 K wieder. Die neu auftretenden Übergänge bei 46,5 und 56 eV sind auf Al_2O_3 zurückzuführen [Ise89]. Die gezeigten niederenergetischen Spektren stimmen sehr genau mit denen der auf andere Weise präparierten Oxidfilme gut überein.

daß keine Oxidation des Nickels stattfindet.

Eine quantitative Bewertung der differenzierten Spektren ist unter Verwendung der Peak-to-Peak-Höhen der höherenergetischen Linien (Al LVV: 1389 eV, O KLL 505 eV, Ni LVV 841 eV) möglich. In den Experimenten mußte der Kristallhalter für die einzelnen Meß- und Präparationsschritte oft geschwenkt werden, so daß die Meßgeometrie nicht exakt reproduzierbar war. Daher werden im folgenden die Peak-to-Peak-Höhen von je zwei Elementlinien in ein Verhältnis zueinander gesetzt. Die damit bestimmten Verhältnisse sind im wesentlichen unabhängig von kleinen Schwankungen in der Geometrie und erlauben, angetragen gegen die Präparationstemperatur, Aussagen über die Veränderung der Zusammensetzung des Oxidfilms und der Oberfläche. Der experimentelle Fehler muß bei den angegebenen Peak-to-Peak-Verhältnissen auf etwa 10 % angesetzt werden.

Abb. 6.21 zeigt die O/Ni-, O/Al- und Al/Ni-Relationen für vier verschiedene Präparationen der NiAl#1-Probe, darunter die Oxidation bei Raumtemperatur (1 und 2), bei 850 K (3) und die oben beschriebene stufenweise Oxidation (4). Alle Messungen zeigen ein nur wenig um den Wert 0,5 schwankendes Al/Ni-Peak-to-Peak-Verhältnis, das auch für die saubere NiAl-Oberfläche beobachtet wird. Dies ist ein Hinweis, daß der Einfluß des Oxidfilms (Elektronenabsorption, Al-Gehalt des Films) auf die metallischen Signale relativ gering sein muß. Der beim Tempern der bei Raumtemperatur oxidierten Probe gleichzeitig erhöhte Al-Anteil spricht für eine bereits früher bei hohen Temperaturen beobachtete Segregation an die Oberfläche. In Abb. 6.20 erscheinen in den zugehörigen niederenergetischen Spektren die metallischen Al- und Ni-Linien ab etwa 1300 K wieder. Zusammen mit der kontinuierlichen Abnahme des Sauerstoffgehalts in Abb. 6.21 (Präp. 2) ist das ein Beleg für die Bildung begrenzter Oxidinseln, die mit Bereichen der unbedeckten NiAl-Fläche koexistieren.

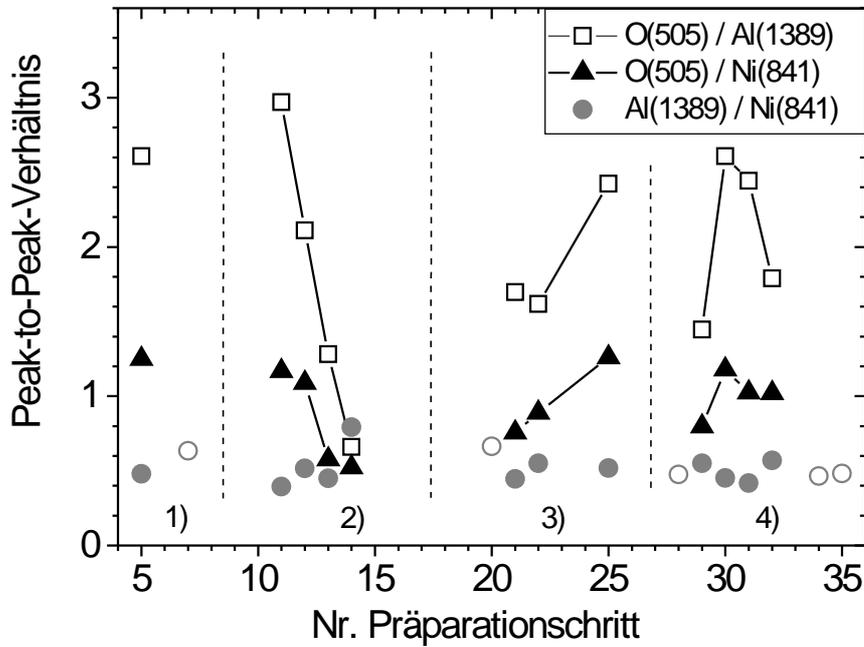


Abb. 6.21: Überblick über die Augermessungen mit Probe NiAl#1. Die Peak-to-Peak-Verhältnisse der Elementlinien sind gegen den Präparationsschritt angetragen. Folgende 4 Präparationen sind gezeigt: 1) Raumtemperaturoxidation (3400 L), 2) Temporn auf 1125 K, 3) Raumtemperaturoxidation (5400 L), 4) stufenweise Temporn auf 1200, 1225, 1275 und 1325 K, 5) Oxidation (150 L) bei 850 K und Temporn bei 800 und 1300 K, 6) die oben beschriebene schrittweise Oxidation.

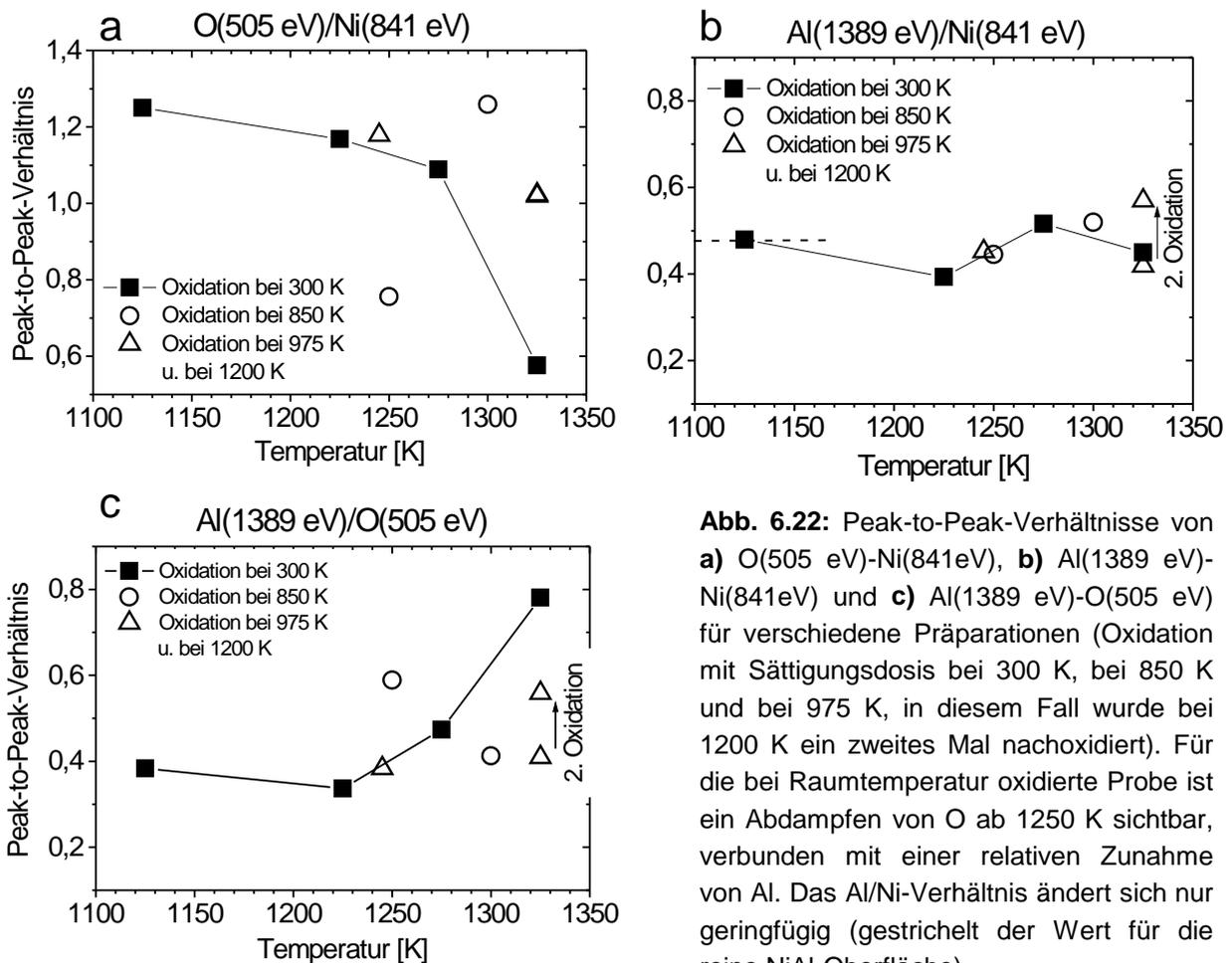


Abb. 6.22: Peak-to-Peak-Verhältnisse von **a)** O(505 eV)-Ni(841eV), **b)** Al(1389 eV)-Ni(841eV) und **c)** Al(1389 eV)-O(505 eV) für verschiedene Präparationen (Oxidation mit Sättigungsdosis bei 300 K, bei 850 K und bei 975 K, in diesem Fall wurde bei 1200 K ein zweites Mal nachoxidiert). Für die bei Raumtemperatur oxidierte Probe ist ein Abdampfen von O ab 1250 K sichtbar, verbunden mit einer relativen Zunahme von Al. Das Al/Ni-Verhältnis ändert sich nur geringfügig (gestrichelt der Wert für die reine NiAl-Oberfläche).

In Abb. 6.22 a - c sind die Relationen für O(505 eV)-Ni(841 eV), Al(1389 eV)-Ni(841 eV) und Al(1389 eV)-O(505 eV) gegen die jeweilige Präparationstemperatur für drei verschiedene Präparationen der Probe NiAl#2 angetragen: für die Oxidation bei Raumtemperatur (durchgezogene Linie), für die Oxidation bei 850 K (offene Kreise) und die Oxidation bei 975 K mit anschließender Nachoxidation bei 1200 K. Dabei wurde jedesmal eine Sättigungsdosis von mehr als 2000 L Sauerstoff verwendet. Bei dem bei Raumtemperatur oxidierten Kristall zeigt das Verhältnis der O-Ni-Peakhöhen (Teilbild a) eine langsame Abnahme bis etwa 1250 K. Ab dieser Temperatur nimmt der Sauerstoffanteil der Oberfläche rapide ab, wenn man von einem etwa konstant bleibendem Ni-Anteil ausgeht (was aus dem für alle Präparationen nahezu konstantem Al/Ni-Verhältnis folgt und auch zu erwarten ist, da Ni nicht an der Oxidation teilnimmt). Das parallel dazu stark ansteigende Al/O-Verhältnis ist wieder ein Hinweis auf die Bildung oxidfreier Bereiche auf der NiAl(110)-Fläche, nimmt man eine für Al₂O₃ eine gleichbleibende Stöchiometrie von 2:3 an.

In der Literatur wird eine vollständige Desorption des Oxidfilms erst 1400 - 1500 K berichtet, weit unterhalb der Schmelztemperatur von α -Al₂O₃ (2345 K). Die hier auf verschiedene Weise präparierten Oxidfilme beginnen alle ab einer Temperatur von etwa 1350 K abzdampfen. Kurzes Tempern auf 1400 K entfernt das Oxid vollständig, unabhängig von der zu Bildung verwendeten Oxidationstemperatur und Entstehungsgeschichte. Dabei scheint die Oxidlage vollständig zu sublimieren, erkennbar an einem von Kontaminationen freien Augerspektrum und dem scharfen, untergrundfreien p(1×1)-LEED-Bild.

Für das bei 975 K gebildete Oxid reduziert sich der relative O-Anteil beim Tempern von 1240 auf 1325 K (Bild 6.22 a) weitaus weniger, das Al-O-Verhältnis bleibt annähernd konstant. Während eine zweite Nachoxidation hier jeweils den Al-Anteil erhöht (Dreiecke in Teilbild b und c), ändert sich das Sauerstoff-Nickel-Verhältnis nicht. Das Verhältnis Al-Ni bleibt auch während der Oxidationsexperimente mit der zweiten Probe im wesentlichen konstant und stimmt mit dem gemessenen Wert für die reine Oberfläche überein (gestrichelt eingezeichnet).

Die Rolle von Bor bei der Oxidation der NiAl#1-Probe

Nach der Oxidation der NiAl#1-Probe war im Augerspektrum immer eine relativ breite Linie bei 187 eV vorhanden, die nach Vergleich mit tabellierten Standardspektren [Hed95] als Bor-KLL-Übergang identifiziert werden konnte (Abb. 6.23). Da in keinem zuvor in der UHV-Kammer durchgeführtem Experiment eine Kontamination mit Bor aufgetreten war und eine Verunreinigung des Sauerstoffgases mit dem Massenspektrometer nicht nachweisbar war, muß es sich um einen Bestandteil des NiAl-Kristalls handeln.

Eine durch Ionenbeschuss und Tempern auf 1225 K bzw. durch Abdampfen des Oxids bei Temperaturen größer als 1350 K präparierte reine NiAl(110)-Oberfläche zeigte im Augerspektrum die dem Element Bor Linie bei 187 eV nicht oder nur minimal. Tempern allein rief keine nennenswerte Anreicherung von Bor an der Ober-

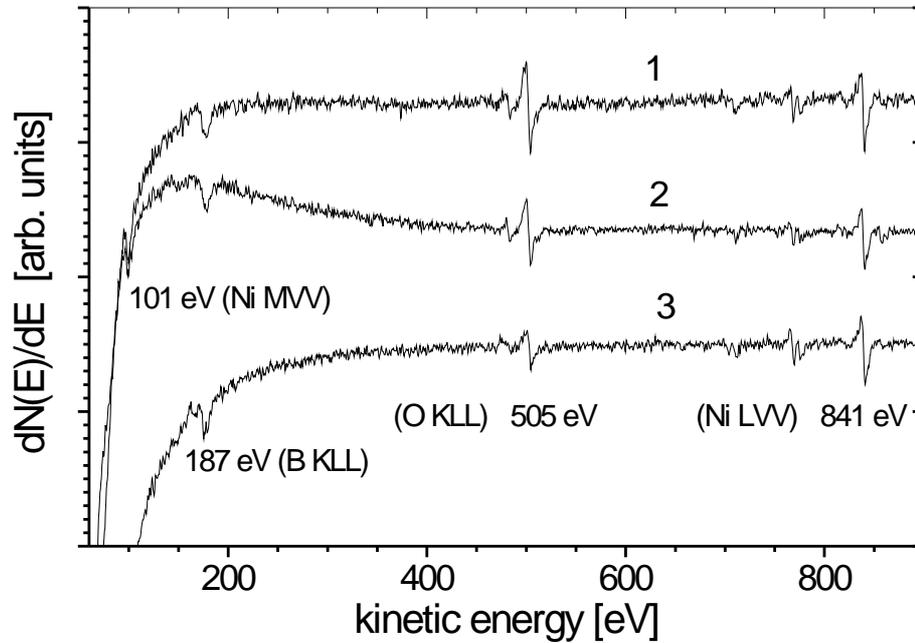


Abb. 6.23: Auger-Spektren der bei 300 K mit 5000 L oxidierten NiAl#1-Probe nach 15 min Tempern auf **1)** 1225 K, **2)** 1275 K und **3)** 1325 K. Der Übergang bei 187 eV (B KLL) wird auf eine Kontamination mit Bor zurückgeführt.

fläche hervor. Dagegen war bei der Raumtemperaturoxidation der 187 eV-Übergang deutlich vorhanden, verstärkt noch nach der Bildung des geordneten Oxidfilms. Ein Einbau von Bor in das Oberflächenoxid ist demzufolge wahrscheinlich, führt scheinbar aber zu keiner neuen Überstruktur, wie aus den LEED-Bildern zu folgern ist. Betrachtet man die aus den Spektren bestimmten quantitativen Veränderungen in den Peak-to-Peak-Verhältnisse für B(187 eV)-Ni(842 eV) und B(187 eV)-O(505 eV) in Abb. 6.24, so erkennt man eine grundsätzliche Abnahme von B mit steigender Temperatur sowohl in Relation zu Ni als auch zu O für verschiedene Präparationen. Dies ist nicht mit einem stöchiometrischen Einbau etwa in ein Aluminiumborat vereinbar. Nur die bei Raumtemperatur oxidierte und anschließend getemperte Probe zeigt einen starken Anstieg von B/O mit der Temperatur, der aber vielleicht eher auf eine Desorption des Sauerstoffs zurückzuführen ist.

Die NiAl#1-Probe, die später auch im Synchrotronstrahlungsexperiment verwendet wurde weist also beträchtliche Spuren von Bor im Oberflächenbereich auf, die aber ausschließlich nach der Oxidation nachweisbar sind. Um die Duktilität der spröden polykristallinen Legierung bei Hochtemperaturdeformation zu verbessern, wird bei technischen Anwendungen oft Bor in Konzentrationen von 0.1 - 0.5 at.% zu NiAl bzw. Ni₃Al hinzulegiert, weil es bevorzugt an die Korngrenzen segregiert und eine gute Löslichkeit und Beweglichkeit im NiAl-Kristall besitzt [van01, Koc01]. Dies soll vor allem auf eine metallische Bindung zu den Nickelatomen in den Ni-reichen Lückenplätzen zurückzuführen sein, an die Bor im Unterschied zu den aluminiumreichen bevorzugt bindet [Win00]. Andererseits hat Bor eine eher geringe Tendenz, an freie Oberflächen zu diffundieren. Bei der Raumtemperaturoxidation bei Umgebungsdruck

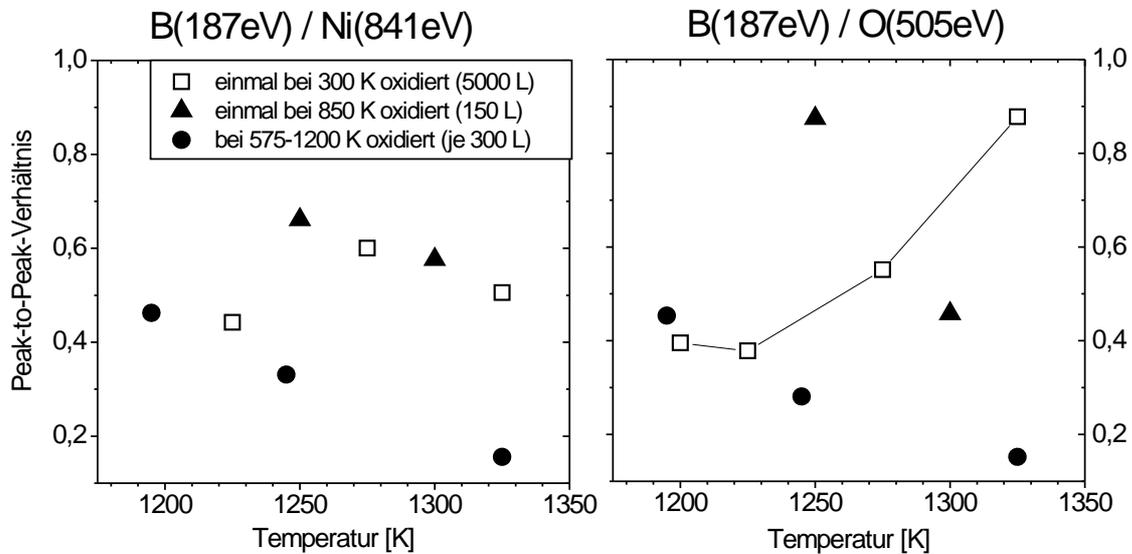


Abb. 6.24: Peak-to-Peak-Verhältnisse des Bor- (187eV) Übergangs zum a) Ni(841eV) und b) O(505eV)-Übergang für verschiedene Präparationen in Abh. von der Temperatur. Während das Verhältnis B-Ni und B-O bei steigender Temperatur für die bei höheren Temperaturen oxidierten Proben abnimmt, bleibt das B/Ni-Verhältnis für die Raumtemperaturoxidation ungefähr konstant. Der Anstieg von B-O (durchgezogene Linie, b) ist auf Sauerstoffdesorption zurückzuführen. Bor wird also nicht stöchiometrisch in das Oxid eingebaut.

druck von mit 0.5 at.% B dotiertem Ni₃Al konnte mit einem Raster-Elektronenmikroskop im Auger-Modus die Anreicherung von Bor festgestellt werden. Dies betrifft eine Oberflächenschicht von weniger als 10 Å, wie aus Ar⁺-sputter depth profiling-Messungen folgte [van01]. Gleichfalls konnte auch eine starke Zunahme des B-Gehalts der Oberfläche in Verbindung mit einer fortschreitenden Oxidation in der umgebenden Vakuum-Restgasatmosphäre beobachtet werden.

Die Ursache für die verstärkte Oberflächensegregation von Bor bei Anwesenheit von Sauerstoff kann in der besonders hohen B-O-Bindungsenergie gesehen werden (B-O: 816, Al-O: 448, Ni-O: 364, in kJ/mol [van01]).

6.4.1.4 Zusammensetzung der NiAl#1-Probe

Die chemische Zusammensetzung der NiAl-Probe wurde mit der Mikrosonde (EPMA) genauer untersucht. Der Kristall war zuvor zur Passivierung nach der Standardprozedur im UHV oxidiert worden. Durch die hohe Eindringtiefe des Elektronenstrahls wird mit der Mikrosonde Röntgenfluoreszenz bis zu einer Tiefe von mehreren µm in der NiAl-Probe angeregt und der Oberflächenbeitrag ist vernachlässigbar. Unter Verwendung von Ni- und Al-Vergleichsstandards wurde die elementare Zusammensetzung an 15 statistisch über die quadratische Probenoberfläche verteilten Punkten und an 20 Punkten entlang der Diagonalen bestimmt ($U_{\text{beam}} = 15 \text{ kV}$, $I_{\text{beam}} = 9.7 \text{ µA}$, Austritts-

winkel: 40°). Abb. 6.25 zeigt das Histogramm der gemessenen Häufigkeitsverteilung der Al-Konzentration. Der mittlere prozentuale Anteil von Al beträgt 51.14 % und liegt nur an wenigen Meßpunkten mit 56 – 60 % deutlich darüber. Damit besitzt der $\text{Ni}_{48.9}\text{Al}_{51.1}$ -Kristall fast die stöchiometrische Zusammensetzung (durch den leichten Al-Überschuß sollten Punktdefekte in Form von Ni-Fehlstellen auftreten, vgl. Kap. 6.2.1).

Bei einer nachfolgenden Röntgenfluoreszenzuntersuchung über den gesamten verfügbaren Wellenlängenbereich konnte kein Fremdelement nachgewiesen werden. Die im Rahmen der AES-Untersuchung gefundene mögliche Verunreinigung mit Bor läßt sich aus zwei Gründen dennoch nicht ausschließen: Die Fluoreszenzlinie des Bors läßt sich im Spektrum nicht von einer Ni-Linie höherer Ordnung trennen, außerdem kann selbst bei mit der EPMA nicht mehr nachweisbaren Bor-Volumenkonzentrationen durch Segregation eine nennenswerte Anreicherung an der Oberfläche erfolgen.

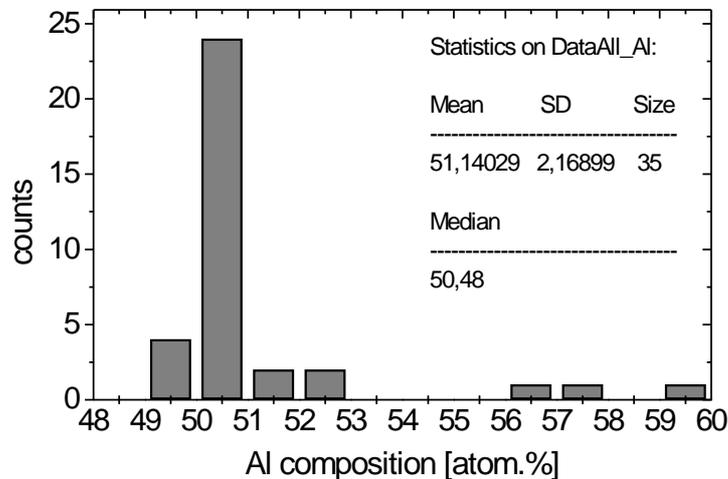


Abb. 6.25: Ergebnis der Mikrosondenuntersuchung zur Stöchiometrie der Probe NiAl#1: Der mittlere prozentuale Al-Gehalt (Mean) beträgt 51.14 %, der Ni-Gehalt 48.86 % bei einer Standardabweichung (SD) von 2.2. Die Datenbasis umfaßt 35 Meßpunkte.

6.4.2 Röntgenoberflächenbeugung an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$

Die Oberflächenbeugungsexperimente der reinen und oxidierten NiAl(110)-Fläche wurden an der ID3-Beamline der *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) in Grenoble in einer achttägigen Meßperiode durchgeführt. Die Synchrotronstrahlung wurde an einem Undulator erzeugt und nachfolgend von einem stickstoffgekühlten Si(111)-Doppelkristall-Monochromator die Photonenenergie von 17.12 keV (Wellenlänge $\lambda = 0.7244 \text{ \AA}$) selektiert. Die hohe Energie erlaubte die Erfassung eines großen Bereichs des reziproken Raums bei weitgehender Reduktion der Ni-Fluoreszenzstrahlung. Die NiAl#1-Probe (Dimension $4.5 \times 4.5 \text{ mm}$) wurde auf ein Bornitrid-Keramikheizelement montiert, das mit Elektronenstoßheizung für Temperaturen bis zu 1500 K ausgelegt war. Für die Temperaturmessung stand ein am Kristallhalter fixiertes Chromel-Alumel-Thermoelement zur Verfügung. Sowohl Probenpräparation als auch Röntgenmessung erfolgte in einer UHV-Kammer mit sechs-Kreis-Diffraktometer (z-Achsen-Geometrie) bei horizontal liegender Probenoberflächennormale. Eine ausführliche Beschreibung des Diffraktometers und der Beamline findet sich in [Fer95]. Der Basisdruck der UHV-Kammer, die zusätzlich mit Einrichtungen für Ionenbeschuss, RHEED und Auger-Spektroskopie ausgerüstet war, lag im Bereich von 1×10^{-10} mbar, konnte allerdings im Verlauf des Experiments bei Temperaturen des BN-Kristallheizers von mehr als 1400 K auf Werte bis zu 10^{-9} mbar ansteigen. Nach Einschleusen in die Vakuumkammer wurde der NiAl(110)-Kristall mit den (1 0 2)- und (1 -1 1)-Volumenreflexen orientiert und die Oberfläche mit einem Laser optisch parallel zur Strahlrichtung ausgerichtet. Es zeigte sich, daß die (110)-Fläche des Kristalls einen vergleichsweise großen Fehlschnitt (*miscut*) von 0.987° besaß. Die dadurch aufgetretenen Schwierigkeiten in der Behandlung der Meßdaten, vor allem durch Einfall im Bereich des kritischen Winkels, werden im Anhang diskutiert.

6.4.2.1 SXRD-Messung der reinen NiAl(110)-Oberfläche

Die reine Oberfläche wurde wie in den Voruntersuchungen präpariert durch einen 60-minütigen Ar^+ -Ionenbeschuss ($E_{\text{Ar}}=1.5 \text{ keV}$, $p(\text{Ar})= 5 \times 10^{-5}$ mbar, $I_{\text{Kristall}}=15 \text{ mA}$) bei einer Probentemperatur von 850 K, anschließendem Tempern auf 1150 K für 15 min und kontrolliertem Abkühlen auf Raumtemperatur. Nach sechs Zyklen stellte sich ein guter Ordnungszustand und eine mit AES überprüfbare Reinheit der Oberfläche ein. Mit Oberflächenröntgenbeugung wurde an den Reflexpositionen der bekannten Oxidstruktur ([Jae91], im folgenden als HT1 bezeichnet) bzw. der bei dieser Messung gefundenen neuen Oxid-Überstruktur HT2 (vgl. Kap. 6.4.2.2) keine Beugungsintensität gemessen, so daß die Existenz dieser Oxide mit Sicherheit ausgeschlossen werden konnte.

Gemäß der Zelle von NiAl(110) (CsCl-Struktur, vgl. Einheitszelle Abb. 6.4, S. 115) wurden für die Messung die lateralen reziproken h-, k-Koordinatenachsen parallel zu

den [001] und $[1\bar{1}0]$ -Kristallrichtungen und die l -Koordinate in vertikaler Richtung parallel zur [110]-Richtung der NiAl(110)-Oberfläche gewählt. Dies entspricht einem rechtwinkligen Oberflächengitter der Dimension $a_0 \times \sqrt{2}a_0$ ($a_0 = 2.887 \text{ \AA}$). Die reziproke Koordinate von $l = 1$ senkrecht zur Oberfläche entspricht also einem Impulsübertrag von $2\pi/a_0$.

Innerhalb einer Meßdauer von vier Stunden wurden folgende 11 Grundgitterstäbe (CTRs) bei einem Einfallswinkel von 0.5° , weit oberhalb des kritischen Winkels von 0.162° bei NiAl vermessen:

(1 0 l), (0 1 l), (1 1 l), (2 0 l), (0 2 l), (2 2 l), (2 1 l), (1 -1 l), (-1 0 l), (2 -1 l) und (-1 1 l).

Die gemessenen scharf ausgeprägten NiAl-Reflexe bei relativ schwachem, konstantem Hintergrundsignal sprechen für einen hohen Ordnungsgrad der reinen Fläche. Als Beispiel ist in Abb. 6.26 a ein θ -Scan des $(0\ -1\ 0.2)_{\text{NiAl}}$ -Reflexes⁷ abgebildet, der in diesem Experiment zur Kontrolle des durch Verunreinigung der Oberfläche bewirkten Intensitätsabfalls vor jedem Grundgitterstab gemessen wurde.

Der Ordnungsgrad der Oberfläche läßt sich anhand der Winkelbreite der unter streifendem Ein- und Ausfall gemessenen (*in plane*-) Substratreflexe mit verschwindendem senkrechten Impulsübertrag abschätzen. Die Halbwertsbreite (FWHM) betrug *in plane* $0.028 - 0.035^\circ$ (bei $l = 0.2$) und stieg bei den *out of plane*-Reflexen bis auf $0.16 - 0.44^\circ$ an (bei $l = 3.65$). Nimmt man an, daß die Reflexverbreiterung ausschließlich aus der begrenzten Ausdehnung gleichphasig streuender Oberflächendomänen resultiert, läßt sich mit einer typischen *in plane*-Halbwertsbreite von 0.03° für den Reflex (2 0) eine mittlere Domänengröße von 3600 \AA berechnen. Geht man von einer idealen NiAl(110)-Oberfläche aus, so würde die hier bestimmte Fehlorientierung von ca. 1° bei einer Stufenhöhe von 2.04 \AA eine Terrassenbreite von 120 \AA zur Folge haben, also viel kleiner als der berechnete Wert.

Während der Messung stellte sich heraus, daß in die NiAl-Probe ein zweites, gegen die Hauptorientierung verkipptes Kristallkorn enthielt⁸. In den meisten θ -Scans wurde dieses zusätzliche Intensitätsmaximum, etwa 1° gegen die Orientierung des Zentralpeaks verschoben, miterfaßt. Als Beispiel ist in Abb. 6.26 b der Reflex (1 1 2.45) wiedergegeben. Die Aufspaltung machte aufwendige Intensitätskorrekturen nötig, die im Anhang beschrieben werden.

Die Integralintensitäten wurden durch Anpassen von Doppel-Lorentz- oder -Gauß-Kurven bestimmt, wobei die Halbwertsbreite des zweiten Kornes auf dem Wert des ersten Kornes festgehalten wurde. Im Verlauf der vierstündigen Datenaufnahme fiel die Intensität des Kontrollreflexes etwa linear um 10 % ab. Alle Intensitätswerte wurden dementsprechend korrigiert und die adäquaten Flächen-, Lorentz- und Polarisationskorrekturen durchgeführt. Nach Mittelung der Intensitäten entsprechend der Oberflächensymmetrie von $p2mm$ konnten folgende 7 unabhängige Gitterabbruch-

⁷ Der Index NiAl steht für die Indizierung der Reflexe nach dem Substratpositionen, um eine Unterscheidung von der später verwendeten Indizierung nach den Oxid-Überstrukturen HT1 und HT2 zu ermöglichen.

⁸ Das bereits im Rahmen der LEED-Voruntersuchung gefundene zweite Kristallkorn konnte durch das nachträgliche Zuschneiden der Probe offenbar nicht völlig beseitigt werden.

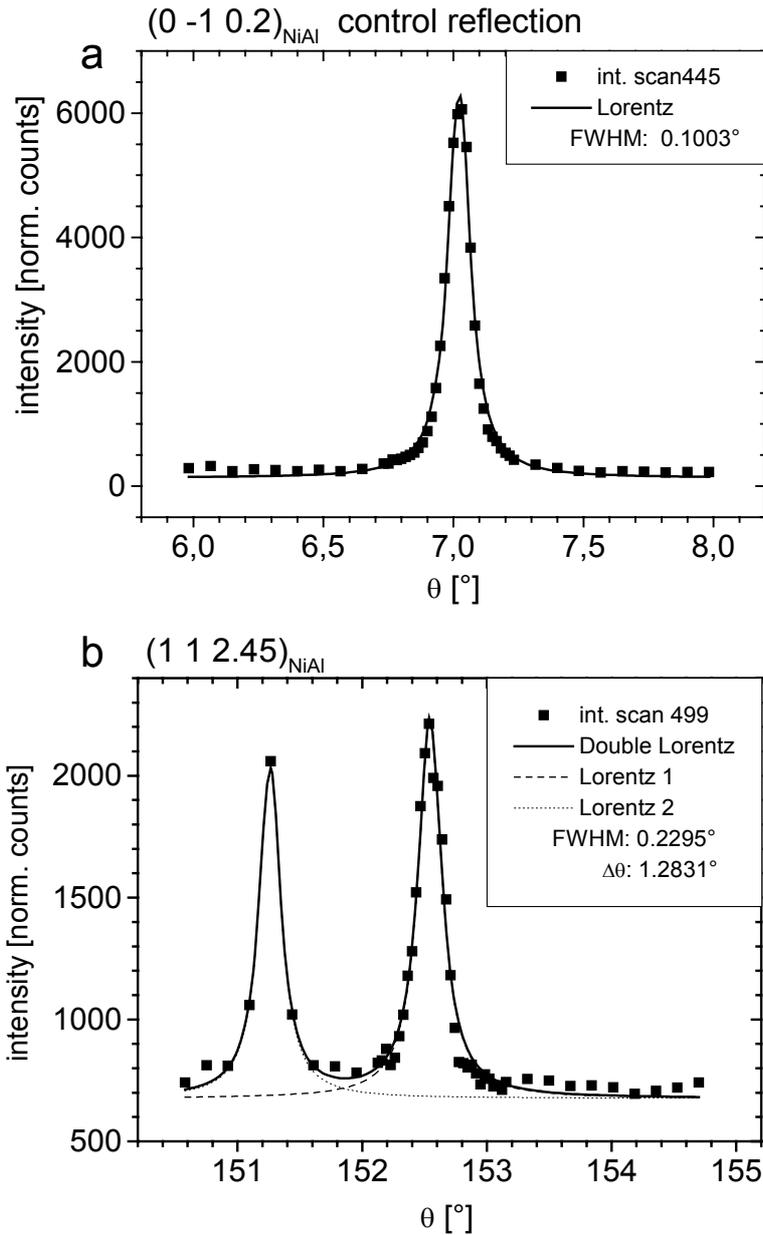


Abb. 6.26: θ -Scans von Reflexen der reinen NiAl(110)-Oberfläche **a)** *in plane*-Reflex $(0 -1 0.2)$, mit einer Lorentzkurve angepaßt (FWHM = 0.1°). **b)** $(1 1 2.45)$ -Reflex: Ein zusätzliches fehlorientiertes Kristallkorn streut hier in einen 1.28° versetzten zweiten Peak. Für eine korrekte Auswertung wurde die Intensität durch eine Doppel-Lorentz-kurve mit identischen Halbwertsbreiten angepaßt.

stäbe zur Analyse der Struktur herangezogen werden (siehe Abb. 6.27, S. 156):

$(0 1 1)$, $(0 2 1)$, $(1 0 1)$, $(1 1 1)$, $(2 0 1)$, $(2 1 1)$ und $(2 2 1)$.

Der Datensatzes umfaßte nach den durch die Reflexaufspaltung nötigen Korrekturen 97 symmetrisch gemittelte Intensitätswerte.

Strukturanalyse der reinen NiAl(110)-Oberfläche

Im Rahmen der Strukturanalyse erfolgte zuerst die Anpassung der zwei obersten Al/Ni-Lagen, also eine vollständige Elementarzelle senkrecht zur Oberfläche. Die schematische atomare Anordnung und Nomenklatur entspricht Abb. 6.4 (S. 115). Zu Beginn der Rechnungen wurden die (Debye-Waller-) Temperaturfaktoren aller Atome auf einen Wert von $B = 0.5$ gesetzt, der mit einer Schwankungsbreite von 10 % sowohl mit *convergent beam* Transmissionselektronenmikroskop- [Nüc98] als auch mit EXAFS-Messungen [Bre97] bestimmt wurde. Infolge der p2mm-Symmetrie der NiAl(110)-Zelle besitzen die in jeder Lage sitzenden Nickel- und Aluminiumatome nur die vertikale z-Koordinate als räumlichen Freiheitsgrad. Später wurden die Temperaturfaktoren isotrop verfeinert. Eine anisotrope Verfeinerung für die Temperaturfaktoren der obersten Lage ergab keine signifikante Verbesserung des als Gütemaß verwendeten ungewichteten R-Werts R_u und wurde deshalb verworfen. Als letztes wurde auch der Rauigkeitsparameter β , ursprünglich auf den Wert 0 gesetzt (ideal glatte Oberfläche), mit den restlichen strukturellen Parametern angepaßt. Die Übereinstimmung der Strukturrechnungen mit den experimentell bestimmten Intensitäten zeigt Abb. 6.27, die dazugehörigen Parameter sind in Tabelle 6.3 aufgeführt. Für den Fit wurden ein Skalenfaktor für die Intensitäten, 4 strukturelle und 5 nichtstrukturelle Parameter (4 z-Lagen und ein Rauigkeitswert) angepaßt, also insgesamt 10 Parameter. Die Meßergebnisse werden mit einem gewichteten R-Wert von $R_w = 0.159$ ($R_u = 0.181$, die Verfeinerung erfolgte hier immer auf die Intensitäten) gut wiedergegeben. Das oberste Al-Atom zeigt die von früheren Studien bekannte Auswärtsrelaxation, das oberste Ni-Atom ist um einen vergleichbaren Wert einwärts relaxiert. Die Relativverschiebung $R_{Ni/Al}$ in der ersten Lage (*rippling*) beträgt dabei 0.165 \AA und für die zweite Lage nur noch 0.011 \AA . Eine im Anschluß versuchte Anpassung der Atompositionen der dritten und vierten Lage ergab im Rahmen der Fehlergenauigkeit keine signifikant bessere Übereinstimmung.

Temperaturschwingungen und Fehlordnung tragen beide zur Schwächung der Reflexintensitäten bei und sind oft schwer in der Analyse zu trennen. Hier sind die Temperaturfaktoren der zweiten Lage mit Werten von etwa 1.0 \AA^2 deutlich höher als die der Oberflächenlage, ein Zeichen für eine mögliche räumliche oder chemische Fehlordnung. Es wurde in einer zweiten Rechnung überprüft, ob mit einer Anpassung der Temperaturfaktoren für die Ni- und Al-Volumenatome sich ein anderes Verhalten zeigen würde. Die Werte der verfeinerten Parameter, deren Anzahl durch die zwei Temperaturfaktoren auf 12 steigt, sind in Tab. 6.4 aufgeführt. Es ergibt sich eine deutliche Verbesserung des Fits, verbunden mit nur geringfügig veränderten Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren für die oberste Lage. Dagegen ist die Ni/Al-Relativverschiebung der zweiten Lage mit 0.025 \AA wesentlich größer. Die kleineren Werte für die Temperaturfaktoren im Volumen ($B = 0.3 \text{ \AA}^2$ für Ni und 0.4 \AA^2 für Al) und für die zweite Lage rechtfertigen aber dieses Vorgehen. Auch stimmen die Werte der Temperaturfaktoren für die oberen drei Lagen sehr gut mit den in einem Ionenstreuexperiment bestimmten [Yal87] (vgl. S. 115) überein. Die Oberflächenrauigkeit ist mit einem Wert $\beta = 0.106$ nur noch halb so groß wie in der ersten Strukturrech-

Oxid-Dünnschichten auf Nickelaluminium

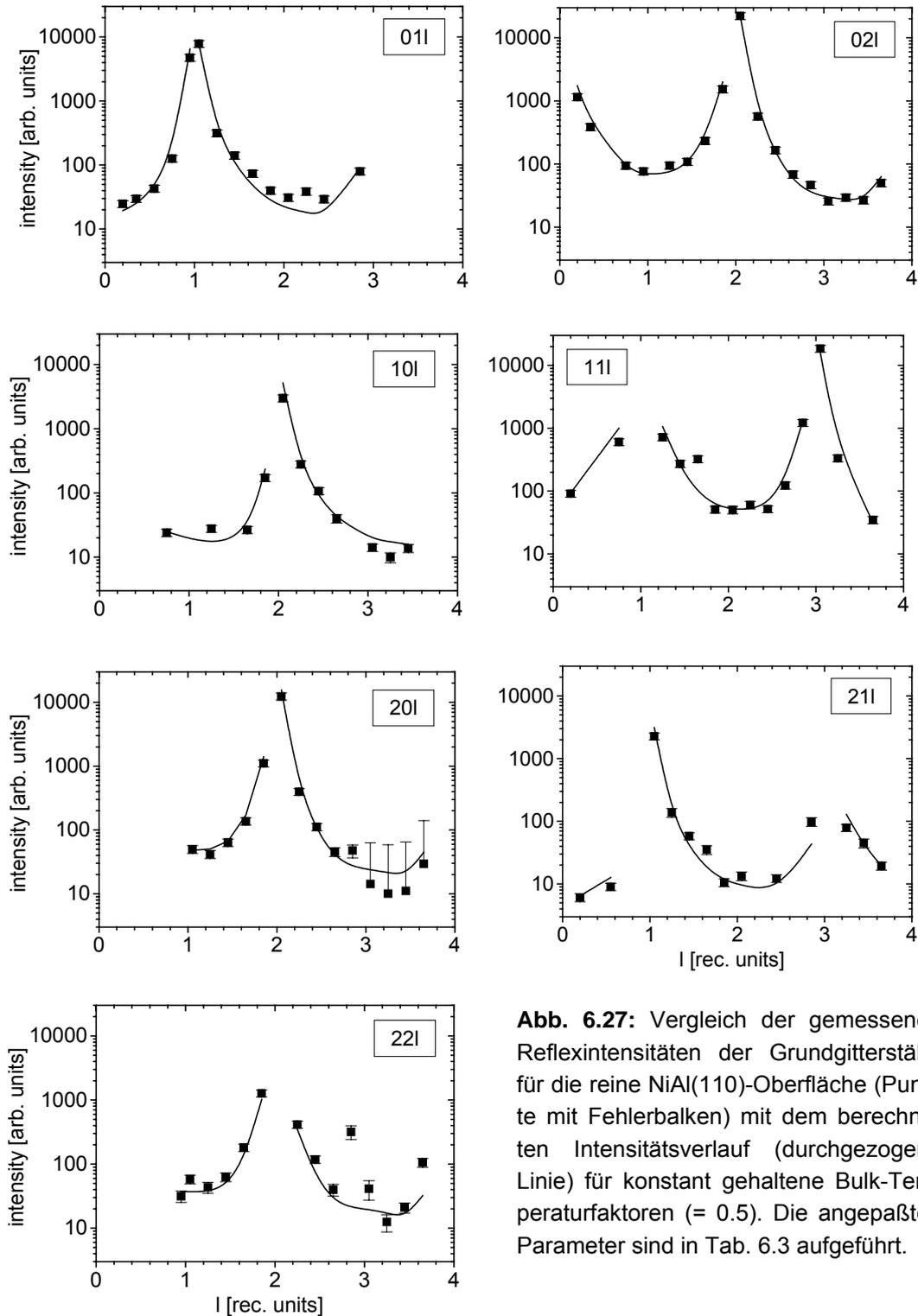


Abb. 6.27: Vergleich der gemessenen Reflexintensitäten der Grundgitterstäbe für die reine NiAl(110)-Oberfläche (Punkte mit Fehlerbalken) mit dem berechneten Intensitätsverlauf (durchgezogene Linie) für konstant gehaltene Bulk-Temperaturfaktoren (= 0.5). Die angepassten Parameter sind in Tab. 6.3 aufgeführt.

nung, entsprechend einer *root-mean-square*-Rauigkeit $\sigma_{\text{rms}} = 0.74 \text{ \AA}$.

Im Weiteren wurde auch eine Verfeinerung mit zusätzlich freigegebenen Besetzungsfaktoren für die obersten zwei Atomlagen durchgeführt. Dabei wurde, von der unrelaxierten Startterminierung ausgehend, eine zusätzliche Besetzung eines Teils der Ni-Plätze mit Al-Atomen und umgekehrt erlaubt, um die präferentielle Segregation einer Komponente zu simulieren. Da sich jedoch für Besetzungsfaktoren, die von 1.0

Tab. 6.3: Ergebnisse der Strukturanalyse für die reine NiAl(110)-Oberfläche bei konstanten Bulk-Temperaturfaktoren von 0.5. Die z-Koordinaten sind in Einheiten des vertikalen Zellabstands von 4.083 Å angegeben, die thermischen Schwingungen als B-Faktoren. Δz und Δd_{ij} bezeichnen die prozentualen Abweichungen von absoluter z-Position und Ni- bzw. Al-Lagenabstand bezogen auf den idealen Lagenabstand (2.041 Å), $R_{Ni/Al}$ die *Rippling*-Amplitude Ni/Al. R-Werte: $R_w = 0.159$, $R_u = 0.181$.

Atom	z-Position	Temp.faktor [Å^2]	Δz (%)	Δd_{ij} (%)	$R_{Ni/Al}$ [Å]	
1. Lage	Ni	0.4780 \pm 0.0005	0.799 \pm 0.053	-4.4 \pm 0.1	-3.8 \pm 0.4	0.165 \pm 0.007
	Al	0.5185 \pm 0.0011	0.417 \pm 0.016	+3.7 \pm 0.2	+3.8 \pm 0.3	
2. Lage	Ni	-0.0029 \pm 0.0014	0.962 \pm 0.043	-0.6 \pm 0.3	-0.6 \pm 0.3	0.011 \pm 0.007
	Al	-0.0003 \pm 0.0004	1.029 \pm 0.107	-0.1 \pm 0.1	-0.1 \pm 0.1	
Bulk	Ni	-0.5	0.5	0	0	0
	Al	-0.5	0.5	0	0	
Rauhigkeit	$\beta = 0.257 \pm 0.037$					

Tab. 6.4: Ergebnisse der Strukturanalyse für die reine NiAl(110)-Oberfläche für zusätzlich angepasste Bulk-Temperaturfaktoren (Nomenklatur wie oben). R-Werte: $R_w = 0.145$, $R_u = 0.120$.

Atom	z-Position	Temp.faktor [Å^2]	Δz [%]	Δd_{ij} [%]	$R_{Ni/Al}$ [Å]	
1. Lage	Ni	0.4776 \pm 0.0008	0.822 \pm 0.045	-4.5 \pm 0.2	-3.6 \pm 0.5	0.164 \pm 0.0
	Al	0.5178 \pm 0.0012	0.586 \pm 0.012	+3.6 \pm 0.2	+3.3 \pm 0.6	
2. Lage	Ni	-0.0045 \pm 0.0018	0.577 \pm 0.041	-0.9 \pm 0.4	-0.9 \pm 0.4	0.025 \pm 0.0
	Al	0.0015 \pm 0.0017	0.631 \pm 0.053	+0.3 \pm 0.3	+0.3 \pm 0.3	
Bulk	Ni	-0.5	0.303 \pm 0.027	0	0	0
	Al	-0.5	0.403 \pm 0.031	0	0	
Rauhigkeit	$\beta = 0.106 \pm 0.035$					

Tab. 6.5: Vergleich der mit verschiedenen experimentellen Methoden bestimmten Amplituden $R_{Ni/Al}$ und prozentualen Lagenabstandsänderungen Δd_{ij} .

Methode	Ref.	$\Delta d_{12}(\text{Ni})$	$\Delta d_{12}(\text{Al})$	$\Delta d_{23}(\text{Ni})$	$\Delta d_{23}(\text{Al})$	$R_{Ni/Al}$ [Å]
LEED I/V	[Dav85]	-6.0	+4.6			0.22
	[Han96]	-3.95	+5.45	-0.95	0.0	0.19
MEIS	[Yal87]	-7.0 \pm 2.0	+5.0 \pm 2.0	+1.0 \pm 2.0	-1.0 \pm 2.0	0.24
LEIS	[Mul88]					0.21
SXRD	[Han96]	-3.4	+3.9			0.15
	[Sti01]	-6.0	+10.0			0.33
	diese Arbeit	-4.5 \pm 0.2	+3.6 \pm 0.2	-0.9 \pm 0.4	+0.3 \pm 0.3	0.16
<i>Ab initio</i>	[Che86a]	-6.61	+9.58			0.33
	[Han95]	-7.0	+4.5			0.23

abwichen, keine besseren Fit-Ergebnisse einstellten, muß von einem völlig stöchiometrischen Ni/Al-Verhältnis innerhalb der Oberflächenschichten ausgegangen werden. Dagegen liefert die Besetzung von Ni-Plätzen mit Al und umgekehrt bei unverändertem Ni/Al-Verhältnis bis zu einem Wert von etwa 5 % leicht bessere Ergebnisse. Es kann also chemische Unordnung in diesem Umfang angenommen werden.

Die Analyse der SXRD-Daten liefert für die Ni/Al-Relativverschiebung (*rippling*) der äußersten Lage einen Wert von 0.164 Å, geringer als die in früheren LEED-Analysen gefundenen 0.22 Å [Dav85] bzw. 0.19 Å (für einen größeren Datensatz) [Han96]. Tabelle 6.5 zeigt einen Vergleich der mit verschiedenen Verfahren bestimmten *rippling*-Amplituden und prozentualen Änderungen der Al- und Ni-Schichtenabstände (vgl. Literaturübersicht in Kap. 6.2.4, S. 114). Die größte Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit ergibt sich für eine Röntgen-Reflektivitätsmessung [Han96] mit dem *rippling* von 0.15 Å. In einer später mit einer weiteren NiAl(110)-Probe wiederholten Messung, an der der Autor dieser Arbeit nicht beteiligt war, wurden die hier beschriebenen Strukturergebnisse gut bestätigt [Tor01].

Die Amplitude der differentiellen Ni/Al-Relaxation reduziert sich in der folgenden Lage auf 0.025 Å und verschwindet bei der dritten Lage innerhalb der Fehler. Damit kann die oszillierende Schichtenrelaxation nicht bestätigt werden, die in einer *ab initio*-Studie basierend auf der *embedded-atom technique* veröffentlicht wurde [Che86a]. Für die NiAl(110)-Terminierung sollten exponentiell ins Volumen gedämpfte, mit einer Periode von zwei Atomlagen oszillierende Schichtenabstände $\Delta d_{n,n+1}$ auftreten. Diese sollten für Ni und Al abwechselnd gegenphasig kontrahieren und expandieren, so daß ein deutliches '*rippling*' bis in die sechste Lage bestehen bleiben müßte.

6.4.2.2 SXRD-Messung der oxidierten NiAl(110)-Oberfläche

Um die Entstehung des Oxidfilms in der zeitlichen Entwicklung zu beobachten, wurde die Probe in mehreren Zyklen oxidiert und anschließend getempert, wie in Kap. 6.4.1.2, S.142 beschrieben. Im ersten Schritt wurde die unmittelbar präparierte reine Oberfläche durch Einleiten von Sauerstoff in die Diffraktometerkammer bei Raumtemperatur 1100 s lang oxidiert, bei dem gewählten Partialdruck von $p(\text{O}_2) = 5 \times 10^{-7}$ mbar also mit einer Dosis von 430 L. Während des Oxidationsprozesses wurde kontinuierlich die Intensität des $(1\ 0\ 0.2)_{\text{NiAl}}$ -Reflexes bei fester Detektorpositionierung aufgezeichnet. In Abb. 6.28 ist der zeitliche Verlauf wiedergegeben. Obwohl nicht in der Nähe des besonders oberflächensensitiven Antiphasenpunkts ($l = 0.5$) gemessen wurde, zeigt sich ein starker Abfall der Intensität, der mit dem Aufrauen der Oberfläche erklärt werden kann. Die Sättigungsdosis ist offensichtlich noch nicht erreicht, wie der annähernd lineare Abfall nach der Hälfte der Oxidationsdauer zeigt⁹.

⁹ Nimmt man ein einfaches Extinktionsmodell $I(t) = I_0 \exp(-x(t)/\delta)$ für die Röntgenstrahlung mit zeitlich wachsender Oxiddicke $x(t)$ an, läßt sich die Kurve nur für einen Wachstumsexponenten $c = 1.43$ anpassen (für das bei Oxiden oft auftretende parabolischem Wachstum wäre $c = 1/2$, also $x(t) \propto t^{1/2}$, siehe z.B. [Fra00b]).

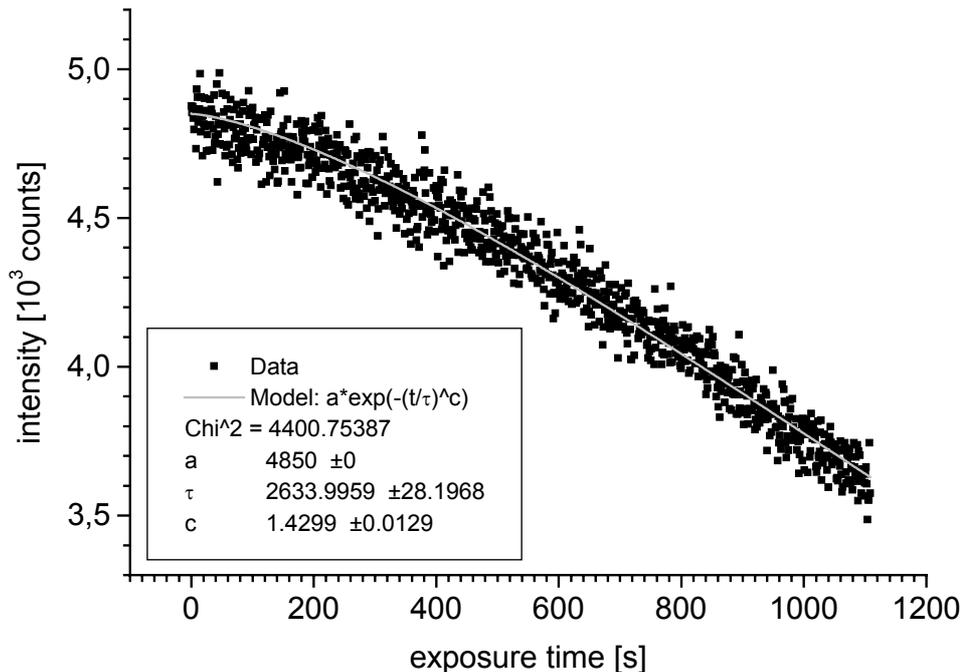


Abb. 6.28: Zeitlicher Verlauf der Intensität des (1 0 0.2)-Grundgitterreflexes bei der ersten Oxidation der reinen Fläche bei Raumtemperatur. Der Abfall ist in erster Näherung linear; die Sättigung ist bei der in dem Zyklus verwendeten Dosis von 430 L noch nicht erreicht. Zur besseren Kennzeichnung des zeitlichen Abfalls wurde ein einfaches exponentielles Modell an die Meßpunkte angepaßt (durchgezogene graue Linie).

Nach weiteren Oxidationsschritten bei Raumtemperatur bis zu einer Dosis von 900 L und Tempern auf steigende Temperaturen zwischen 850 bis 1300 K waren nur sehr schwache Überstruktureflektre messbar. Deswegen wurde mit einer neu präparierten Oberfläche die stufenweise Oxidation wiederholt. Zwischen den Präparationsphasen wurden die Reflexpositionen der ursprünglich von Jaeger et al. mit SPA-LEED gemessenen Oxidüberstruktur HT1 kontrolliert, die eine Oberflächeneinheit von $10.55 \times 17.88 \text{ \AA}$ mit 88.6° Innenwinkel, 24.1° gegen die NiAl-[1 $\bar{1}$ 0]-Richtung gedreht aufweist [Jae91]. Hier wurde nur vergleichsweise schwache Beugungsintensität gefunden. Mit Linear-Scans entlang der h- und k-Richtungen wurde der reziproke Raum abgesucht und aufgetretene Intensitätsmaxima mit θ -Winkelscans für verschiedene *out-of-plane*-Werte genauer untersucht (Abb. 6.29). Dabei traten an den Positionen einer Überstrukturzeile mit den Basisvektoren (in Substratkoordinaten)

$$(0.76 \ 0.03)_{\text{NiAl}} \text{ und } (-0.24 \ -1.03)_{\text{NiAl}}$$

und deren Vielfachen ungewöhnlich scharfe und intensive Reflexe auf. Diese wiesen senkrecht zur Oberfläche (entlang l) einen kontinuierlichen Intensitätsverlauf auf, sind also eindeutig einer zweidimensionalen Überstruktur zuzuschreiben. Der Symmetrie des NiAl-Substrats entsprechend war eine zweite Domäne vorhanden, deren Positionen durch Spiegelung an den h- und k-Koordinatenachsen entstehen. Ein Oxidfilm mit vergleichbaren Zellabmessungen bei der Oxidation von NiAl(110) wurde bis jetzt nicht beobachtet; diese neue Überstruktur wird im folgenden mit HT2 bezeichnet.

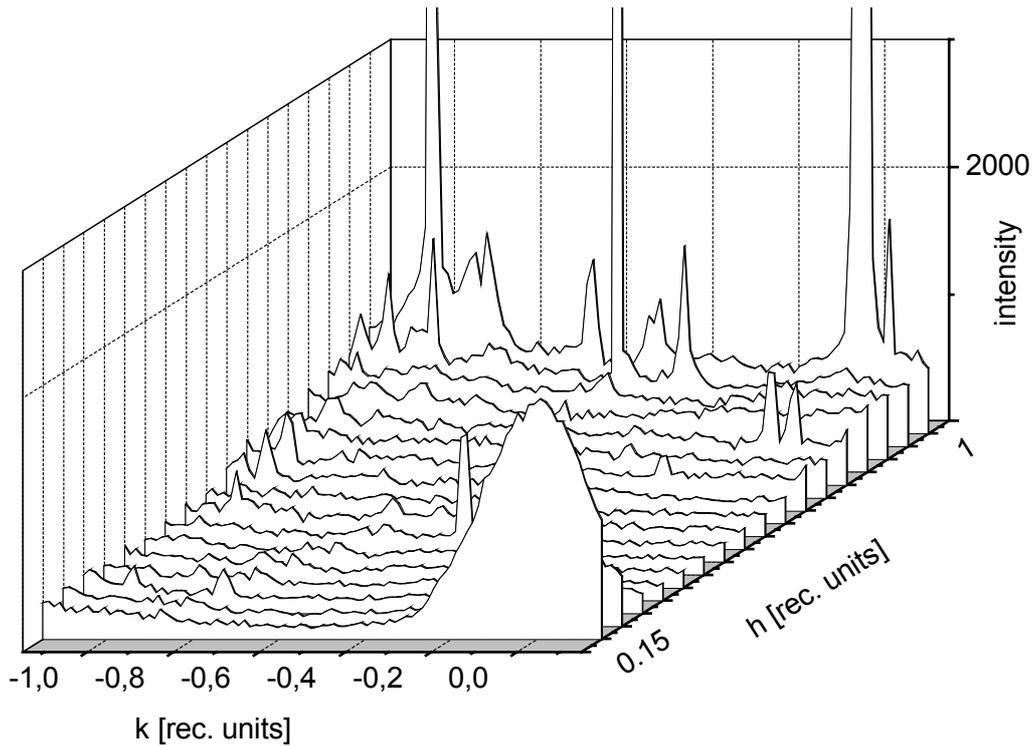


Abb. 6.29: k-Scans im reziproken Raum zur Suche nach weiteren Überstrukturreflexen. Entlang der h-Achse ([001]-Richtung von NiAl) beträgt der Abstand 0.05. Neben den intensiven Grundstrukturpositionen (vorne rechts: Flanke des (0 0)-Reflexes, hinten links (1 -1), hinten rechts (1 0)) sind schwächer einige Reflexe der Überstrukturen HT2 und HT1 sichtbar.

Tab. 6.6: Präparationsschema des SXRD-Oxidationsexperiments, mit Angabe des Auftretens der neuen Überstruktur HT2 und der bekannten HT1-Überstruktur.

Zyklus	Oxidations- temperatur [K]	Dosis [L]	Ordnungs-		Überstruktur
			Temperatur [K]	Dauer [min]	
1	520	180	990	5.5	keine Reflexe
2	850	300	1270	5.0	HT2
3	960	220	1370	2.0	HT2
4	1230	450	1230	10.0	HT2
5	1250	1030	1300	2.0	HT2
6	1260	510	1260	5.0	HT2, HT1
7	1260	230	1310	5.0	HT2, HT1

Die zeitliche Entwicklung eines der neu aufgetretenen HT2-Überstrukturreflexe ist in Abb. 6.30 während der einzelnen Präparationsschritte dargestellt. In den nach verschiedenen Oxidationsschritten gemessenen θ -Scans des Überstrukturreflexes erster Ordnung $(0.76 \ 0.03)_{\text{NiAl}}$, der im folgenden als $(1 \ 0)_{\text{HT2}}$ bezeichnet wird, tritt anfangs nur ein schwach vom Untergrund trennbarer Reflex auf. Bei der Oxidationstemperatur von 960 K (Zyklus 3) wird dieser deutlicher und gewinnt nach der Hoch-

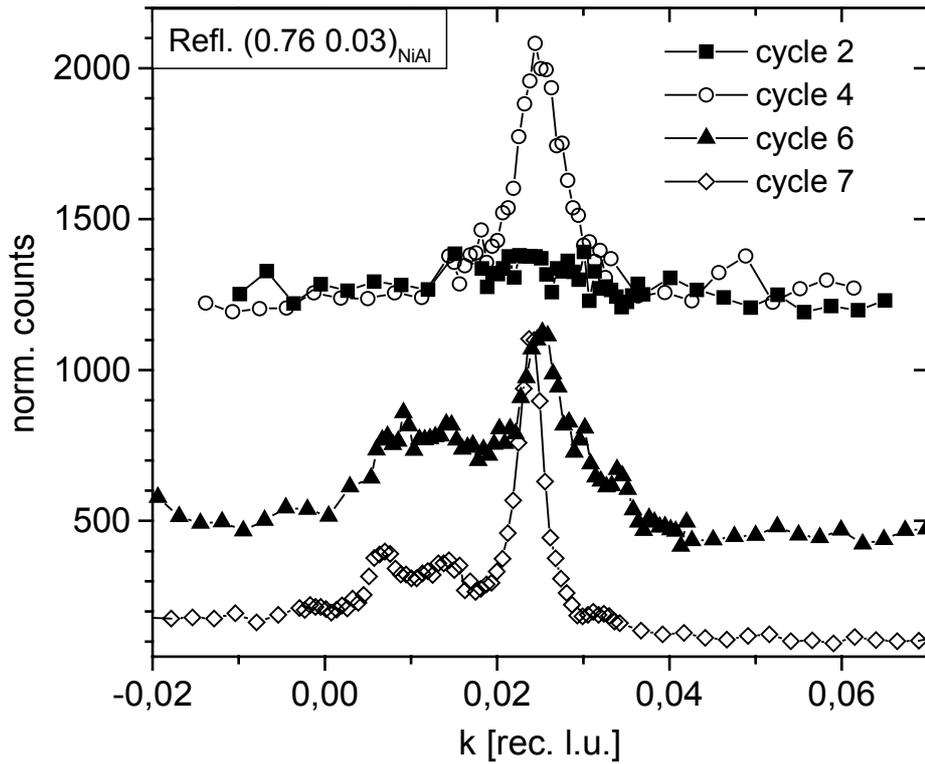


Abb. 6.30: Zeitliche Entwicklung der HT2-Überstruktur: Winkelscans des $(0.76\ 0.03\ 0.2)_{\text{NiAl}}$ -Reflexes, angetragen gegen die rez. Koordinate h des Substrats (Präparationsbedingungen wie in Tabelle 6.6). Nach Oxidation bei 1230 K in Zyklus 4 tritt ein scharf ausgeprägter Reflex auf, die geringfügig höheren Präparationstemperaturen in den folgenden Schritten führen zu einer Verringerung der Halbwertsbreite und zum Auftreten weiterer Nebenpeaks.

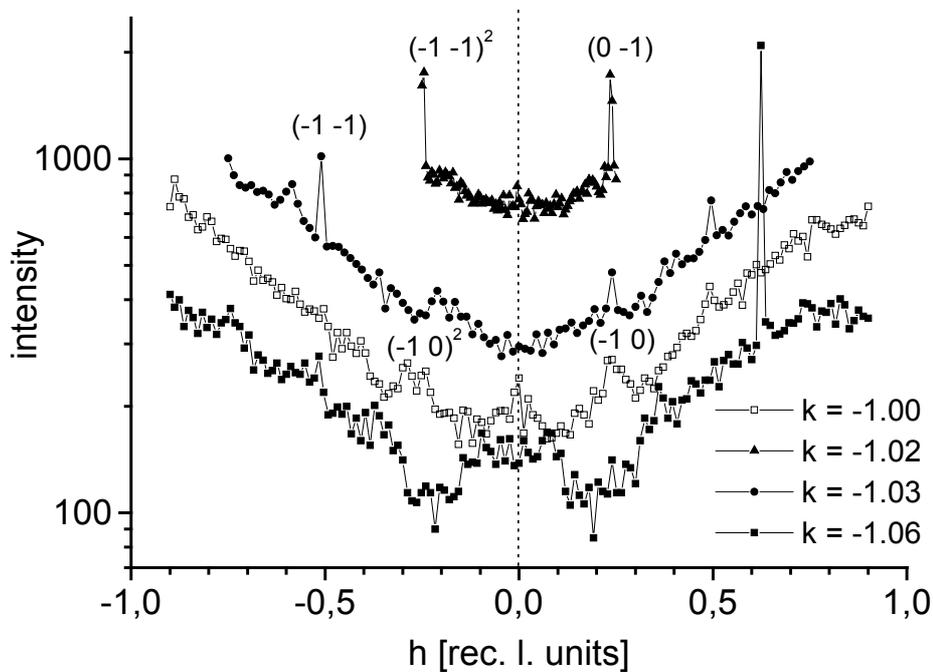


Abb. 6.31: Linescans entlang der rez. Substratkoordinate h um den Wert $k = -1$. Einige Überstrukturreflexe sind markiert (der Index 2 bezeichnet die 2. spiegelsymmetrische Domäne). Zum besseren Verständnis der Reflexpositionen siehe Abb. 6.32.

temperaturoxidation bei 1230 K in Zyklus 4 stark an Intensität. Die weiteren Oxidationsschritte bei nur geringfügig höheren Oxidations/Präparationstemperaturen führen hauptsächlich zu einer Reduktion der Halbwertsbreite und des Untergrundsignals; außerdem treten weitere Nebenpeaks (für $k = 0.012$ und 0.020) ungeklärten Ursprungs auf. Abb. 6.31 zeigen die nach dem sechsten Präparationsschritt entlang der reziproken Substratkoordinate h gemessenen Linescans in der Umgebung des Grundgitterreflexes $(0 -1)_{\text{NiAl}}$. Verschiedene Reflexe der beiden symmetrisch äquivalenten HT2-Domänen sind aufgelöst und lassen sich exakt zuordnen (siehe Reflexschema in Abb. 6.32).

In plane –Datensatz und exakte Bestimmung der HT2-Überstrukturzelle

Bereits während der Messung wurden die Transformationsmatrizen für die Reflexpositionen der neu entdeckten, in zwei Domänen auftretenden inkommensurablen HT2-Überstruktur so genau wie möglich bestimmt. Für den $(1 0)_{\text{HT2}}$ -Überstruktur-Basisvektor wurden dabei die Koordinaten $(0.76 0.03)_{\text{NiAl}}$, gefunden, für den $(0 1)_{\text{HT2}}$ -Vektor die Koordinaten $(-0.24 -1.03)_{\text{NiAl}}$. Ein Vertauschen der Vorzeichen liefert jeweils die Positionen der zweiten Domäne, die durch Spiegelung an der h - bzw. k -Koordinatenachse entsteht, wie es auch in der Schemazeichnung Abb. 6.32 deutlich wird. Dabei fallen die $(h -h)_{\text{HT2}}$ -Reflexpositionen der Überstruktur und die $(h -h)_{\text{NiAl}}$ -

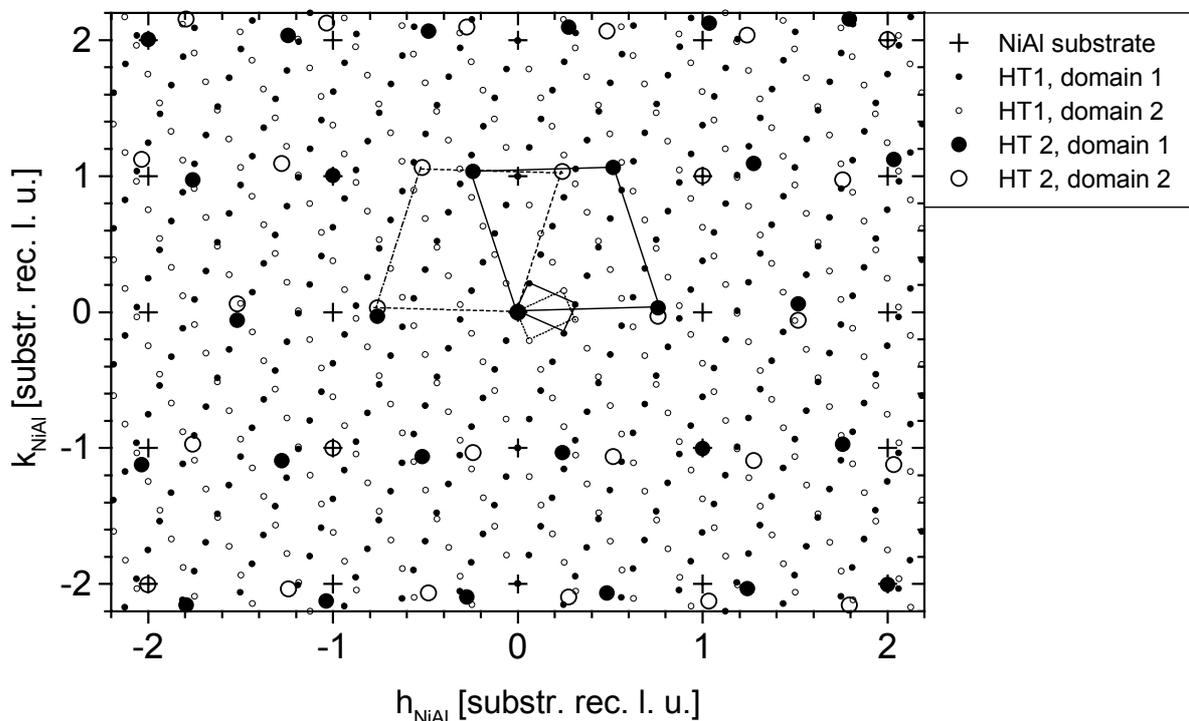


Abb. 6.32: Schematische Wiedergabe des reziproken Raums der mit SXRD gemessenen $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ -Fläche. Die Positionen der nur schwach meßbaren HT1-Struktur (Jaeger et al., [Jae91]) ist durch kleine Kreise, die der intensiven HT2-Struktur mit wesentlich kleinerer Einheitszelle durch große, gefüllte Kreise markiert. Die zweiten auftretenden Domänen sind jeweils als offene Kreise dargestellt. Entlang der $[1 \bar{1} \bar{1}]$ - (2. Domäne: $[1 \bar{1} 1]$ -) Richtung stimmen die Reflexe von Substrat und Überstruktur überein.

Oxid-Dünnschichten auf Nickelaluminium

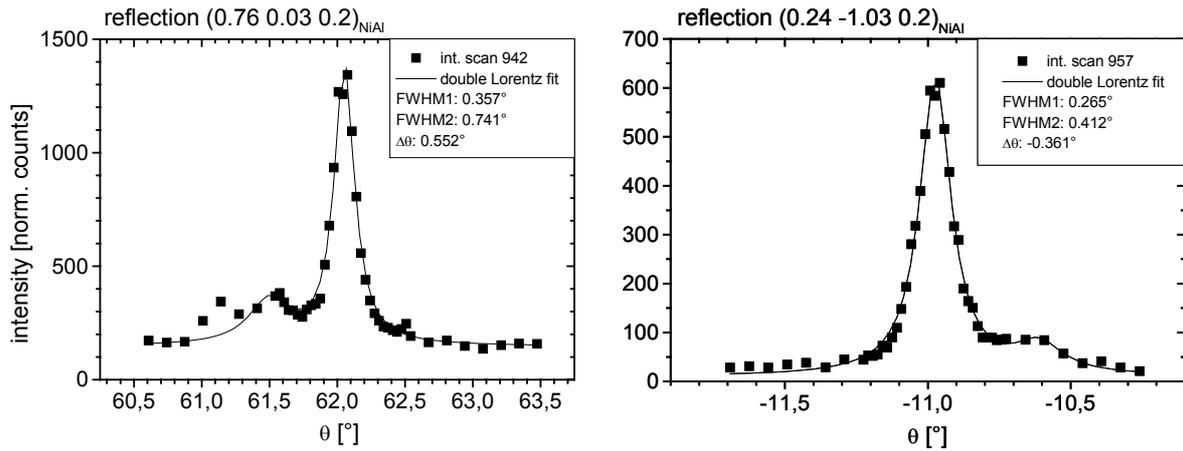


Abb. 6.33 : *in plane*- θ -Scans des $(1\ 0\ 0.2)_{HT2}$ -Reflexes der 1. Domäne (links) und des $(0\ -1\ 0.2)_{HT2}$ -Reflexes der 2. Domäne (rechts) der neuen Überstruktur (HT2).

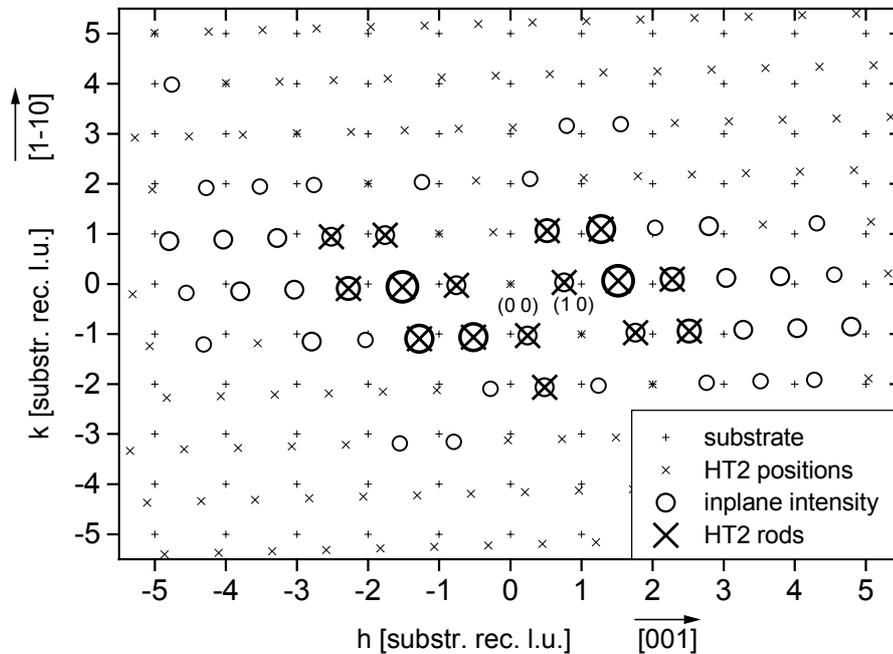


Abb. 6.34: Gemessener Bereich des reziproken Raumes der HT2-Überstruktur. Die *in plane*-Reflexe sind als offene Kreise dargestellt (Radius entspricht der Intensität), die gemessenen Überstrukturstäbe sind als Kreuze angegeben.

Positionen des NiAl(110)-Substrats zusammen, gleiches gilt analog für die zweite spiegelsymmetrische Domäne. Wie bei dem bekannten, uniaxial kommensurablen HT1-Oxidfilm ist hier eine Registratur von (Oxid-) Überstruktur und der NiAl-Metalloberfläche entlang einer Richtung vorhanden.

Eine genauere Bestimmung der Zellparameter war mit der großen Zahl von *in plane*-Reflexen der HT2-Überstruktur möglich, die bei einem senkrechten Impulsübertrag $l = 0.2$ gemessen wurden. Für diese und alle weiteren Scans der HT1- und HT2-Überstrukturreflexe wurde aus Intensitätsgründen ein Einfallswinkel von 0.15° gewählt.

Es konnte ein fast vollständiger Datensatz für den Reflexbereich von $h_{\text{HT2}} = -6$ bis $+6$ und $k_{\text{HT2}} = -3$ bis $+3$ mit insgesamt 49 signifikanten Intensitäten gemessen werden. Abb. 6.33 zeigt die Winkelscans des $(1\ 0)_{\text{HT2}}$ -Reflexes der ersten und des $(0\ 1)_{\text{HT2}}$ -Reflexes der zweiten Domäne. Die FWHM-Halbwertsbreite der Reflexe liegt in der Größenordnung von 0.3° und ist damit etwa 3 - 5 mal größer als bei den Substratreflexen der reinen NiAl(110)-Oberfläche. Daraus läßt sich eine mittlere Domänengröße von $200\ \text{Å}$ für die Überstruktur abschätzen, vernachlässigt man andere Ursachen für die Reflexverbreiterung. In Abb. 6.34 ist der Bereich des reziproken Raumes dargestellt, in dem meßbare *in plane*-Intensitäten (offene Kreise) existierten. Die Kreisdurchmesser geben dabei die Stärke der Intensität wieder. Entlang der Diagonalen in $[1\ \bar{1}\ \bar{1}]$ -Richtung ist wegen der Koinzidenz mit den Substratpositionen die Messung der Überstrukturreflexe nicht möglich.

Mit dem *in plane*-Datensatz wurde die Pattersonfunktion berechnet, die als Autokorrelationsfunktion der räumlichen Elektronendichteverteilung die charakteristischen atomaren Verschiebungsvektoren innerhalb der Elementarzelle wiedergibt. Das Ergebnis in Abb. 6.35 zeigt zwei wesentliche Eigenschaften: Neben den an den Ecken der Elementarzelle liegenden Hauptmaxima treten noch vier relativ schwache Nebenmaxima an den Positionen $(0\ 0.5)$ und $(0.33\ 0.41)$ auf. Die Korrelationsmaxima sind entlang der hier mit x bezeichneten Zellachse massiv verbreitert. Dies könnte darauf hindeuten, daß die gemessene HT2-Zelle nur eine kleinste Untereinheit einer größeren modulierten Überstruktur darstellt, die entlang der Richtung des ersten Basisvektors (1.6° gegen $[1\ \bar{1}\ 0]$ gedreht) scharf definiert, entlang der Richtung des zweiten dagegen stark verzerrt ist. Dagegen spricht allerdings das Ergebnis der im reziproken Raum zwischen den Reflexen durchgeführten Linescans, die keinen Hinweis auf eine höhere Ordnung gaben.

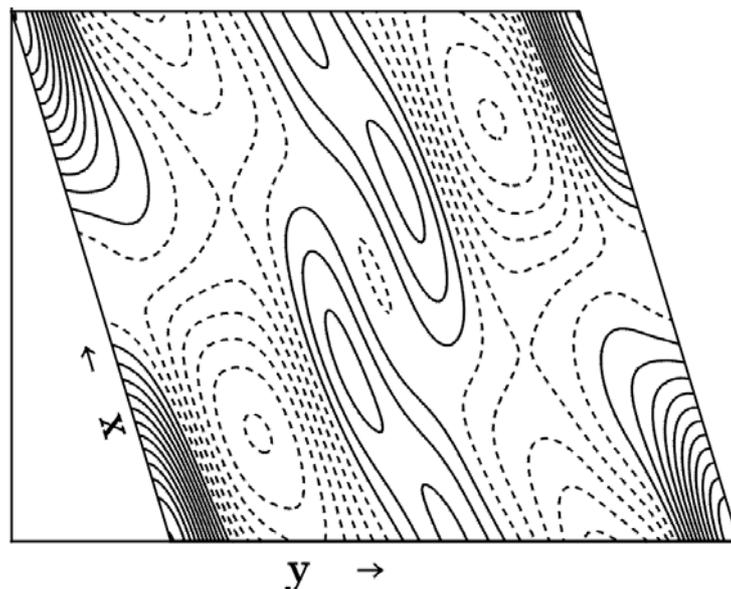


Abb. 6.35: Pattersonfunktion der HT2-Überstruktur. Die dargestellte y -Richtung der Zelle ist um 1.6° gegen die $[1\ \bar{1}\ 0]$ -Richtung der NiAl(110)-Oberfläche gedreht. Die durchgezogenen Konturlinien zeigen vier weitere Maxima. Alle Maxima sind nur entlang $[1\ \bar{1}\ 0]$ scharf definiert und entlang der anderen Hauptrichtung stark verschmiert.

Eine exaktere Bestimmung der Dimension der Überstrukturzelle und deren Orientierung zum Substrat konnte durch Anpassung der Zentralpeaks in den Winkelscans in Abhängigkeit von h und k durchgeführt werden. Somit war eine Korrektur von Einflüssen der Fehlorientierung der Probenoberfläche (siehe Anhang) möglich, die einen systematischen Fehler der auf diese Weise bestimmten h - und k -Reflexkoordinaten verursachte. Wegen der Richtung der Fehlorientierung betraf dies vor allem die k -Positionen. Gleichzeitig wurde mit den $(h\ 0)_{HT2}/(-h\ 0)_{HT2}$ und $(0\ k)_{HT2}/(0\ -k)_{HT2}$ -Reflexpaaren der relative Orientierungswinkel der Überstrukturzelle zum NiAl-Substrat bestimmt und mit verschiedenen $(h\ k)_{HT2}$ -Kombinationen der Innenwinkel der Überstrukturzelle. Eine Anpassung aller Werte innerhalb der Fehlergrenzen, um Reflexkoordinaten, Orientierungsrichtungen und Innenwinkel möglichst gut in Einklang zu bringen, liefert folgende Zellparameter für den reziproken Raum (\bar{c}_1^*, \bar{c}_2^* : Überstruktur-, \bar{a}_1^*, \bar{a}_2^* : NiAl-Substratpositionen):

<p style="text-align: center;">Reziproker Raum</p> $\bar{c}_1^* = \begin{pmatrix} 0.7588 \pm 0.0001 \\ 0.0299 \pm 0.0003 \end{pmatrix}_{NiAl}, \quad \bar{c}_2^* = \begin{pmatrix} -0.2414 \pm 0.0003 \\ 1.0326 \pm 0.0003 \end{pmatrix}_{NiAl},$ <p style="text-align: center;">also $\begin{pmatrix} \bar{c}_1^* \\ \bar{c}_2^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.7588 & 0.0299 \\ -0.2414 & 1.0326 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{a}_1^* \\ \bar{a}_2^* \end{pmatrix}$</p> $c_1^* = 1.6521 \text{ \AA}^{-1}, \quad c_2^* = 1.6737 \text{ \AA}^{-1}$ $\angle(\bar{c}_1^*, \bar{c}_2^*) = 106.699^\circ, \quad \angle(\bar{c}_1^*, \bar{a}_1^*) = 1.596^\circ,$	(6.3)
---	-------

Die reziproke Zelle mit den Innenwinkel von 106.699° und 73.301° ist um 1.596° gegen die \bar{a}_1^* -Richtung ($[001]$) gedreht (siehe auch Abb. 6.36). Im Rahmen der Meßgenauigkeit fallen die $(h\ -h)_{HT2}$ -Reflexpositionen und die $(h\ -h)_{NiAl}$ -Positionen des NiAl(110)-Substrats exakt zusammen.

Im Realraum besitzt die HT2-Überstruktur eine Einheitsmasche mit den fast gleich großen Seitenlängen von 3.971 \AA und 3.919 \AA bei einem Innenwinkel von 73.301° :

<p style="text-align: center;">Direkter Raum</p> $\bar{c}_1 = \begin{pmatrix} 3.7700 \\ 1.2464 \end{pmatrix} \text{ \AA}, \quad \bar{c}_2 = \begin{pmatrix} -0.1091 \\ 3.9179 \end{pmatrix} \text{ \AA}$ <p style="text-align: center;">also $\begin{pmatrix} \bar{c}_1 \\ \bar{c}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.3059 & 0.3053 \\ -0.0378 & 0.9596 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{a}_1 \\ \bar{a}_2 \end{pmatrix}$</p> $\bar{c}_1 = 3.971 \text{ \AA}, \quad \bar{c}_2 = 3.919 \text{ \AA}$ $\angle(\bar{c}_1, \bar{c}_2) = 73.302^\circ, \quad \angle(\bar{c}_1, \bar{a}_1) = 18.295^\circ$	(6.4)
---	-------

Die Zelle ist dabei um 1.596° gegen die $[1\bar{1}0]$ -Richtung auf der NiAl(110)-Oberfläche gedreht bzw. 18.295° gegen die $[001]$ -Richtung. Im Kasten Gl. 6.4 sind die strukturellen Parameter zusammengefaßt (die Elemente der Transformationsmatrix sind mit einem Fehler von 0.0005 behaftet). Die relative Ausrichtung der vergleichsweise kleinen Überstrukturzelle zum Substrat zeigt Abb. 6.36. Die Orientierung entlang der NiAl(110)-Zelldiagonalen, also der Oberflächenrichtung mit der höchsten Dichte an Substratatomen, könnte durch eine energetisch besonders günstige Position der bindenden Interface-Sauerstoffatom des Oxids erklärt werden.

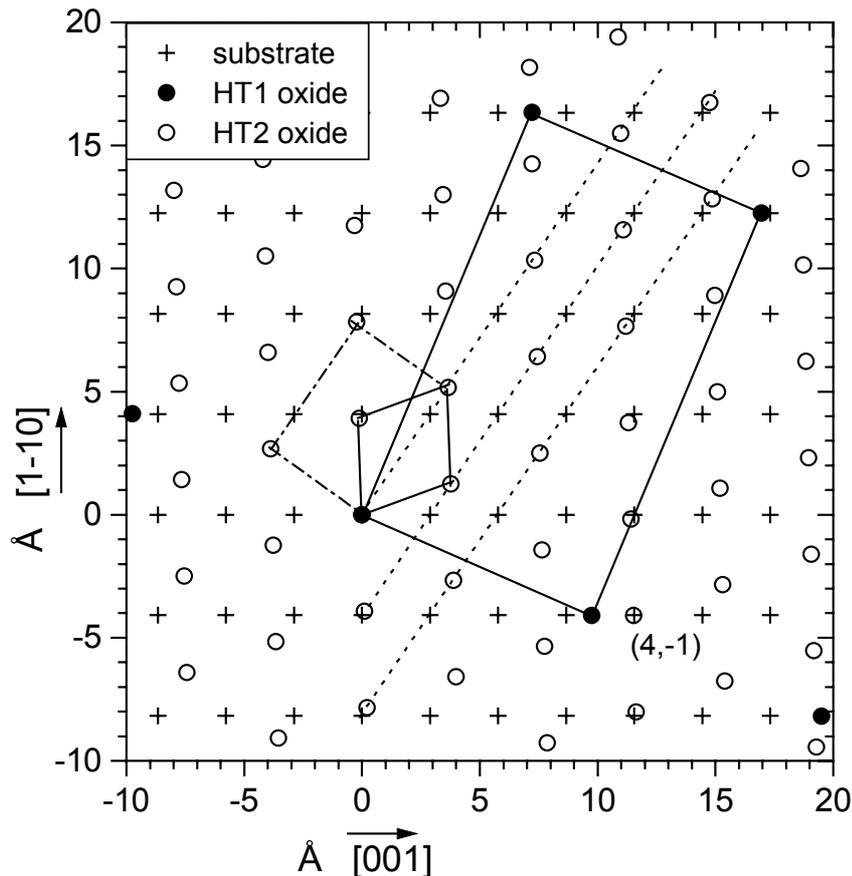


Abb. 6.36: Gitterpositionen von NiAl(110)-Substrat (+), HT1-Oxidstruktur (●) mit nahezu rechtwinkliger und der neu aufgetretenen HT2-Struktur (○) mit schiefwinkliger Einheitszelle in durchgezogenen Linien. Es ist jeweils nur eine Domäne abgebildet. Die HT2-Gitterpunkte sind entlang der Diagonalen der Substratzelle aufgereiht.

Messung der HT2-Überstrukturstäbe

Insgesamt wurden 16 komplette Überstrukturstäbe für Werte der senkrechten Koordinate von $l = 0.2$ bis 3.3 gemessen, deren Position in Abb. 6.34 in Form von Kreuzen markiert ist. Bis auf den $(0 -1)$ - und den $(0 -2)$ -Stab befinden sich jeweils auch die zum Ursprung punktsymmetrischen Stäbe darunter. Die Meßdaten für die vollständig korrigierten integralen Intensitäten sind in Abb. 6.37 abgebildet. Dabei wurden die aufgrund der zwei vorhandenen Körner aufgespaltenen Reflexe (darunter auch die *in plane*-Reflexe) auf die selbe Weise behandelt wie bei der reinen NiAl(110)-Fläche,

Oxid-Dünnschichten auf Nickelaluminium

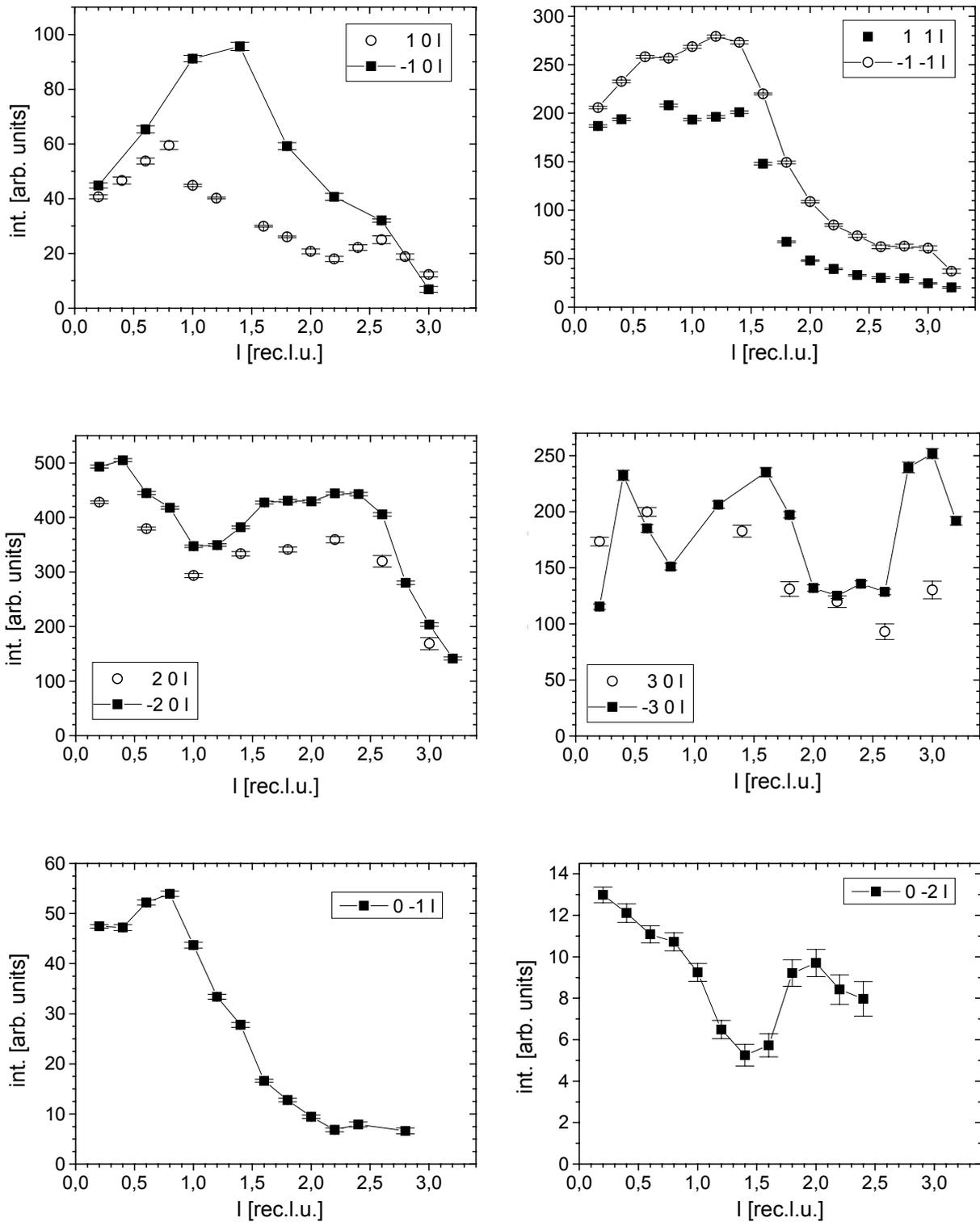


Abb. 6.37: Gemessene Überstrukturstäbe einer Domäne der HT2-Oxidstruktur: korrigierte Integralintensität gegen senkrechten Impulsübertrag l . Die Intensitätsdifferenzen der symmetrisch äquivalenten $(h\ k)$ - und $(-h\ -k)$ -Stäbe sind wesentlich.

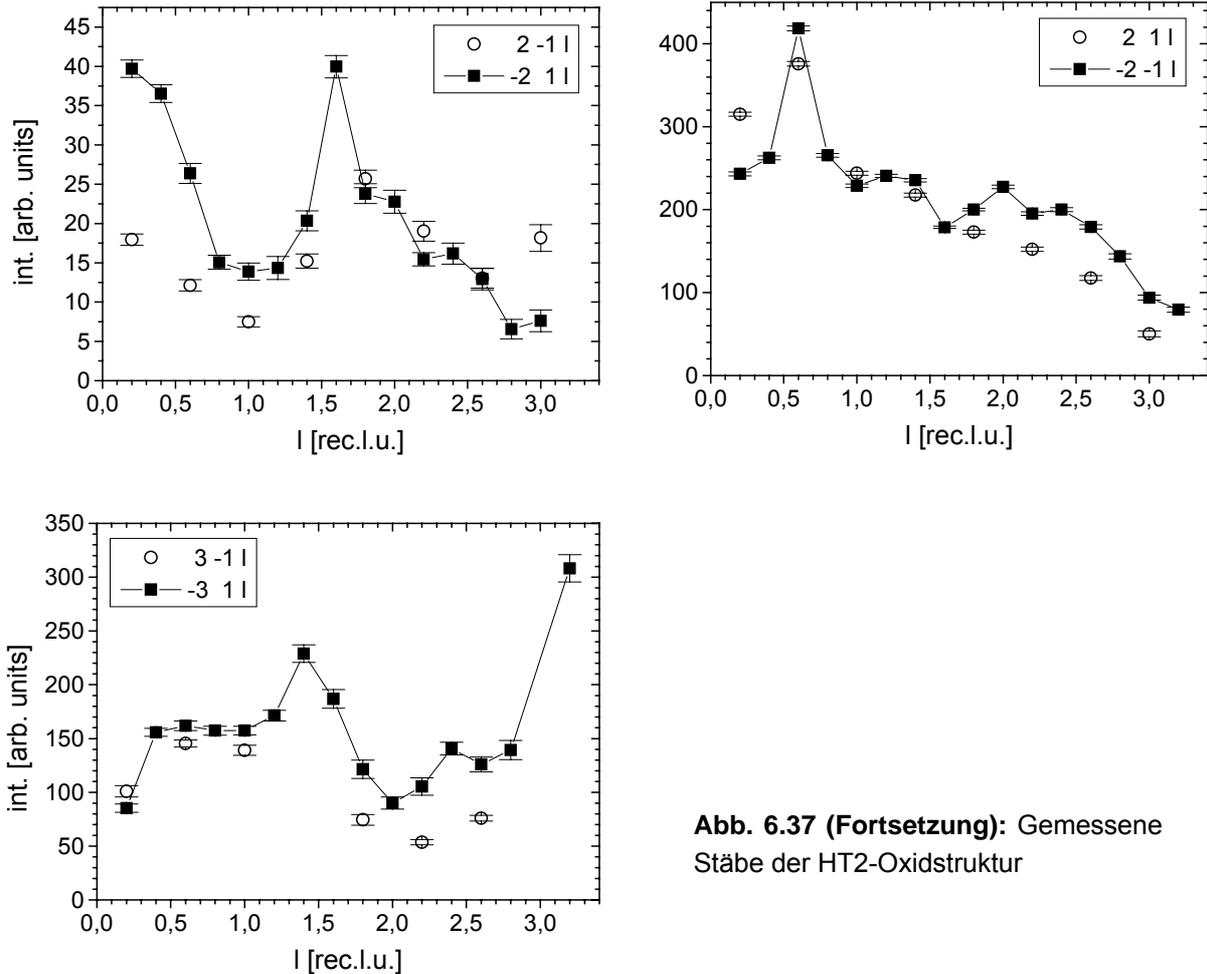


Abb. 6.37 (Fortsetzung): Gemessene Stäbe der HT2-Oxidstruktur

entsprechend dem im Anhang beschriebenen Vorgehen. Viele Stäbe zeigen einen klar modulierten Verlauf, ein Beleg dafür, daß die HT2-Struktur aus mehr als einer (Adsorptions-) Lage bestehen muß. Die teilweise geringe Übereinstimmung der Reflexintensitäten bei den symmetrisch äquivalenten Stäben läßt sich zum einen durch die Fehlorientierung, zum anderen auch durch einen inhomogenen Flächenanteil, etwa durch Wachstum entlang von Korngrenzen oder Terrassenstufen, erklären. Vor allem wegen der ersichtlich geringen gemessenen Symmetrieäquivalenz der Intensitäten war eine konkrete Analyse verschiedener Oxidfilm-Strukturmodelle im Rahmen einer Strukturanalyse nicht möglich.

Messung der HT1-Überstruktur

In den vorausgegangenen LEED-Untersuchungen trat bereits bei geringen Sauerstoffdosen (< 1000 L) und moderaten Präparationstemperaturen die bekannte HT1-Überstruktur auf, die zuerst von Jaeger et al. beschrieben wurde [Jae91]. Dagegen zeigte sich im Röntgenexperiment erst nach dem 6. Präparationszyklus bei der sehr hohen Oxidations- und Ordnungstemperatur von 1260 K schwache, vom diffusen Untergrundsignal trennbare Reflexe an den entsprechenden Positionen. Die Probe

war zu diesem Zeitpunkt knapp 2700 L Sauerstoff ausgesetzt. Auch in der nach dem letzten Präparationsschritt durchgeführten systematischen Suche, bei der jeweils Scans für die vertikalen Positionen $l = 0.3, 0.6$ und 1.0 durchgeführt wurden, konnten nicht an allen HT1-Reflexpositionen Intensität gemessen werden. In Abb. 6.38 sind die Überstrukturpositionen mit meßbaren Intensitäten durch offene Kreise markiert, die unregelmäßig über den reziproken Raum verteilt sind. Der Grund für das Verschwinden der Intensitäten liegt in dem hohen, mit l stark ansteigenden Untergrundsignal. Daher war es leider unmöglich, die für eine Strukturanalyse ausreichende Anzahl an intensiven Reflexen entlang der Überstrukturstäbe zu messen. Auch war wegen des intensitätsbedingt nötigen geringen Einfallswinkels von 0.15° die Auswirkungen der fehlorientierten Fläche auf punktsymmetrischen Reflexe besonders stark. Eine Zusammenstellung der θ -Scans für die ausgeprägteren Reflexe, die auch für die exakte Bestimmung der Elementarzelle verwendet wurden, zeigt Abb. 6.39.

Die aus dem Datenfit erhaltenen FWHM-Halbwertsbreiten der ideal lorentzförmigen Reflexe bei $l = 0.4$ (bzw. $l = 0.3$) streuen sehr eng um den Mittelwert von $0.480^\circ \pm 0.03^\circ$. Sie sind also um etwa 60 % gegenüber den HT2-Reflexen verbreitert. Aus der Winkelbreite errechnet sich eine mittlere Größe der Oxidomänen zu 230 \AA , vernachlässigt man andere Ursachen für die Reflexverbreiterung.

Die Integralintensitäten der HT2-Reflexe der neuen Oxidstruktur sind im Vergleich mit denen HT1-Struktur im Mittel etwa 10 bis 15 mal stärker. Da die Elementarzelle der bekannten Oxidstruktur mit einer Fläche von 189.0 \AA^2 eine um einen Faktor 12.68 größere Fläche beansprucht als die der HT1-Struktur mit 14.91 \AA^2 , finden sich entsprechend weniger kohärente Streuzentren, die in einen Reflex streuen. Daher kann

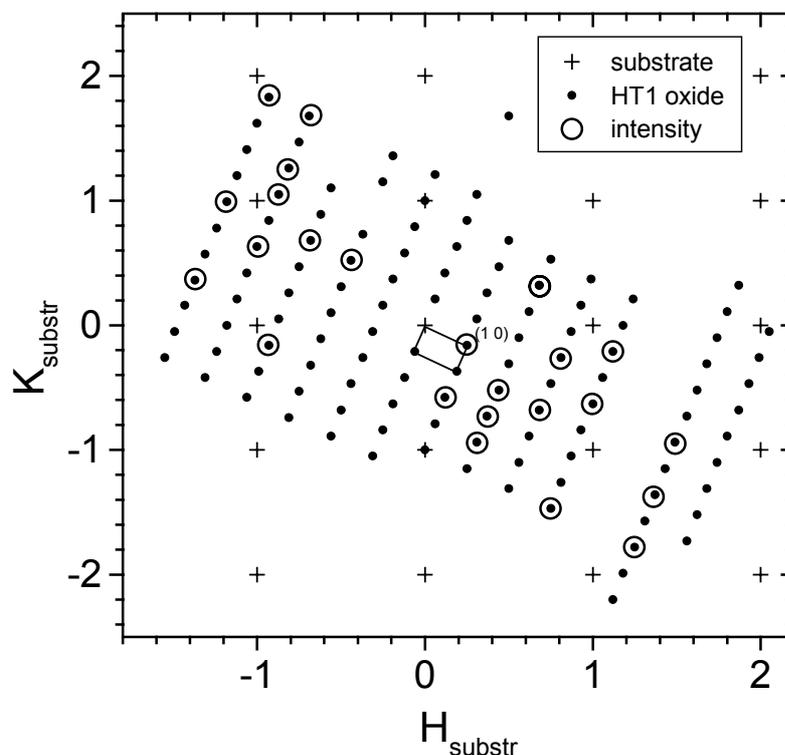


Abb. 6.38: Gemessene Positionen der 1. Domäne des HT1-Oxidfilms (•). Die nachgewiesenen Intensitäten sind durch offene Kreise (○) markiert.

Oxid-Dünnschichten auf Nickelaluminium

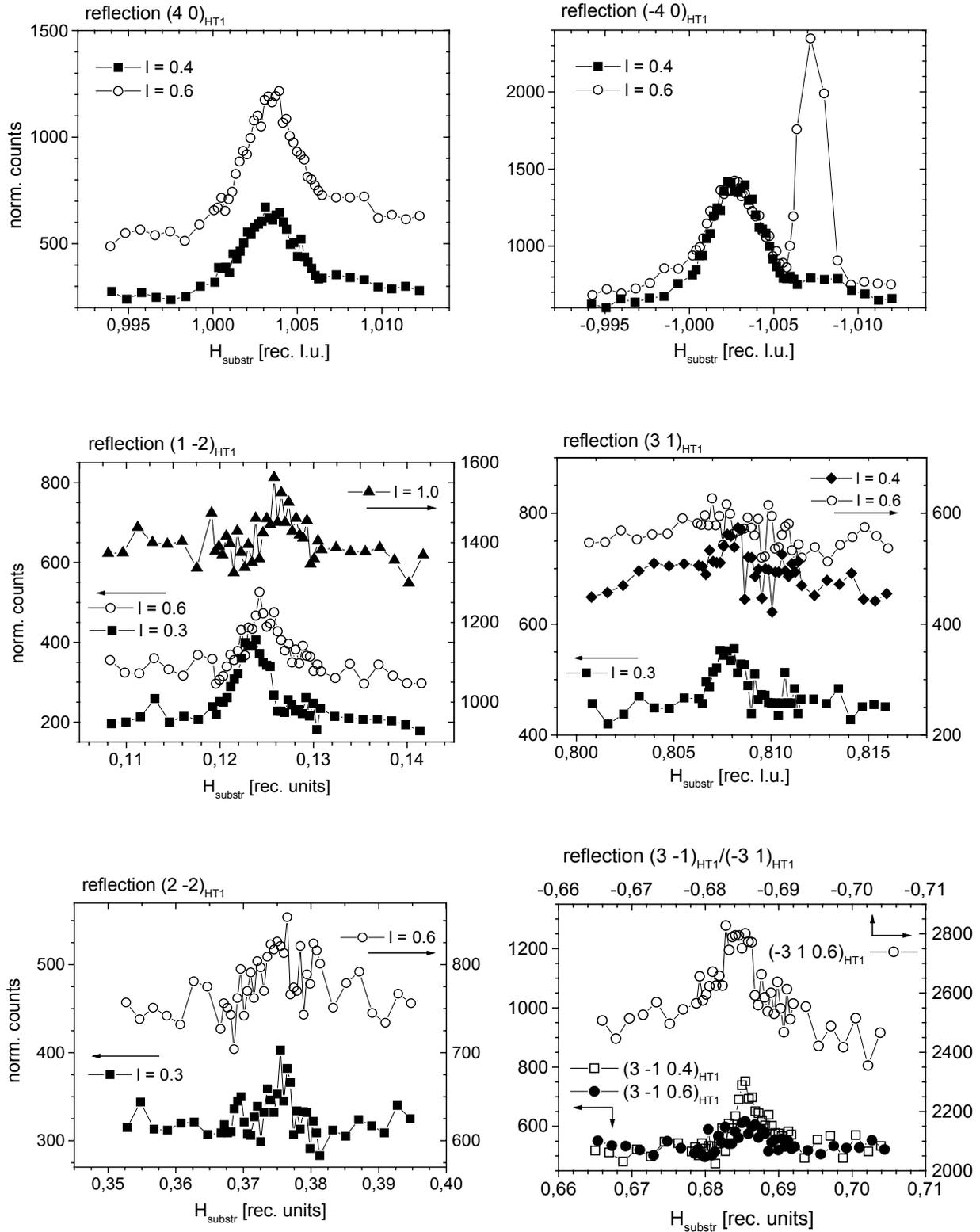


Abb. 6.39: Zusammenstellung verschiedener θ -Scans der HT1-Überstrukturreflexe. Die höchsten Intensitäten treten bei den $(4\ 0)_{HT1}$ - und $(-4\ 0)_{HT1}$ -Reflexen auf mit einem bei $I = 0.4$ besonders starken Nebenpeak. Die $(1\ -2)_{HT1}$ -, $(3\ 1)_{HT1}$ - und $(2\ -2)_{HT1}$ -Scans zeigen den teils drastischen Anstieg des diffusen Untergrunds mit wachsendem I . Die äquivalenten $(3\ -1)_{HT1}$ - und $(-3\ 1\ 0.6)_{HT1}$ -Reflexe weisen deutlich verschiedene Intensitäten auf.

eine in etwa gleiche Bedeckung der Substratoberfläche mit den HT1 und HT2-Oxiden gefolgert werden, nimmt man an, daß beide Strukturen nebeneinander existieren¹⁰.

Die Überstrukturparameter des bekannten Oxidfilms (HT1) sind wegen der breiten Reflexe mit einem größeren Fehler als bei der HT1-Struktur behaftet. Die Kästen 6.5 und 6.6 geben eine Zusammenfassung der Zellabmessungen und -orientierung im reziproken und direkten Raum wieder. Die Genauigkeit der Parameter, auf die selbe Weise wie bei der HT1-Struktur bestimmt, übertrifft allerdings die bisher aus SPA-LEED-Messungen berichteten Werte. Für die reziproken Werte beläuft sich der Fehler auf $(\pm 0.0005)_{\text{NiAl}}$, mit \vec{b}_1^*, \vec{b}_2^* werden Überstruktur-, mit \vec{a}_1^*, \vec{a}_2^* die NiAl-Substratpositionen bezeichnet:

<p>Reziproker Raum</p> $\vec{b}_1^* = \begin{pmatrix} 0.2498 \\ -0.1558 \end{pmatrix}_{\text{NiAl}}, \quad \vec{b}_2^* = \begin{pmatrix} 0.0626 \\ 0.2107 \end{pmatrix}_{\text{NiAl}}, \text{ also}$ $\begin{pmatrix} \vec{b}_1^* \\ \vec{b}_2^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.2498 & -0.1558 \\ 0.0626 & 0.2107 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1^* \\ \vec{a}_2^* \end{pmatrix}$ $b_1^* = 0.5942 \text{ \AA}^{-1}, \quad b_2^* = 0.3517 \text{ \AA}^{-1}$ $\angle(\vec{b}_1^*, \vec{b}_2^*) = 91.008^\circ, \quad \angle(\vec{b}_1^*, \vec{a}_1^*) = 23.799^\circ,$	(6.5)
---	-------

<p>Direkter Raum</p> $\vec{c}_1 = \begin{pmatrix} 9.752 \\ -4.099 \end{pmatrix} \text{ \AA}, \quad \vec{c}_2 = \begin{pmatrix} 7.327 \\ 16.299 \end{pmatrix} \text{ \AA}, \text{ also}$ $\begin{pmatrix} \vec{c}_1 \\ \vec{c}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3.378 & -1.004 \\ 2.538 & 3.992 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix}$ $c_1 = 10.578 \text{ \AA}, \quad c_2 = 17.870 \text{ \AA}$ $\angle(\vec{c}_1, \vec{c}_2) = 88.992^\circ, \quad \angle(\vec{c}_1, \vec{a}_1) = 22.791^\circ$	(6.6)
---	-------

Eine Darstellung der großen Überstrukturzelle im Vergleich mit der zweiten Oxidstruktur und dem Substrat ist in Abb. 6.36 (S. 166) gegeben. Während die strukturelle Adaption mit dem Substrat bei dem HT2-Oxid entlang der Diagonalen der NiAl(110)-Zelle verläuft, scheinen die Gitterpunkte der HT1-Zelle entlang der [001]-Richtung (Richtung der Ni- bzw. Al-Atomreihen) verteilt zu sein. Die Abweichung der Elemente der 2. Spalte der Überstrukturmatrix in (6.4) von den ganzen Zahlen 1 und 4 liegt auch noch fast innerhalb des Fehlerintervalls von ± 0.005 . Es ist daher wahrscheinlich, daß das HT1-Oxid an das Substrat entlang [001] angepaßt ist, etwa durch Bindungen an die Atome der Aluminiumreihen.

¹⁰ Dies setzt natürlich vergleichbare Streueigenschaften voraus, etwa wenn es sich bei beiden Überstrukturen um stöchiometrische Aluminiumoxide handelt.

Reflektivitätsmessung

Im (0 0)-Beugungsstab, in den ausschließlich die vertikalen Positionen der Atomlagen eingehen, überlagern sich die Beiträge von Trägersubstrat und Adsorbatschichten. Diese reduzierte Information ist sehr nützlich, um auch ohne genaue Kenntnis der lateralen Anordnung die Anzahl der Atomlagen, Zusammensetzung und Dicke eines adsorbierten Filmes zu analysieren.

Im Rahmen des Synchrotronexperimentes wurde die spektrale Intensität der oxidierten NiAl-Fläche unter Verwendung des χ -Diffraktometerkreises (siehe Schema S. 33) gemessen. Der Einfallswinkel und der durch die Detektorposition festgelegte Ausfallswinkel werden dabei gleich groß gehalten und in jedem Scan schrittweise erhöht. Für die Durchführung der χ -Scans wird dabei die Probenoberfläche entlang einer zum einfallenden Strahl parallelen Achse verkippt. Bei einer Variation des Einfallswinkels α_i von $0.5^\circ - 17.2^\circ$ konnte der (0 0)-Stab von $l = 0.2 - 3.9$ gemessen werden. Nach den Korrekturen und Aussonderung der Reflexe mit zu hohen Fehlerintervallen standen für die Analyse 36 Intensitätswerte zur Verfügung, die über einen Bereich von zwei Größenordnungen variierten. Es wurden eine unterschiedliche Anzahl und Art von Atomlagen für die Zusammensetzung des Oxidfilms auf dem NiAl(110)-Kristalls getestet, und dabei jeweils die z-Positionen des Adsorbats und der obersten 2 NiAl-Lagen bei der Verfeinerung freigegeben, zusätzlich auch die Besetzungsfaktoren variiert. In einem letzten Schritt wurden die isotropen Temperaturfaktoren angepasst¹¹.

Abb. 6.40 zeigt die gemessene Reflektivitätskurve zusammen mit gerechneten Daten für die reine NiAl(110)-Terminierung und eine einfache Adsorbatschicht (O bzw. Al). Nach dem Anpassen der strukturellen und Temperatur-Parameter zeigte sich auch qualitativ keine gute Übereinstimmung ($R_w = 0.50$ bzw. 0.26 , alle R-Werte beziehen sich auf die Intensitäten, $|F_{hkl}|^2$). Der Pfeil markiert hier das erste Maximum der Reflektivitätskurve bei $l = 0.69$, woraus bereits eine Dicke der Oxidschicht von ca. 6.0 \AA abgeleitet werden kann.

¹¹ In diesem Zusammenhang müssen zwei Bemerkungen getroffen werden: Möglicherweise besteht die Oberfläche aus zwei verschiedenen Strukturen in vergleichbarem Anteil, wie in auf S. 169 dargestellt, die als Mischung in die Reflexintensitäten eingehen würden. Hier wird wegen der begrenzten Information von nur einer dominierenden Terminierung ausgegangen. Zum anderen ist es wichtig, die Unempfindlichkeit der gemessenen (0 0)-Intensitäten gegenüber der Atomsorte einer Lage zu berücksichtigen, wenn in der Analyse gleichzeitig die atomaren Besetzungsfaktoren angepasst werden sollen. Dies ist hier jedoch nötig, da die genaue Zusammensetzung des Oxidfilms unbekannt ist. Die Besetzungsfaktoren müssen sich aber (auf die Fläche der untersuchten NiAl(110)-Zelle (11.79 \AA^2) bezogen) innerhalb charakteristischer Grenzen bewegen: Für eine Metallebene ist die obere Schranke der Wert 2 wie in der bereits relativ dichten NiAl(110)-Lage, für eine dichtgepackte (111)-Lage des reinen Al-Volumenkristalls liegt der Wert bei 1.66. Für Sauerstoff ergibt die Annahme einer hexagonalen Lage mit für Al_2O_3 typischen O-O-Bindungsabständen von $2.6 - 3.0 \text{ \AA}$ Besetzungsfaktoren von $2.0 - 1.5$. Höhere Besetzungsfaktoren sind nur zulässig, wenn zur Erhaltung der Bindungsabstände ein starkes *Buckling* angenommen wird, das sich im Fit als extrem hoher Temperaturfaktor äußern würde.

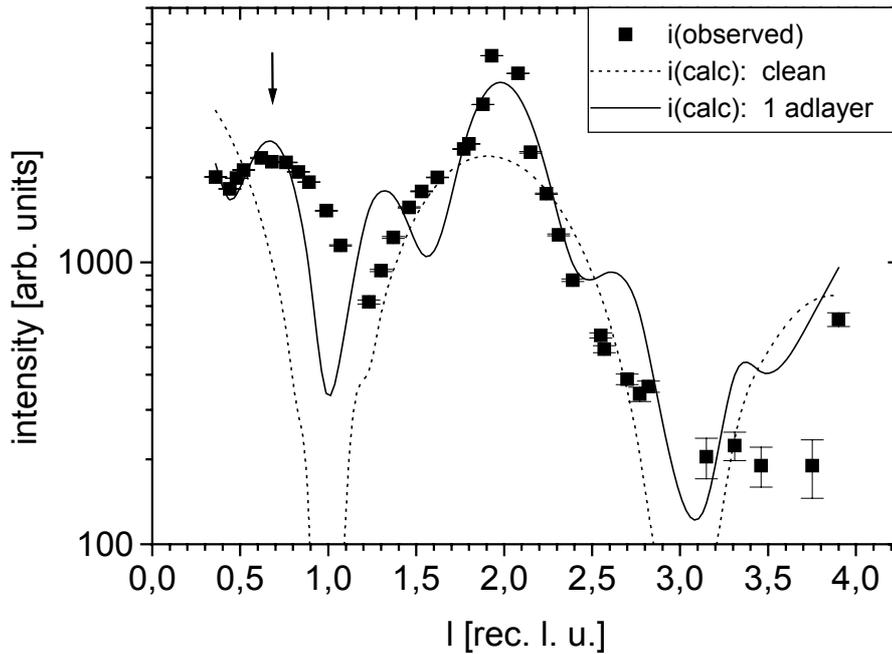


Abb. 6.40: Gegenüberstellung der gemessenen Reflektivität von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ (ausgefüllte Quadrate) und den angefitzten Modellen für die reine Metalloberfläche (gestrichelte Linie) und eine einfache Adsorbatlage (durchgezogene Linie). Die Adsorbatlage (Besetzungsfaktor 2.8 für O, 1.7 für Al) befindet sich 2.011\AA oberhalb der äußersten Substratlage, die ein *Rippling* von 0.3\AA besitzt.

Um die gemessene Reflektivität gut wiederzugeben, ist eine Mindestzahl von fünf Atomlagen auf dem NiAl-Substrat nötig, dessen stöchiometrische Zusammensetzung unverändert gehalten und die z-Positionen der obersten Ni/Al-Lage freigegeben wurden. Zusätzlich eingeführte Atomlagen ergeben leichte Verbesserungen in der Übereinstimmung, allerdings bei unrealistisch niedrigen Besetzungsfaktoren. In der folgenden Tab. 6.6 sind die angepaßten Parameter bei der Rechnung mit fünf Oxidlagen aufgelistet, die Übereinstimmung mit dem Experiment ist in Abb. 6.41 graphisch wiedergegeben.

Die oberste Al/Ni-Lage des oxidbedeckten Substrats zeigt eine tendenziell vergleichbare differentielle Relaxation wie die reine Fläche, dabei ist das *rippling* mit 0.412\AA mehr als doppelt so groß (ein geringerer Wert hätte eventuell durch höhere Temperaturfaktoren für die oberen Substratlagen erzielt werden). Auf die nach außen relaxierte äußerste Al-Lage des Substrats (6Al) folgt im Abstand von 1.7\AA eine Aluminiumlage (5Al), deren Besetzungsfaktor von 1.511 einer dichtgepackten Al(111)-Ebene entspricht, eine mögliche Adaptionlage zur darauffolgenden Sauerstoffschicht (O_4) mit etwa der selben Anzahl an Atomen. Die in einem geringen Abstand von 1\AA folgende 3Al -Schicht ist mit dem Wert von 0.37 nur schwach besetzt, stärker die folgende 2Al - und die terminierende 1O -Sauerstofflage (0.77 und 0.79). Die Temperaturfaktoren der Aluminiumlagen (B-Faktoren: $3.4 - 5.1\text{\AA}^2$) sind wesentlich größer als die der scharf definierten Sauerstofflagen, ein Hinweis auf ein starkes *Buckling*.

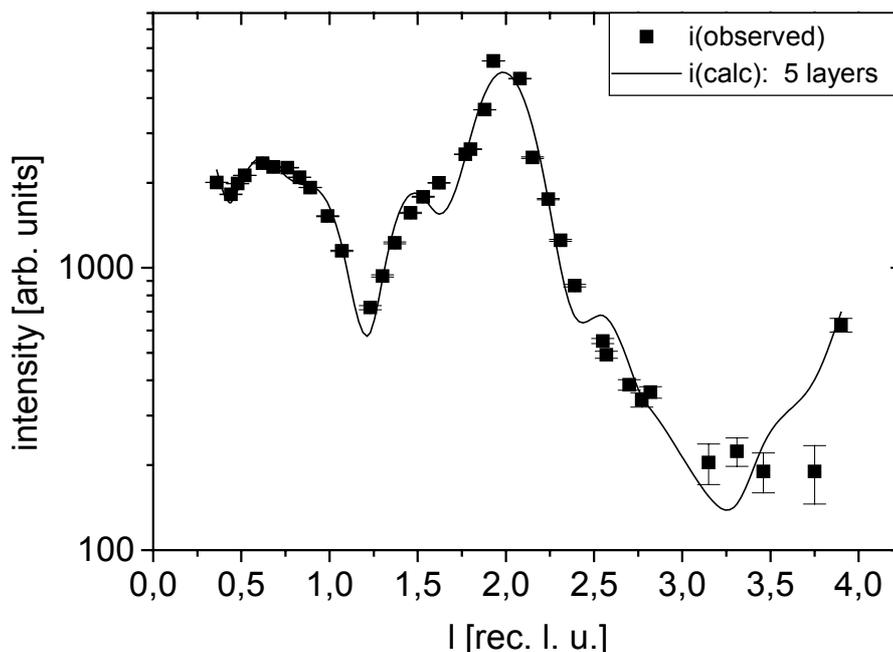


Abb. 6.41: Ergebnis der Strukturanpassung von 5 Oxidlagen an die gemessenen Reflektivität von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ (Symbole wie in Abb. 6.40).

Eine nachträgliche Verfeinerung der Besetzungsfaktoren für die oberste differentiell relaxierte NiAl-Lage brachte keine Verbesserung des Fits, die Reflektivitätsdaten können also keinen Hinweis auf eine chemische Unordnung liefern.

Von der abschließenden Sauerstoffschicht 1O bis zur Interfacelage 5Al beträgt die Dicke des Oxids 6.106 \AA . Bezieht man sich auf die oberste Substratlage 6Al, ergibt sich ein Durchmesser des Dünnschichtes von 7.820 \AA .

Tab. 6.6: Ergebnisse der Strukturanalyse für die Reflektivitätsdaten für das Modell mit 5 Oxidlagen (Atome 1 – 5). Die z-Koordinaten sind in Einheiten der vertikalen Periode von 4.083 \AA angegeben. Die oberste Al/Ni-Lage des Metallsubstrats (dunkelgrau markiert, Atome 6 – 9) wurde mitverfeinert und zeigt ein starkes *Rippling*.

Atomart	z-Position	Lagenabstand [\AA]	Besetzung	Temp.faktor [\AA^2]
1O	1.9888 ± 0.0014	2.071	0.789 ± 0.010	1.140 ± 0.239
2Al	1.4815 ± 0.0020	0.894	0.766 ± 0.012	3.960 ± 0.208
3Al	1.2626 ± 0.0073	1.002	0.367 ± 0.011	5.069 ± 0.388
4O	1.0173 ± 0.0017	2.140	1.563 ± 0.014	1.133 ± 0.121
5Al	0.4932 ± 0.0007	1.714	1.511 ± 0.009	3.426 ± 0.088
6Al	0.0735 ± 0.0007	0.412	1.0	0.500
7Ni	-0.0275 ± 0.0004	1.929	1.0	0.500
8Al	-0.5000	2.041	1.0	0.500
9Ni	-0.5000		1.0	0.500

Messung der Gitterabbruchstäbe

Die Gitterabbruchstäbe (CTRs) enthalten die geometrische Information über die Interfacelagen zwischen dem dünnen Oxidfilm und dem unveränderten NiAl-Substrat, wenn eine identische Periodizität vorausgesetzt wird (dies schließt speziell an das Oxid angepaßte Interfaces aus). In einem weiteren Experiment, an der der Autor dieser Arbeit nicht beteiligt war, wurde der dünne Oxidfilm bei einer anderen NiAl(110)-Probe auf die bekannte Weise erzeugt und die (0 1)-, (1 0) und (1 1)-CTRs gemessen [Tor01]. Für eine Strukturanalyse kann aufgrund seiner Inkommensurabilität der Oxidfilm vernachlässigt werden, da keine Beiträge des Oxids in die CTR-Beugungsintensitäten eingehen. Erstaunlicherweise zeigen die Ergebnisse eine der reinen NiAl(110)-Oberfläche sehr ähnliche Struktur: Die Relativverschiebung der Ni- zu den weiter auswärts relaxierten Al-Atomen der obersten Interfacelage beträgt $R_{\text{Ni/Al}} = 0.18 \pm 0.02 \text{ \AA}$ gegenüber 0.16 \AA für die reine Fläche. Die zweite Interfacelage weist noch eine Amplitude von $0.02 \pm 0.02 \text{ \AA}$ auf. Für die zwei obersten Atomlagen ändert sich der Abstand der Nickelatome nur noch um $\Delta d_{12}(\text{Ni}) = -0.9 \pm 0.4 \%$, weit aus stärker für die Aluminiumatome um $\Delta d_{12}(\text{Al}) = +7.0 \pm 1.0 \%$. Mit einer Ni/Al-Antisite-Besetzung von $4 \pm 2 \%$ ist die chemische Unordnung etwa genauso groß wie bei der reinen Fläche. Außerdem tritt ebenso keine bevorzugte Segregation einer Komponente an die Oberfläche auf.

6.4.3 Al₂O₃/NiAl(110): Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse

Für die reine NiAl(110)-Oberfläche lieferte eine Strukturanalyse mit guter Übereinstimmung von experimentellen mit gerechneten Intensitäten die folgenden Ergebnisse: In der äußersten Atomlage ist Al um 0.164 \AA gegenüber Ni in Richtung Vakuum relaxiert. Diese *rippling*-Amplitude reduziert sich für die folgende Lage auf 0.025 \AA und ist für die dritte Lage nicht mehr nachweisbar. Die präferentielle Segregation von Ni oder Al in die Oberflächenschichten findet nicht statt, dagegen ist eine Antisite-Besetzung (chemische Unordnung) bis ca. 5% in Einklang mit den gemessenen Daten.

Der durch die Präparation entstandene Oxidfilm hat eine Dicke von 7.8 \AA und besteht aus 5 Atomlagen, wie aus der Analyse der Röntgenreflektivität folgt. Die Analyse der Reflektionsdaten liefert eine Aluminiumlage als erste atomare Schicht des Oxides mit einem Abstand von 1.71 \AA vom Substrat. Auch J.C. Yang et al. schließen nach Messungen mit Elektronen-Energieverlustspektroskopie (ELNES) auf eine Aluminiumlage als erste Oxidlage auf dem NiAl(110)-Substrat [Yan96]. Die SXRD-Messung der Gitterabbruchstäbe zeigt, daß das Interface zwischen NiAl-Substrat und dem Oxidfilm im wesentlichen die selbe Struktur aufweist wie die reine NiAl(110)-Fläche. Das um 7% des Lagenabstands nach außen relaxierte oberste Al-Atom bewirkt eine Relativverschiebung zum Ni-Atom von 0.18 \AA . Die chemische Unordnung äußert sich in einer Antisite-Besetzung von etwa 4% für die oberste Lage.

Die zur Charakterisierung der Oxidüberstruktur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ durchgeführten SPA-LEED- und Röntgenbeugungsexperimente lieferten eine Fülle von Detailinformationen, die folgendermaßen bewertet werden können: Anhand der Beugungsreflexe lassen sich insgesamt drei verschiedene Oxidphasen identifizieren. Bis zu Temperaturen von 1250 K existiert eine pseudohexagonale Niedertemperaturphase (LT) mit der Gitterkonstante 3.12 \AA als Vorläufer des bei höheren Temperaturen stabilen Films, deren diffuse Intensität auf partielle Fehlordnung gegenüber dem Substratgitter beruht. Ab 1300 K treten ausschließlich zwei Hochtemperaturphasen auf: die aus früheren Untersuchungen bekannte, entlang der $\text{NiAl}[1\bar{1}0]$ -Richtung kommensurable Oxidstruktur (HT1) der Dimension $10.58 \times 17.87 \text{ \AA}$ (Zellwinkel 88.9°) und eine zusätzlich im Rahmen der Röntgenmessung gefundene, in $[1\bar{1}1]$ -Richtung kommensurable Struktur (HT2) mit einer Zelle von $3.97 \times 3.91 \text{ \AA}$ (Zellwinkel 73.3°). Die HT1-Struktur adaptiert an das Substrat entlang der $[001]$ -Richtung (Ni- bzw. Al-Reihen), die HT2-Struktur entlang der $[1\bar{1}1]$ -Richtung (gemischte Al/Ni-Reihen in Richtung der Zelldiagonalen der $\text{NiAl}(110)$ -Fläche). Da beide Überstrukturphasen eine uniaxiale Registratur mit der $\text{NiAl}(110)$ -Unterlage aufweisen, sollten sie nebeneinander, nach Vergleich von Zelldimension und Beugungsintensitäten sogar in vergleichbaren Anteilen, auf der Oberfläche auftreten. Zelldimension und Innenwinkel der HT2-Struktur lassen keine für die dünnen Aluminiumoxidfilme typische hexagonale oder pseudohexagonale Symmetrie erkennen, auch führten Vergleiche mit charakteristischen Schnitt- und Spaltebenen für eine große Gruppe von Aluminiumoxidstrukturen zu keinem Ergebnis. Die Verzerrung eines dünnen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oxidfilms wäre mit erheblichen Winkeländerungen und Bindungslängenänderungen verbunden¹².

In der stöchiometrischen Zusammensetzung und der berechneten Oberflächen-Relaxation entspricht die verwendete $\text{NiAl}(110)$ -Probe gut den in der Literatur berichteten Ergebnissen. Der Einfluß eines abweichenden chemischen Oberflächenpotentials oder einer abweichenden Substratgeometrie auf das Oxid kann somit ausgeschlossen werden. Da die beschriebene HT2-Struktur bisher in keiner Untersuchung registriert wurde, muß man von einer durch präparationsbedingte Kontamination erzeugten Fremdphase ausgehen. Wahrscheinlich ist hier die Bildung eines Boroxids durch Diffusion von Bor aus dem BN-Heizelement.

¹² Geht man von der Volumenstruktur des Aluminiumoxids aus, so hat eine hexagonale $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Zelle die Dimension 4.76 \AA mit Sauerstoffatomen an den Ecken und auf $(1/3\ 1/3)$ -Positionen, Al läge bei den $(1/3\ 0)$ -Positionen darunter bzw. darüber. Die kurze Diagonale der HT2-Zelle entspricht mit 4.7 \AA etwa der Dimension der Aluminiumoxidzelle. Man kann sich die $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Zelle als $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur einer hexagonal 'unverzerrten' HT2-Zelle vorstellen. Die HT2-Struktur müßte dann durch die Bindung an das Substrat eine Verzerrung des Innenwinkels von 60 auf 73.3° erfahren. Dies würde die Volumen-Al-O-Bindungsabstände von etwa 1.8 \AA merklich erhöhen, was aber durch Relaxation in die Ebene der Sauerstoffatome ausgeglichen werden könnte.

6.5 Ergebnisse früherer Studien von Ni₃Al-Oberflächen

Auch für die nickelreiche stöchiometrische Ni₃Al-Phase gibt es eine Vielzahl von oberflächenkristallographischen Untersuchungen. Dabei traten wie im Fall von NiAl bei der Oxidation dünne geordnete Al₂O₃-Filme auf. Im weiteren werden die wichtigsten Ergebnisse für die reinen und oxidbedeckten Oberflächen von Ni₃Al zusammengefaßt, die in mit den in Tab 6.7 zusammengefaßten Untersuchungsmethoden erzielt wurden.

Tab. 6.7: Übersicht der zitierten Arbeiten über reine und oxidierte Ni₃Al-Oberflächen.

Oberfläche	Methode	Arbeiten
Ni ₃ Al(001), rein	LEED-IV	[Son86a]
Ni ₃ Al(001), oxidiert	LEIS, XPS	[Bar92]
Ni ₃ Al(110), rein	LEED-IV MEIS	[Son86c] [Yal87]
Ni ₃ Al(110), oxidiert	STM	[Cot96]
Ni ₃ Al(111), rein	LEED-IV	[Son86b]
Ni ₃ Al(111), oxidiert	STM HREELS, LEED SXR PAX LEIS, UPS	[Ros00], [Ros99a u. b], [Add99] [Bec98] [Bik04] [Kan97] [Bar92]
Ni ₃ Al, polykrist., oxidiert	XPS, AES	[Ven88]

6.5.1 Die Struktur reiner Ni₃Al-Oberflächen

Ni₃Al(111)

Die Cu₃Au-Struktur von Ni₃Al (siehe Abb. 6.3, S. 111), in der jedes Aluminiumatom von 12 Nickelatomen koordiniert wird, erlaubt bei den niedrig indizierten (001)- und (110)-Flächen zwei verschiedene mögliche Terminierungsebenen, darunter immer eine Lage aus reinem Nickel und eine zu jeweils 50% aus Ni und Al bestehende Lage.

Die Ni₃Al(111)-Fläche erlaubt dagegen nur eine Volumeterminierung mit einem stöchiometrischen Ni-Anteil von 75%. Innerhalb der Atomlagen ist jedes Al-Atom von sechs Ni-Atomen umgeben. Abb. 6.42 zeigt die Aufsicht auf diese Fläche, die durch die kubisch dichtgepackte Stapelung der darunterliegenden Lagen nur eine dreizählige Symmetrie besitzt. Die hexagonale Einheitszelle hat die Dimension von 5.074 Å, der Lagenabstand d_{12} beträgt 2.055 Å.

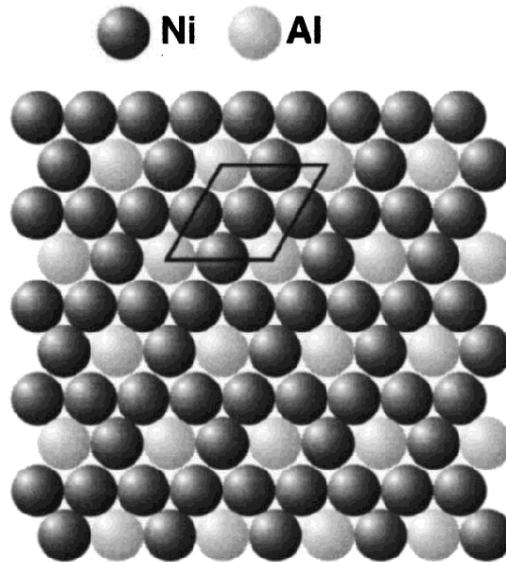


Abb. 6.42: Aufsicht auf die dreizählige $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Oberfläche mit markierter hexagonaler Elementarzelle (5.074 \AA). In einer (111) -Lage ist jedes Al-Atom von sechs Ni-Atomen umgeben [Bec98, fig.1].

Die Temperaturabhängigkeit der atomaren Zusammensetzung der Oberflächen zeigt das selbe Verhalten wie bei der NiAl-Legierung: Aus dem Verhältnis der niederenergetischen Al- und Ni-KLL-Augerelektronenpeaks bei 68 und 61 eV wiesen D. Sondericker et al. die Veränderung der Oberflächenzusammensetzung im Verlauf der Präparation nach, wobei sich die (111) und (001) -Flächen sehr ähnlich verhielten [Son86a, Son86b]: Nach Ionenbeschuss bei Raumtemperatur wächst der stark reduzierte Al-Anteil kontinuierlich beim Tempern bis zu einer Temperatur von 875 K an ((001) -Fläche: 975 K), steigt aber (anders als bei der (001) -Fläche) bei weiterer Erhöhung ab 1000 K weiter an. Nach Abkühlen der Probe stellt sich in beiden Fällen durch Rückdiffusion von Al in das Volumen das ursprüngliche Verhältnis wieder ein. Auch die $\text{Ni}_3\text{Al}(110)$ -Oberfläche zeigt eine weitgehend vergleichbare Temperaturabhängigkeit der atomaren Zusammensetzung [Son86c].

In der LEED-IV-Analyse der (111) -Fläche, bei der nur eine Variation der obersten Atompositionen zugelassen wurde, wiesen die Aluminiumatome eine leichte Auswärtsrelaxation von 0.05 \AA auf, die Nickelatome eine Einwärtsrelaxation von 0.01 \AA [Son86b]. Es treten also wie bei der NiAl (110) -Fläche Relativverschiebungen der Al- und Ni-Atome auf (*rippling*), aber mit dem sehr geringen Wert von $0.06 \pm 0.03 \text{ \AA}$.

Ni₃Al(001)

In eine LEED-IV-Analyse konnte für die (001) -Fläche eindeutig die Existenz der gemischten Ni/Al-Terminierungslage nachgewiesen werden. Die Differenz in der Vertikalrelaxation der beiden Atomsorten beträgt innerhalb dieser Lage nur $0.02 \pm 0.03 \text{ \AA}$, wobei die Al-Atome wieder weiter auswärts relaxiert sind [Son86a]. Der erste Lagenabstand, in dieser Veröffentlichung definiert als Abstand der obersten Ni-Lage

von der unveränderten zweiten Lage, ist um 0.05 \AA , also um 2.8% des Volumen-Lagenabstandes von 1.78 \AA kontrahiert.

Ni₃Al(110)

Wie bei der (001)-Orientierung ist der Kristall entlang (110) abwechselnd aus reinen Ni-Lagen und aus je zur Hälfte aus Ni und Al bestehenden Atomlagen aufgebaut. Die (1×1)-Zelle besitzt eine Periodizität von $3.589 \times 5.076 \text{ \AA}$, der Abstand der atomaren Lagen senkrecht dazu beträgt 1.259 \AA . In einer LEED-I/V-Analyse wurde auch hier für die Vakuumterminierung die gemischte Ni/Al-Atomlage gefunden, die ein verschwindend kleines 'rippling' von $0.015 \pm 0.03 \text{ \AA}$ besitzt, ähnlich wie bei Ni₃Al(001) [Son86c]. Allerdings kommt es zu einer beträchtlichen Kontraktion des ersten Ebenenabstandes von $0.15 \pm 0.03 \text{ \AA}$ (12% des Lagenabstandes) und einer Expansion des nächsten Abstandes um $0.04 \pm 0.03 \text{ \AA}$.

6.5.2 Die Struktur oxidiertes Ni₃Al-Oberflächen

6.5.2.1 Al₂O₃ / Ni₃Al(111)

Wie auch beim System NiAl(110) gibt es bei der (111)-Fläche der Ni₃Al-Phase nur eine mögliche Terminierungslage, die das stöchiometrische Ni/Al-Verhältnis von 3:1 aufweist. Diese Voraussetzung vereinfacht die Interpretation der Ergebnisse einer Oberflächenuntersuchung erheblich, weswegen dieses System auch für die vorliegende Arbeit ausgesucht wurde.

Die primitive Zelle hexagonale Zelle von Ni₃Al(111) besitzt eine Basislänge von 5.07 \AA . Durch den hohen Ni-Gehalt ist die Ausbildung einer geschlossenen Aluminiumoxidlage durch die gehemmte Diffusion bei Raumtemperatur nicht möglich. Der Einfluß der Al-Diffusionskinetik und damit der Oxidationstemperatur ist daher wie erwartet sehr ausgeprägt.

Oxidationsverlauf:

Die (111)-Oberfläche weist eine starke Reaktivität bei Kontakt mit Sauerstoff auf. Eine AES-Untersuchung von Ni₃Al(111) zeigte eine starke Inkorporation von Sauerstoff bei 300 K bis zu einer Dosis von 64 L, während bei etwa 256 L Sättigung des gemessenen Signals eintrat [Add99].

Bei der Raumtemperaturoxidation bilden sich im Gegensatz zur NiAl-Phase auch Nickeloxide, selbst bei niedrigen Partialdrücken. In einer HREELS-Untersuchung ($p(\text{O}_2) = 3 \times 10^{-8} \text{ mbar}$) wurde eine erhebliche Abhängigkeit von der Adsorptionstemperatur festgestellt [Bec98]. Bei Raumtemperatur wurde eine Sättigungsdosis von 50 L gefunden. Charakteristische NiO-Verlustlinien zeigen für niedrige Sauerstoffbelegung (< 2 L) die Wechselwirkung von Nickel mit Sauerstoff, bei hohen Dosen dominieren dagegen Peaks, die auf amorphes Al₂O₃ schließen lassen. Bei der Oxidation

bei 600 K tritt anfangs eine reine Al_2O_3 -Phase, ab 8 L dann ein gemischtes Ni-Al-Oxid auf. Dies lässt sich deuten als eine durch starke Lateraldiffusion von Al ermöglichte Al_2O_3 -Inselbildung, während bei dieser Temperatur die Diffusion von Al aus tieferen Schichten noch kinetisch gehemmt ist und damit ein Weiterwachsen des reinen Al_2O_3 -Films verhindert wird. Die HREELS-Signale der Oxidation bei höheren Temperaturen deuten auf eine ausschließliche Bildung von Al_2O_3 durch Inselwachstum, ein Ergebnis, das auch durch PAX-Messungen gestützt wird [Kan97].

In der von A.M. Venezia et al. mit XPS und AES untersuchten polykristallinen Ni_3Al -Probe bei Oxidationstemperaturen zwischen 575 und 975 K (Dosen ≤ 1200 L, $p(\text{O}_2) = 3.3 \times 10^{-7}$ mbar) ist Ni^{2+} im Oxidfilm nicht nachweisbar [Ven88]. Aus dem Auftreten zusätzlicher XPS-Peak-Komponenten wird auf eine anfängliche Übergangs- und eine amorphe Al_2O_3 -Phase im Bereich von 575 bis 975 K geschlossen, die bis zu einer Dosis von 600 L wächst. Die Oxidation ab 975 K führt zu einer stabilen Al_2O_3 -Phase, deren Spektrum γ - Al_2O_3 ähnelt und die mit steigender Dosis bis 1200 L weiterwächst. Aus den XPS-Al 2p- und O 1s-Peakintensitäten wird für beide Phasen ein stöchiometrisches 3:2-O/Al-Verhältnis bestimmt.

U. Bardi et al. untersuchten zwei in (111)- und (001)-Richtung orientierte Proben quantitativ mit LEIS und XPS, die unter verschiedenen Oxidationsbedingungen keine signifikanten Unterschiede zeigten [Bar92]. Eine Inkorporation von Ni in den Oxidfilm war bei Oxidationstemperaturen über 750 K erst bei hohen Partialdrücken um 10^{-1} mbar anhand der Ni^{2+} -XPS-Linien nachweisbar. Niedrige Sauerstoffpartialdrücke kleiner als 10^{-7} mbar führten dabei zu einem fortschreitenden Wachstum stöchiometrisch zusammengesetzter Oxidinseln konstanter Dicke bis hin zur vollständigen Bedeckung. Das Verhältnis metallischen Nickels zu Aluminium nimmt bis zur Sättigung um 20 % ab (bestimmt anhand der XPS-Al 2p/Ni 3p_{3/2}-Übergänge). Im Druckbereich von 10^{-7} mbar und einer Temperatur von 900 K zeigen die LEIS- und XPS-Signale eine Sättigung der Oxidation bei nur 7.5 L.

Struktur:

Für die bei Raumtemperatur oxidierte Fläche verschwinden bereits bei 8 L die Substratreflexe im LEED-Bild [Bec98], was auf den Verlust langreichweitiger Ordnung mindestens innerhalb der obersten drei bis vier Substratschichten deutet. Eine bei Raumtemperatur oxidierte Fläche wurde in [Add99] mit dem STM abgebildet und zeigt willkürlich orientierte Oxid-Cluster, deren Feinstruktur einen Nächsten-Nachbar-Abstand von 3.0 ± 0.1 Å aufweist. Die Inseln bilden sich sowohl an den Stufenkanten als auch auf den Terrassen [Ros99b]. A. Rosenhahn et al. konnte für das Oxidationsbereich von 0 - 5 L eine ansteigende elektronische Austrittsarbeit bei gleichbleibender atomarer Rauigkeit mit dem STM bestimmen, was auf eine reine Chemisorption von Sauerstoff deutet [Ros99a]. Höhere Dosen führen zu einer starken Aufrauung und einem Abfall der Austrittsarbeit, die mit der Inkorporation von Sauerstoff in das Substratvolumen erklärt wird.

Im LEED-Bild der bei 600 K oxidierten Fläche treten nur die Substratreflexe zweiter Ordnung auf. In diesem Temperaturbereich ist das Oxid also nur kurzreichweitig ge-

ordnet und durch chemische Unordnung oder Verarmung einer Komponente besitzt das Substrat nur noch die halbe Periodizität.

Abb. 6.43 zeigt Beugungsbilder der von C. Becker et al. bei höheren Adsorptionstemperaturen präparierten, langreichweitig geordneten Oxidfilme. Jeweils in der rechten Bildhälfte sind mit den grauen Spots schematisch die Überstruktur-, mit den schwarzen die Substratreflexe wiedergegeben. Die durch Oxidation bei 800 K (Dosis 8 L) entstandene hexagonale Überstruktur mit der Gitterkonstante von 2.93 \AA ist nicht gegen die Unterlage verdreht. Die Oxidreflexe in Abb. 6.43 a sind von einem Ring von 6 Satelliten umgeben, die sich durch Vielfachbeugung erklären lassen (offene Kreise). Da die Substratreflexe erster Ordnung fehlen, wird eine Al-Interface-lage mit der halben Periodizität vorgeschlagen, worauf die O-Atome in dreizähligen Plätzen adsorbieren (gestützt durch charakteristische HREELS-Peaks). UPS-Spektren, die eine starke Ähnlichkeit mit dem System O/Al(111) aufweisen [Stö80] und weitere HREELS-Messungen [Kan97] rechtfertigen die Interpretation als eine Monolage O/Ni₃Al(111). Unter den gleichen Bedingungen erzeugte dreieckig wachsende Oxidinseln wurden mit dem STM (bei Nadel-Proben-Spannungen von etwa 0.5 V) als Vertiefungen registriert [Ros00]. A. Rosenhahn et al. interpretierten dies als in die Metalloberfläche eingebettete Monolagen-Sauerstoffstruktur, die auf einer Lage Al sitzt. Das Al soll sich dabei durch laterale Diffusion unter den Oxidinseln sammeln. Auf die atomar aufgelöste Oxidstruktur (Abb. 6.44 a ist ein Moiré-Muster mit der Konstante 19.5 \AA aufmoduliert, das gut zu den mit LEED bestimmten Über- und Grundstrukturzellen paßt [Ros00].

Die 800 K-Struktur scheint im Bereich geringer Oxidationsdosen stabil zu sein, da erst bei mehr als 200 L die sonst bei $T=1000 \text{ K}$ entstehende Phase (vermutlich γ' -Al₂O₃, s.u.) entsteht. Bei 800 K ist die Oxidation also kinetisch kontrolliert.

Die bei 1000 K oxidierte Oberfläche führt zu einer thermodynamisch stabilen Struktur, die auch nach dem Tempern der anderen, bei geringerer Temperatur gebildeten Filme entsteht. Das Auftreten aller Substratreflexe läßt eine ideale, chemisch geordnete Unterlage vermuten. Das Oxid kristallisiert hier in zwei 36.6 und 24.4° gegen die Substratorientierung gedrehten Domänen (Abb. 6.43 b) [Bec98] mit einer Gitterkonstante von 3.02 \AA (für dieselbe Struktur, allerdings bei 1100 K getempert, werden in [Add99] Rotationswinkel von 37.5 und 24.5° und die Gitterkonstante von $2.9 \pm 0.1 \text{ \AA}$ angegeben)¹³. Wegen dieser Werte wird als Struktur des Oxidfilms die kubische γ' -Al₂O₃-Phase vorgeschlagen, die in der (111)-Ebene einen Sauerstoff-Sauerstoff-

¹³ Die folgende von U. Bardi et al. gegebene Interpretation des LEED-Bildes ist nach dem jetzigen Kenntnisstand abzulehnen [Bar92]: Die (1 1)-Reflexe und deren symmetrisch äquivalente sind von sechs intensiven Satelliten umgeben, die durch eine hexagonale Oxidstruktur mit den Basisvektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 der Länge 3.06 \AA und der Matrixdarstellung (bezogen auf die Substratbasis von 5.05 \AA)

$$\begin{pmatrix} \vec{b}_1 \\ \vec{b}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.41 & 0.28 \\ -0.28 & 0.69 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix}$$

erklärbar sind, wenn man 6 Rotationsdomänen an der Oberfläche annimmt. Die Struktur wurde als mögliche $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ Koinzidenzzelle zwischen Oxid und Substrat gedeutet (Dimension 37.3 \AA).

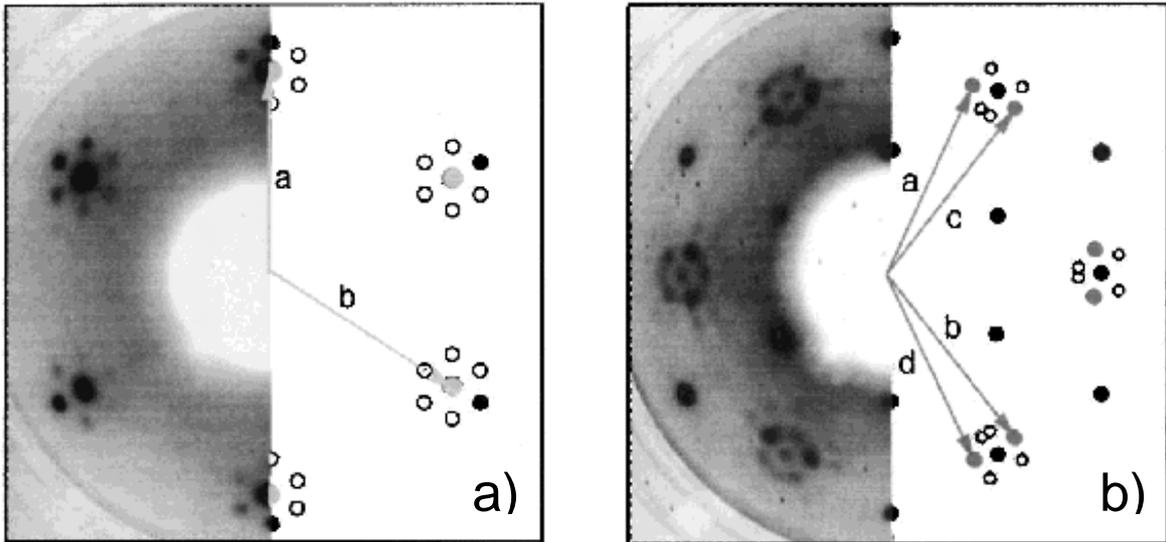


Abb. 6.43: inverse LEED-Bilder (93 eV) der langreichweitig geordneten Oxidstrukturen (C. Becker et al. [Bec98]), rechte Seite jeweils: Schemadarstellung der Einheitsmaschen (schwarze Reflexe: Substrat, graue Reflexe: Überstruktur, Kreise: Mehrfachbeugungsreflexe).

a) Oxidation bei 800 K: parallel in Substratrichtung orientierte Oxidzelle, $a_0 = 2.93 \text{ \AA}$

b) Oxidation bei 1000 K: 2 Domänen (Vektoren a,b und c,d), 36.6 und 24.4° gedreht, $a_0 = 3.02 \text{ \AA}$

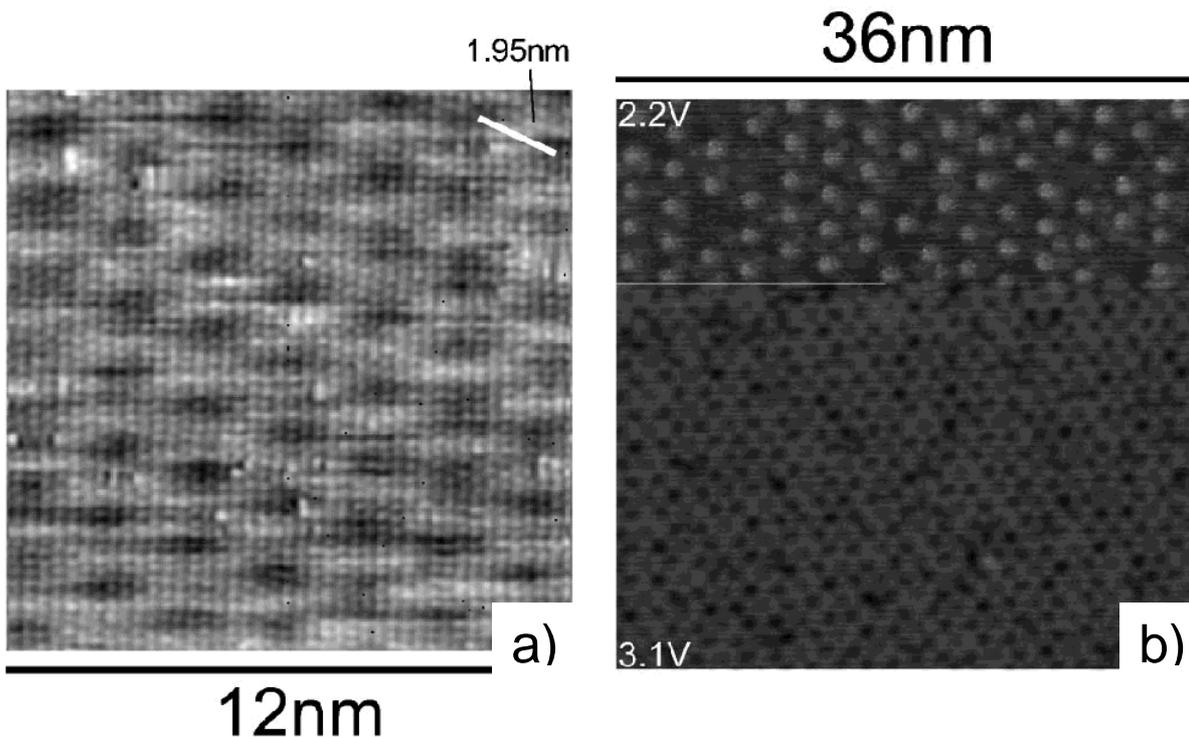


Abb. 6.44: STM-Bilder der zu den LEED-Bildern in Abb. 6.12 gehörenden $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Oberflächen: **a)** Moiré-Muster der Dimension 19.5 \AA des bei 800 K gebildeten Oxids ($120 \times 120 \text{ \AA}$, $U_{\text{bias}} = 16 \text{ mV}$, $I = 4 \text{ nA}$). **b)** Bei 1050 K oxidiertes Film ($360 \times 360 \text{ \AA}$), bei Wechsel der Tunnelspannung tauchen verschiedene hexagonale Moiré-Muster auf: Oben: $U_{\text{bias}} = 2.2 \text{ V}$, Periode 46 \AA , Unten: $U_{\text{bias}} = 3.1 \text{ V}$, Wabenmuster der Periode 26 \AA . [Ros00]

abstand von 2.9 Å aufweist. Verglichen mit dem Wert 2.79 Å [Hel75] kann die γ -Phase (die sich vom kubischen γ - Al_2O_3 mit inverser Spinellstruktur und doppelter Gitterkonstante durch eine statistische Besetzung der Zwischengitterplätze mit Al^{3+} unterscheidet) ausgeschlossen werden.

Eine bei Raumtemperatur oxidierte und auf 1000 K getemperte Probe zeigte im STM-Bild einzelne Oxidinseln und große unbedeckte Oberflächenbereiche. Die Inseln beginnen immer an den Stufenkanten zu wachsen [Ros99a,b]. Bei einer Oxidationstemperatur von 1050 K und 100 L Sauerstoffdosis bildet das Oxid dagegen einen geschlossenen Film [Ros00]. Mit einer Bias-Spannung von 2.2 V (Tunneln in Zustände knapp unterhalb der Leitungsbandlücke) wird ein hexagonales Moiré-Muster mit einer Basislänge von 45 Å beobachtet (Abb. 6.44 b, oben), das sich wegen der Gitterfehlpassung zwischen dem Oxid mit der Gitterkonstante 3.02 Å und dem Substrat mit 2.54 Å bildet. Jede Terrasse enthält nur eine Oxidomäne, während an den Stufen 24.6° gegeneinander gedrehte Rotationsdomänen aufeinanderstoßen. Bei einer Bias-Spannung von 3.1 V ist ein Tunneln in die Oxid-Leitungsbandzustände möglich und man erkennt ein hexagonales Wabenmuster mit dem Gitterparameter 26 Å (Abb. 6.44 b, unten), das der Oxidstruktur zuzuschreiben ist. Die o.g. 45 Å-Moiré-Zelle kann dabei als die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur dieser 26 Å-Zelle gebildet werden.

Da alle Experimente das Auftreten von Ni in oder auf dem Film ausschließen, muß sich in den obersten Substratlagen eine Änderung der Zusammensetzung vollziehen, verbunden mit strukturellen Änderungen. Dies ist bei dem geringen Anteil von 25% Al in einer $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Lage unumgänglich, der für die Bildung eines geschlossenen Films sicher nicht ausreicht. Nach Simulationsrechnungen auf der Basis von XPS-Daten wurde in [Bar92] eine zu 100% aus Ni bestehende äußerste Substrat-Interfacelage vorgeschlagen. Daraus folgt für die Dicke des angenommenen γ' - Al_2O_3 -Oxidfilms ein Wert von 5-6 Å. Abweichend davon schlägt S.G. Addepalli ein Aluminium-Interface vor. Aus der Al-1396 eV-AES-Intensität unter Berücksichtigung der freien Weglänge, Eindringtiefe des Elektronenstrahls und der Dicke des Oxids wird ein Al-Gehalt der Oberfläche von ca. 40%, im Gegensatz zu 25% in der Ni_3Al -

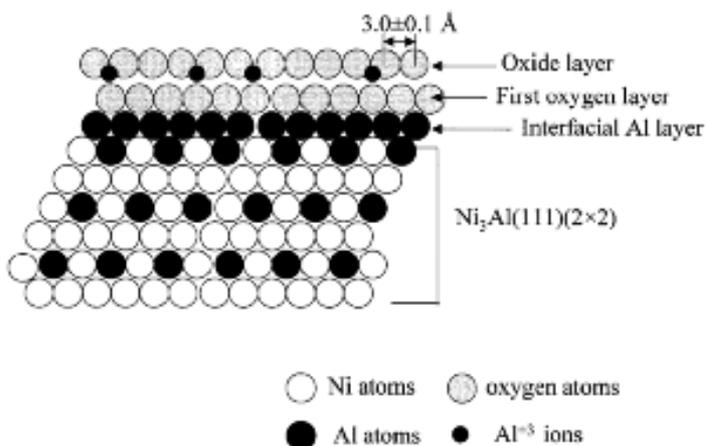


Abb. 6.45: Modellvorschlag für das Oxid auf $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$, [Add99]: Auf dem idealterminierten Volumenkristall sitzt eine an das Oxid angepaßte metallische Al-Interfacelage, darüber zwischen zwei Sauerstofflagen eine Al^{3+} -Schicht, die Modellrechnungen gemäß [Jen00, Jen99] fast koplanar zur äußersten O-Schicht sein sollte.

Volumenphase [Add99] berechnet. Aufgrund der deutlichen Substratreflexe und des ab 600 K auftauchenden, metallischen Al-68 eV-AES-Peaks wird dieser Überschuss nicht durch eine Al-Anreicherung des Substrates, sondern durch eine strukturell angepasste Interfacelage metallischen Aluminiums erklärt, wie in Abb. 6.45 schematisch dargestellt ist. Für die Oxiddicke wurde ein Wert von $7.5 \pm 1.0 \text{ \AA}$ berechnet.

6.5.2.2 Oxidation bei anderen Ni₃Al-Orientierungen

Al₂O₃ / Ni₃Al(001)

Die unter Vakuumbedingungen stabile ideal terminierte (001)-Ebene von Ni₃Al besteht jeweils zur Hälfte aus Aluminium und Nickel und bildet ein quadratisches Gitter der Periode 3.589 Å.

Das Schema und der zeitliche Ablauf des Oxidationsvorgang ähnelt sehr dem von Ni₃Al(111) [Bar92]. Nach Adsorption geringer Dosen von O₂ (7.5 L) und Tempern auf 800 K konnte im LEED-Bild eine hexagonale Zelle mit einer Dimension von 2.91 Å beobachtet werden, ähnlich wie bei Ni₃Al(111). Bei weiterer Steigerung der Temperatur auf 1000 K erfolgt ein irreversibler Übergang zu der Hochtemperaturphase mit einer gegen die ursprüngliche Orientierung verdrehten, quasihexagonalen Einheitszelle der Dimension 2.99 Å. Auch hier wurde mit XPS ein reduzierter Al-Anteil der Oberfläche bestimmt und durch eine vollständig mit Ni besetzte Interfacelage erklärt, wobei die Oxidfilmdicke auf etwa 5-6 Å geschätzt wurde.

Al₂O₃ / Ni₃Al(110)

Die Vakuumterminierung der Ni₃Al(110)-Fläche besteht aus einer stark relaxierten gemischten Ni/Al-Lage. In der STM-Studie von G.F. Cotterill et al. fand sich bei niedrigen Sauerstoffdosen bis zu 20 L und Oxidationstemperaturen von 970 K eine c(2×2)-Rekonstruktion [Cot96], allerdings nur bei vorangehenden Tempern auf 1170 K. mit Sättigungsdosen von 2 - 5 L. Wurde die Probe nach Ionenbeschuss bei niedrigeren Temperaturen (970 K) getempert, die für den Ausgleich des nach dem Ionenbeschuss reduzierten Al-Gehaltes nicht ausreichten, war zusätzlich eine inkommensurable Überstruktur vorhanden. Diese war im LEED-Bild durch stärkere Reflexe einer Struktur mit hexagonalen Zelle der Dimension 2.9 Å vertreten, und durch schwächere, die einer rechtwinkligen Zelle von 2.9 × 10.2 Å entsprachen. Diese Zelle war auch mit dem STM auflösbar. Der Basisvektor der hexagonalen Struktur ist genau in [110]-Richtung des Substrats orientiert. Im STM-Bild sind Streifen der Breite 30 - 150 Å (90 Å im Mittel) entlang [110] erkennbar, die allmählich beim Tempern auf 1170 K verschwinden.

Die Struktur wurde als inkommensurable, quasihexagonale Al-Lage auf einer reinen Ni-Substratlage sitzend vorgeschlagen, wobei sich die Sauerstoffatome darüber in dreizähligen Muldenplätzen befinden. Im Gegensatz zu anderen Flächen findet hier bei der Oxidation kleiner Sauerstoffdosen bei 970 K keine Al₂O₃-Inselbildung statt, es scheint sich vielmehr eine oxidische Vorläufer-Phase zu bilden.

6.5.2.3 Generelle Ergebnisse für das System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_x\text{Al}$

Zusammenfassend kann man aus dem Vergleich der Ergebnisse verschiedener Orientierungen und Legierungsphasen folgende generelle Aussagen für das System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_x\text{Al}$ treffen:

- Die Oxidation von Ni/Al-Legierungen scheint in weit stärkerem Maße von der Oxidationstemperatur als von Stöchiometrie (Zusammensetzung) der Phase und der Orientierung des Substrats abzuhängen.
- Bei den für UHV-Präparationen typischen niedrigen Sauerstoffdruckwerten tritt in NiAl keine Oxidation von Nickel auf, in Ni_3Al nur für hohe Sauerstoffdosen bei niedrigen Temperaturen.
- Bei ausreichend hohen Temperaturen wächst der Al_2O_3 -Film als Inseln bevorzugt an den Stufenkanten. Das Wachstum hängt dabei von der thermisch aktivierten Al-Segregation und Diffusion an die Oberfläche ab.
- Diese Hochtemperatur-Oxidphase ist gut geordnet und meist nur in einer kristallographischen Richtung mit dem Substrat kommensurabel.
- Die Dicke des Aluminiumoxidfilms beträgt nur ca. 5 -7 Å. Unabhängig vom Substrat scheinen hexagonal angeordneten Sauerstofflagen für den Film immer die stabilste Konfiguration zu sein. Diese sind zumindest in der Vorläuferphase bei niedrigeren Temperaturen meist zu beobachten. Die Ausnahme bildet NiAl(001), das wegen der geringen Unterschiede in den Gitterkonstanten ein kommensurables Wachstum entlang der kubischen Kristallrichtung des Oxids erlaubt.
- Spektroskopische Messungen und *ab-initio*-Rechnungen deuten auf eine Teilbesetzung von Oktaeder- und Tetraederlücken, damit auf eine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ähnliche Struktur des Oxidfilms.

6.6 Al₂O₃ / Ni₃Al(111) – Experimentelle Ergebnisse

Die Erfahrungen mit dem System NiAl(110) gaben den Anstoß zu umfangreichen SPA-LEED- und AES-Messungen mit dem Ni₃Al(111)-Kristall, um den Zusammenhang zwischen Präparationsprozeß und der auftretenden Überstruktur möglichst präzise angeben zu können. Auf diese Ergebnisse aufbauend folgten später SXRD-Beugungsmessungen mit Synchrotronstrahlung. Der Autor der vorliegenden Arbeit war wesentlich an den Voruntersuchungen und der Vorbereitung der Röntgenbeugungsmessung beteiligt, die dann von der Gruppe von G. Castro in Zusammenarbeit mit W. Moritz am Synchrotronstrahlungslabor ERSF, Grenoble, durchgeführt wurden. Auf die Resultate dieser Synchrotronmessung, die in der Arbeit von O. Bikondoa ausführlich behandelt werden [Bik04], wird in Kap. 6.6.2 hingewiesen.

Für die Experimente wurde ein runder Ni₃Al-Kristall der Dicke 2.5 mm von der Firma MaTeck geliefert, dessen Oberfläche mit einem Durchmesser von 9 mm spiegelnd poliert wurde. Die (111)-Fläche war dabei mit dem Laue-Verfahren besser als 0.5° orientiert. In der durchgeführten oberflächentopographischen Röntgenmessung wurde die Probe als vollständig einkristallin charakterisiert.

6.6.1 SPA-LEED- und AES-Untersuchung von Al₂O₃ / Ni₃Al(111)

6.6.1.1 Präparation der reinen Ni₃Al(111)-Oberfläche

Die Vorbehandlung des Kristalls, Montage auf das Haltesystem und das Einsetzen in die UHV-Anlage wurden wie im Fall von NiAl(110) (Kap. 6.4.1) durchgeführt. Als Präparationszyklus für die reine Oberfläche wurde nach Optimierung aller Parameter folgender Ablauf gewählt: Ar-Ionenbeschuß bei senkrechtem Einfall über eine Stunde ($p(\text{Ar}) = 6 \times 10^{-5}$ mbar) und einer Ionenenergie von 500 eV (Emissionsstrom 4.5 mA), gefolgt von einer halbstündigen Temperphase bei 1150 K. Danach wurde die chemische Zusammensetzung der Oberflächen mit Augerelektronenspektroskopie geprüft. Neben geringen Mengen von Kohlenstoff fand sich als Verunreinigung vor allem Sauerstoff, dessen Signal erst nach vier Präparationszyklen nicht mehr nachweisbar war. Das im Anschluß aufgenommene SPA-LEED-Bild (Abb. 6.47) zeigt dennoch schwach die Reflexe der Oxidüberstruktur von Ni₃Al(111), die in Kap. 6.6.1.2 detailliert beschrieben wird. Da im Massenspektrum des Restgases aber keine Sauerstoffspuren nachgewiesen werden konnten, muß der Sauerstoff entweder lokal durch Desorption vom Heizsystem freigesetzt werden (etwa in Form von CO oder CO₂) oder aber bei geringer Konzentration aus dem Restgas adsorbieren. Die Ni₃Al(111)-Fläche scheint (verglichen mit anderen Ni_xAl-Legierungsoberflächen) eine erhebliche Reaktivität zu besitzen, daß bereits geringste Sauerstoffmengen für die Ausbildung der LEED-Überstruktur ausreichend sind. Dabei scheint die Mobilität des verteilt chemisorbierten Sauerstoffs hoch genug zu sein, um zu Oxidinseln ausreichender Größe zusammenzufinden.

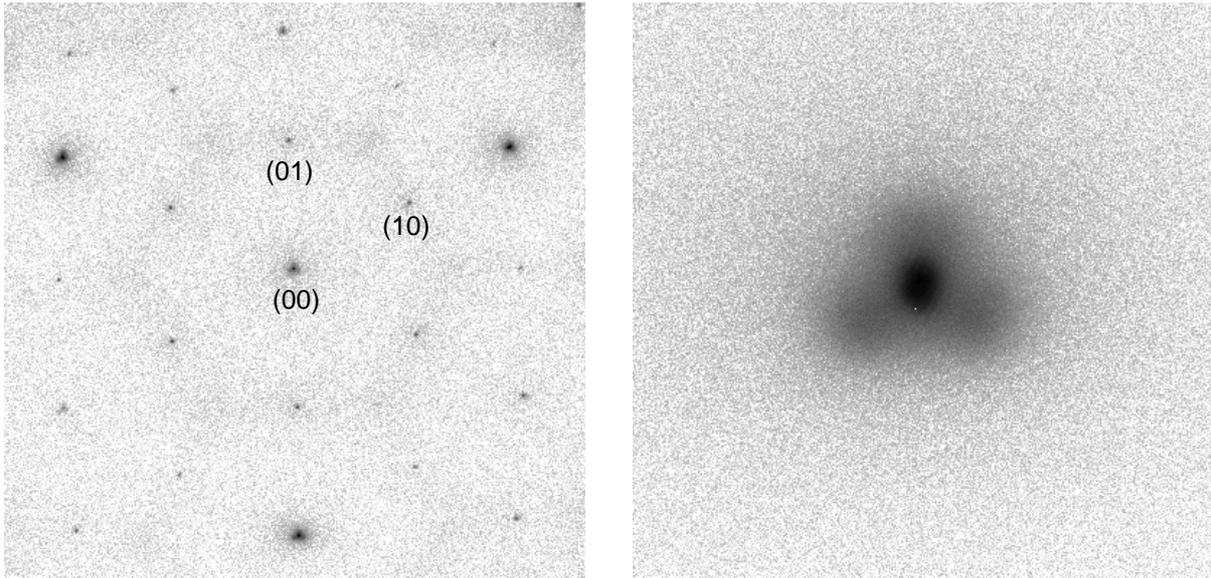


Abb. 6.46: SPA-LEED-Aufnahmen der reinen $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Fläche: links ein Übersichtsbild bei 92 eV mit den intensiv erscheinenden $\{2\ 0\}$ -Reflexen, rechts die nähere Umgebung des $(0\ -2)$ -Reflexes mit diffuser Intensität und dreizähliger Symmetrie.

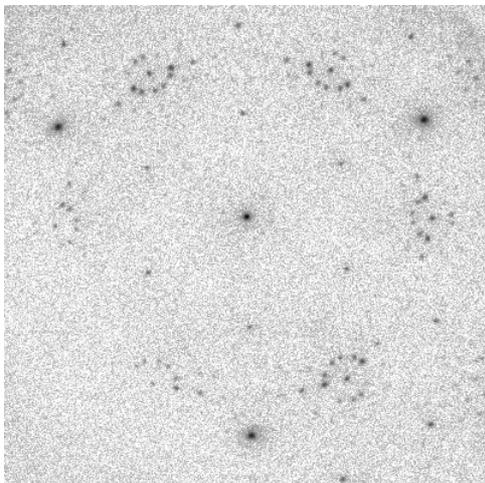


Abb. 6.47: SPA-LEED-Reflexmuster nach drei Zyklen aus Ionenbeschuss und Tempern bei 1150K: trotz eines mit AES nicht mehr nachweisbaren Sauerstoffgehalts ist die Oxid-Überstruktur mit den charakteristischen Satellitenreflexen um die $(1\ 1)$ - $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Reflexe erkennbar.

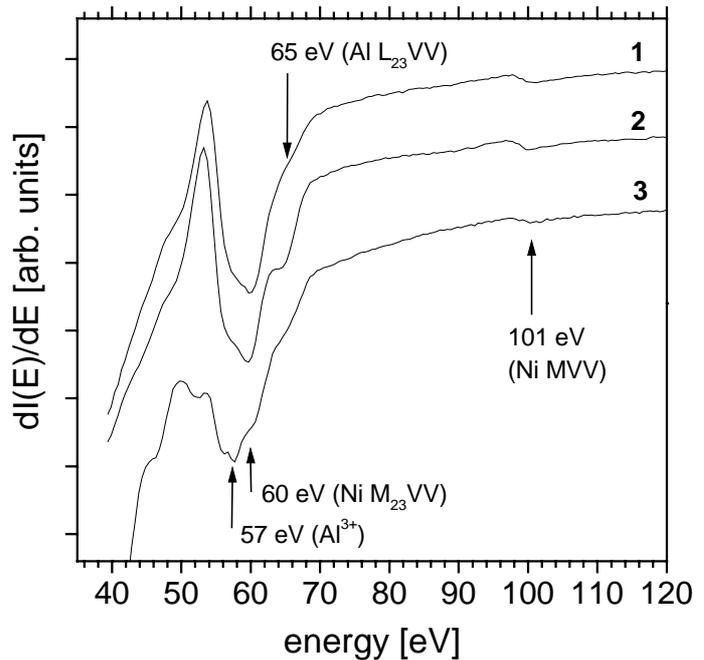


Abb. 6.48: Niederenergetischer Anteil des AES-Spektrums bei der Präparation: **1:** nach 1 h Ar-Ionenbeschuss. **2:** 1 h Ionenbeschuss bei 925 K (völlig kontaminationsfrei). **3:** mit 100 L bei 1050 K oxidierte $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Oberfläche. Die metallischen Al- (65 eV) und Ni-Linien (60, 101 eV) und auf Al^{3+} zurückzuführende Übergänge (46, 53 und 57 eV) sind markiert.

Eine erhebliche Verbesserung der Reinigungsprozedur brachte ein Ionenbeschuß bei erhöhter Temperatur (925 K), wodurch das Oxid nach 45 min vollständig entfernt werden konnte. Bei der Präparation der reinen Oberfläche fand neben der Überprüfung der Oberflächenreinheit mit AES immer eine Kontrolle des Beugungsbildes statt, um die Existenz einer Überstruktur ausschließen zu können. Ein Beispiel für das SPA-LEED-Bild der reinen Oberfläche mit scharfen $\{1\ 0\}$ - und intensiven $\{2\ 0\}$ -Reflexen zeigt Abb. 6.46. Durch die hohe Empfindlichkeit des Elektronendetektors (*Channeltron*) ist schwache, durch die Grundgitterreflexe verlaufende diffuse Intensität erkennbar, die ein Wabenmuster bildet. Dies deutet auf eine nur minimale chemische Unordnung entlang der $\{1\bar{1}0\}$ -Richtungen (in Richtung der Ni-Reihen in Abb. 6.42, S. 178), also sollte eine stöchiometrische und gut geordnete Oberfläche vorliegen. Eine SPA-LEED-Aufnahme um den $(0\ -2)$ -Reflex in Abb. 6.46 (rechts) weist diffuse Schultern mit dreizähliger Symmetrie auf. Die Kurve 2 in Abb. 6.48 zeigt den niederenergetischen Bereich der AES-Spektren einer auf diese Weise präparierten Oberfläche. Neben der gut erkennbaren Ni MVV-Linie bei 101 eV ist gemäß dem hohen Nickelanteil der Oberfläche der $M_{23}VV$ -Übergang bei 60 eV stark ausgeprägt, gefolgt von der nur als Schulter vorhandenen Al $L_{23}VV$ -Linie bei 65 eV, die erst bei der Präparation bei 925 K auftritt (vgl. die Spektren für NiAl(110) Abb. 6.13, S.135).

6.6.1.2 Präparation des Al_2O_3 -Films auf Ni₃Al(111)

Mit einer systematischen Untersuchung der Präparationsbedingungen sollten die wesentlichen in der Literatur berichteten Strukturen reproduziert werden (siehe Kap. 6.5.2.1). In Anlehnung an die Ergebnisse von [Bec98] wurde bei folgenden verschiedenen Temperaturen oxidiert, jedoch auch gleichzeitig das Sauerstoffangebot verändert (jeweils niedrige Dosis und Sättigungsdosis):

- | | |
|--------------------------------|---|
| 1. Oxidation bei 1050 (1000) K | mit 100 L und 8 L O ₂ -Dosis |
| 2. Oxidation bei 800 K | mit 100 L und 8 L O ₂ -Dosis |
| 3. Oxidation bei 300 K | mit 300 L O ₂ -Dosis |

Der Ablauf des Präparationsprozesses entspricht dabei genau dem bei der Oxidation von NiAl(110) beschriebenen (Kap. 6.4.1.2). Für die SPA-LEED-Aufnahmen wurden Energien von 30 –140 eV verwendet und jeweils die Zusammensetzung der Oberfläche mit AES geprüft.

Oxidation bei 1050 K

Bei einer Temperatur von 1050 K und einem Partialdruck von $p(O_2) = 5 \times 10^{-8}$ mbar wurde der Ni₃Al-Kristall 45 min oxidiert und nach 15 Minuten Tempern mit der konstanten Rate von 30 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Die gewählte Sauerstoffdosis von 100 L ist für die Ausbildung eines geschlossenen Oxidfilms ausreichend, wie präzise STM-Messungen zeigen [Ros00]. Eine Serie von SPA-LEED-Aufnahmen des gut geordneten Hochtemperatur-Oxidfilms mit unterschiedlichen Elektronenener-

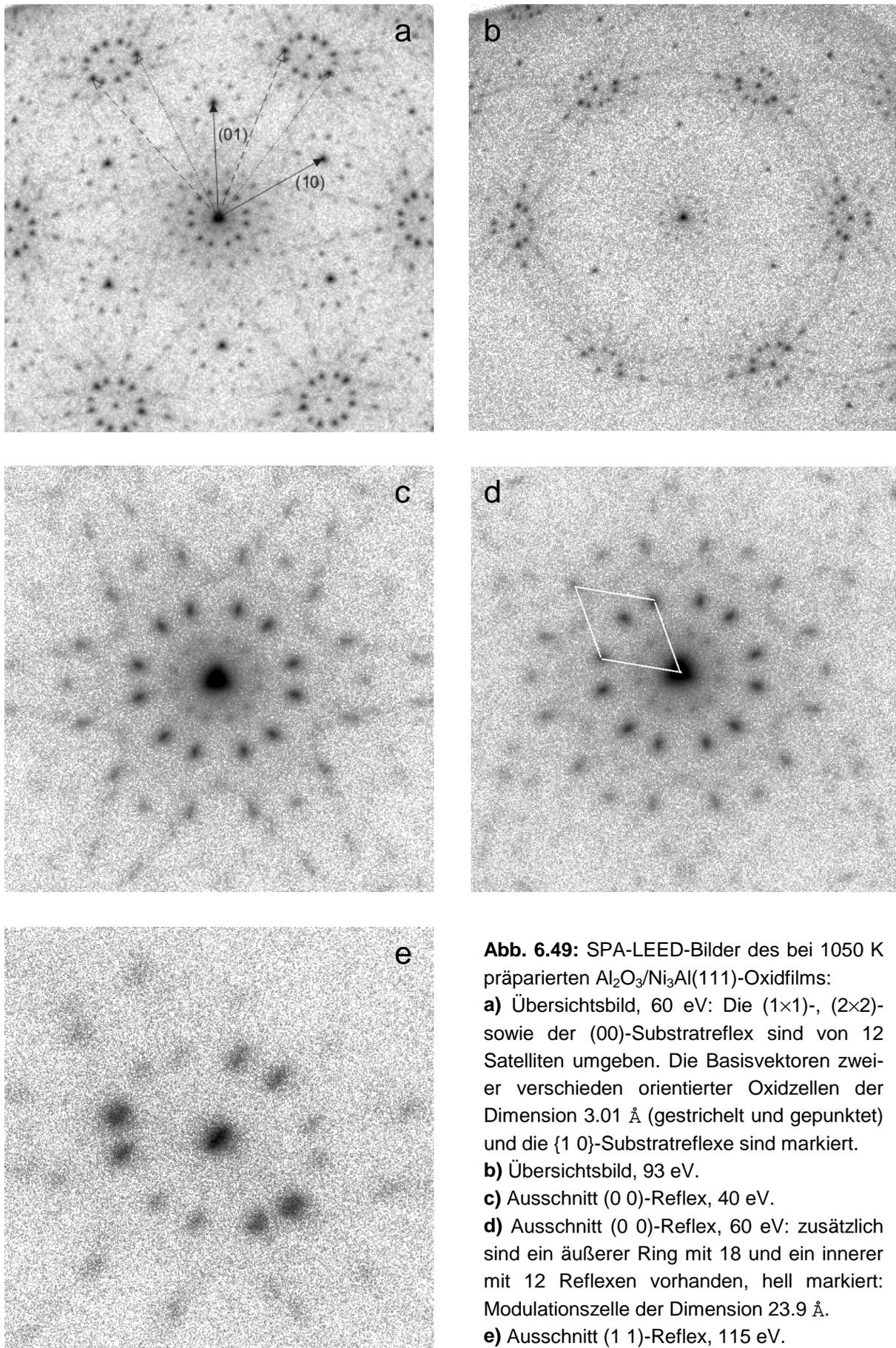


Abb. 6.49: SPA-LEED-Bilder des bei 1050 K präparierten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Oxidfilms:
a) Übersichtsbild, 60 eV: Die (1×1) -, (2×2) - sowie der (00) -Substratreflex sind von 12 Satelliten umgeben. Die Basisvektoren zweier verschieden orientierter Oxidzellen der Dimension 3.01 \AA (gestrichelt und gepunktet) und die $\{10\}$ -Substratreflexe sind markiert.
b) Übersichtsbild, 93 eV.
c) Ausschnitt (00) -Reflex, 40 eV.
d) Ausschnitt (00) -Reflex, 60 eV: zusätzlich sind ein äußerer Ring mit 18 und ein innerer mit 12 Reflexen vorhanden, hell markiert: Modulationszelle der Dimension 23.9 \AA .
e) Ausschnitt (11) -Reflex, 115 eV.

gien und Ausschnitten des reziproken Raums zeigt die Serie in Abb. 6.49. Die SPA-LEED-Aufnahmen des Oxidfilms auf $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ sind aufgrund der Empfindlichkeit des Elektronendetektors sehr detailreich und übertreffen im Detailreichtum frühere Studien: Sowohl die intensiven $\{1\ 0\}$ - als auch die schwächeren $\{11\}$ -Substratreflexe sind vorhanden (Abb. 6.49 a). Sehr schwach ist ein durch die $\{11\}$ -Reflexe verlaufender Ring diffuser Intensität erkennbar, der bei höheren Elektronenenergien (b) deutlicher wird und auf eine gewisse Fehlordnung der Überstruktur schließen lässt.

Eine Analyse der gemessenen Reflexpositionen und der Vergleich mit simulierten Positionen liefern folgende Erklärung für das beobachtete Beugungsbild, das eine im Vergleich mit der dreizähligen Symmetrie des $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Substrats erhöhte Symmetrie von $P6mm$ aufweist:

Die $\{1\ 1\}$ - wie auch der (00) -Reflex sind von einem Kranz aus 12 scharfen Reflexen mit sechszähliger Symmetrie umgeben (in geringerer Intensität auch bei den $\{1\ 0\}$ -Reflexen vorhanden). Diese gehören zu zwei spiegelsymmetrischen Domänen einer hexagonalen Oxidzelle von $3.01\ \text{\AA}$, 37.5° bzw. 22.5° gegen die $(1\ 0)$ -Substratbasis gedreht. Dieser Gitterabstand entspricht dabei gut dem Abstand der Sauerstoffionen eines Oxidfilms mit γ' - Al_2O_3 -Struktur. Die SPA-LEED-Aufnahmen 6.49 c und d geben einen Ausschnitt um den $(0\ 0)$ -Reflex wieder und zeigen einen weiter außen liegenden Ring von 12 Reflexen und sechs weiteren, die durch Mehrfachbeugung erklärt werden können. Diese Positionen lassen sich nur deuten als eine Überstruktur des $3.01\ \text{\AA}$ -Oxids mit der großen hexagonalen Einheitszelle von $23.8 \pm 0.1\ \text{\AA}$, $17.78 \pm 1^\circ$ gegen die $[1\ \bar{1}\ 0]$ -Substratrichtung gedreht. Eine dazugehörige reziproke Zelle ist in Abb. 6.49 d hell eingezeichnet. Eine derartige Überstruktur ist durch eine periodische

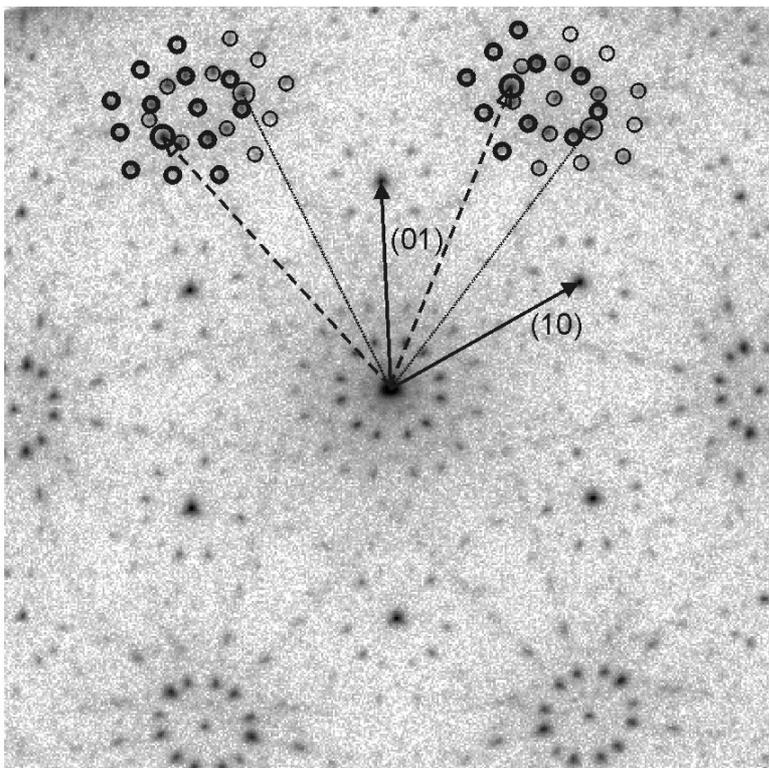


Abb. 6.50: Beugungsbild des Hochtemperatur-Oxidfilms mit den (10) - und (01) -Substratreflexen ($60\ \text{eV}$). Die Basisvektoren zweier spiegelsymmetrischer $3.01\ \text{\AA}$ -Oxidzellen sind gestrichelt und durchgezogen eingetragen. Um zwei $\{1\ 1\}$ -Substratreflexe sind die Reflexe der hexagonalen $23.9\ \text{\AA}$ großen Modulationszelle markiert (intensive und dünne Kreise).

Störung der Gitteratome des Films denkbar (modulierte Struktur). Nach den Ergebnissen der SXRD-Messung kann sie als $(\sqrt{67/3} \times \sqrt{67/3})R17.78^\circ$ -Überstruktur der Substratzelle [Bik04] beschrieben werden. Eine Darstellung des Zusammenhangs im direkten Raum zwischen der Substratzelle, der 3.01 \AA Oxid-Basiszelle und der 'Modulationszelle' ist in Abb. 6.52 gegeben.

Zusätzlich ist neben der gezeigten Modulationszelle in Abb. 6.49 d noch ein innerer Ring aus 12 Reflexen sichtbar, der durch ein hexagonales Koinzidenzgitter zwischen Oxidfilm und Substrat von $41.3 \pm 0.2 \text{ \AA}$ erklärt wird. In Abb. 6.50 sind die Reflexpositionen von zwei spiegelsymmetrischen 23.8 \AA -Überstrukturdomänen (intensive und dünne Kreise) gekennzeichnet. Gestrichelte und durchgezogene Linien markieren die beiden reziproken Einheitszellen der 3.01 \AA -Oxidzelle, um die herum gruppiert als Satelliten die Reflexe der Modulationszelle auftreten. Die Positionen, auf denen diese Vektoren enden, sind die zwei stärksten Satellitenreflexe, die auch beim Tempern des amorphen Raumtemperaturoxids als erste auftauchen (siehe Abb. 6.53 c und d). Die große Koinzidenzzelle zwischen dem $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Substrat und dem Oxidfilm lässt sich als $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ -Überstruktur der Modulationszelle beschreiben, wie man aus Abb. 6.49 d leicht erkennt. Bezogen auf die Substratvektoren \bar{a}_1 und \bar{a}_2 hat die Koinzidenzzelle die folgende Matrixdarstellung [Bik04]:

$$\begin{pmatrix} \bar{b}_1 \\ \bar{b}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 7 & -2 \\ 2 & 9 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{a}_1 \\ \bar{a}_2 \end{pmatrix}$$

Die oben beschriebene Präparation wurde mit identischem Ergebnis bei einer reduzierten Oxidations- und Ausheiltemperatur von 1000 K wiederholt. Die hier gezeigten LEED-Bilder weichen deutlich von den bei fast identischen Präparationsbedingungen erzielten Ergebnissen von Becker et al. ab [Bec98], die nur bei den $\{1\ 1\}$ -Reflexen einen Kranz aus je sechs Satelliten fanden. Mit dem in der UHV-Kammer vorhandenen konventionellen LEED-System (Omikron) durchgeführte Kontrolle bestätigte die Ergebnisse der SPA-LEED-Messungen. Das Zusammenfallen zweier Reflexe durch ein geringeres apparatives Auflösungsvermögen scheint als Grund für diese klaren neuen Ergebnisse als unwahrscheinlich.

Da STM-Untersuchungen bei Oxidation der $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Oberfläche mit geringem Sauerstoffangebot abweichende Ergebnisse zeigten [Ros99a und b, Ros00] wurde das Oxid in einem nächsten Schritt mit einer Sauerstoffdosis von 8 L präpariert ($T_{\text{ox}} = 1000 \text{ K}$, Oxidationsdauer 3.5 min , $p(\text{O}_2) = 5 \times 10^{-8} \text{ mbar}$). Die LEED-Bilder weisen dasselbe Reflexmuster auf wie im Fall der Sättigungsdosis, allerdings mit erheblich reduzierter Intensität (Abb. 6.51). Um den $(0\ 0)$ -Reflex (Abb. 6.51 b) sind nur noch die 12 Satelliten des mittleren Ringes deutlich vorhanden, was auf einen Verlust der langreichweitigen Ordnung deutet bzw. einen nicht mehr die gesamte Oberfläche bedeckenden Oxidfilm. Auch ein Vergleich der AES-Spektren weist keine nennenswerten Unterschiede auf, ein Hinweis auf eine bereits bei 8 L eingetretene Sättigung der Oxidation.

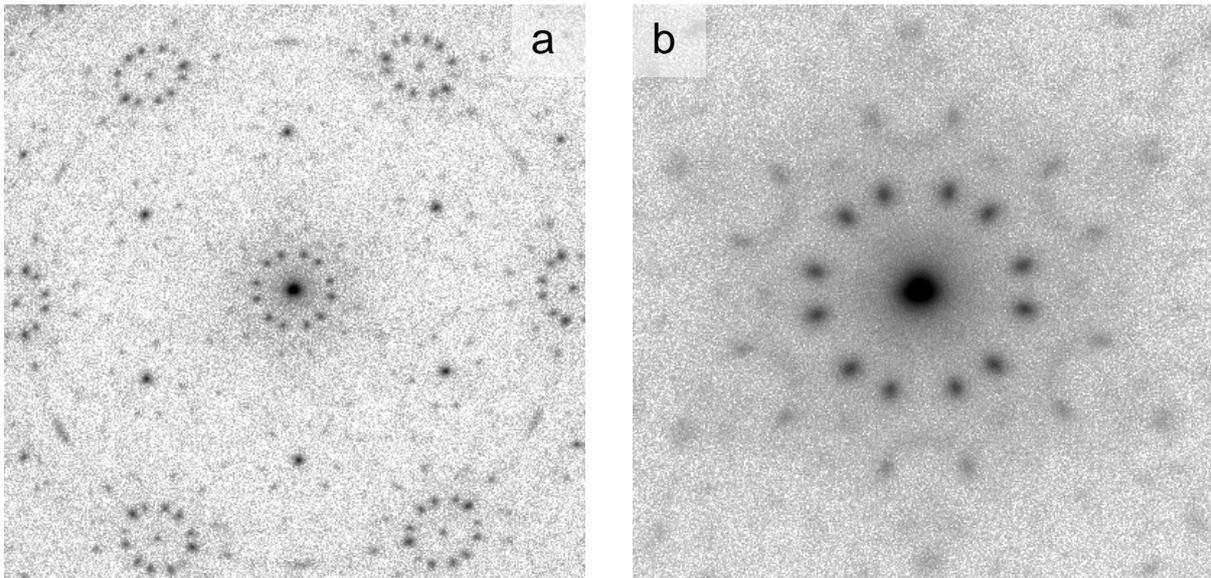


Abb. 6.51: a) SPA-LEED-Bild (60 eV) des bei 1000 K mit 8 L O₂-Dosis präparierten Oxids. b) Detail-Scan um den (0 0)-Reflex.

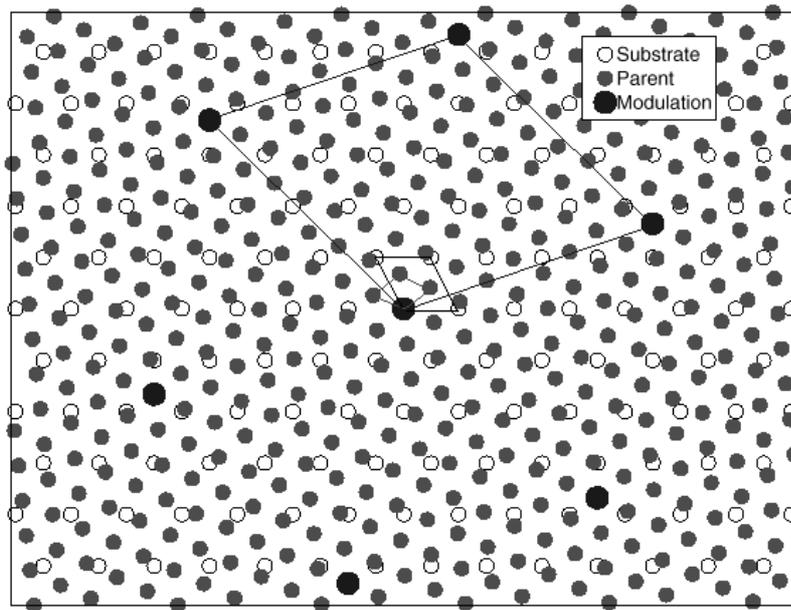


Abb. 6.52: Darstellung der aus den Al₂O₃/Ni₃Al(111)-Beugungsbildern abgeleiteten Überstrukturzellen im Realraum. Die Positionen des Substrats sind durch offenen Kreise, die kleine Basis-Oxidzelle ('Parent') durch graue gefüllte und die 'Modulationszelle' ('Modulation') durch schwarze gefüllte Kreise markiert (aus [Bik04]).

Oxidation bei 300 K (Raumtemperatur)

Die Oberflächenmobilität und Diffusivität der beteiligten Reaktionspartner ist bei Raumtemperatur sehr niedrig und begrenzt die adsorbierte Sauerstoffmenge. Eine sukzessive Steigerung der Temperatur erlaubt es, die entstehenden Oxidphasen bzw. die Ausbildung der Ordnung zu beobachten. Hier wurde bei einem Partialdruck von $p(\text{O}_2) = 2 \times 10^{-7}$ mbar über eine Dauer von 33 min der Probe etwa 300 L Sauerstoff angeboten. Neben den AES-Spektren wurden für jeden Temperaturschritt Beugungsbilder aufgezeichnet, die als Folge in Abb. 6.53 die Entwicklung des geordneten Oxidfilms aufzeigen:

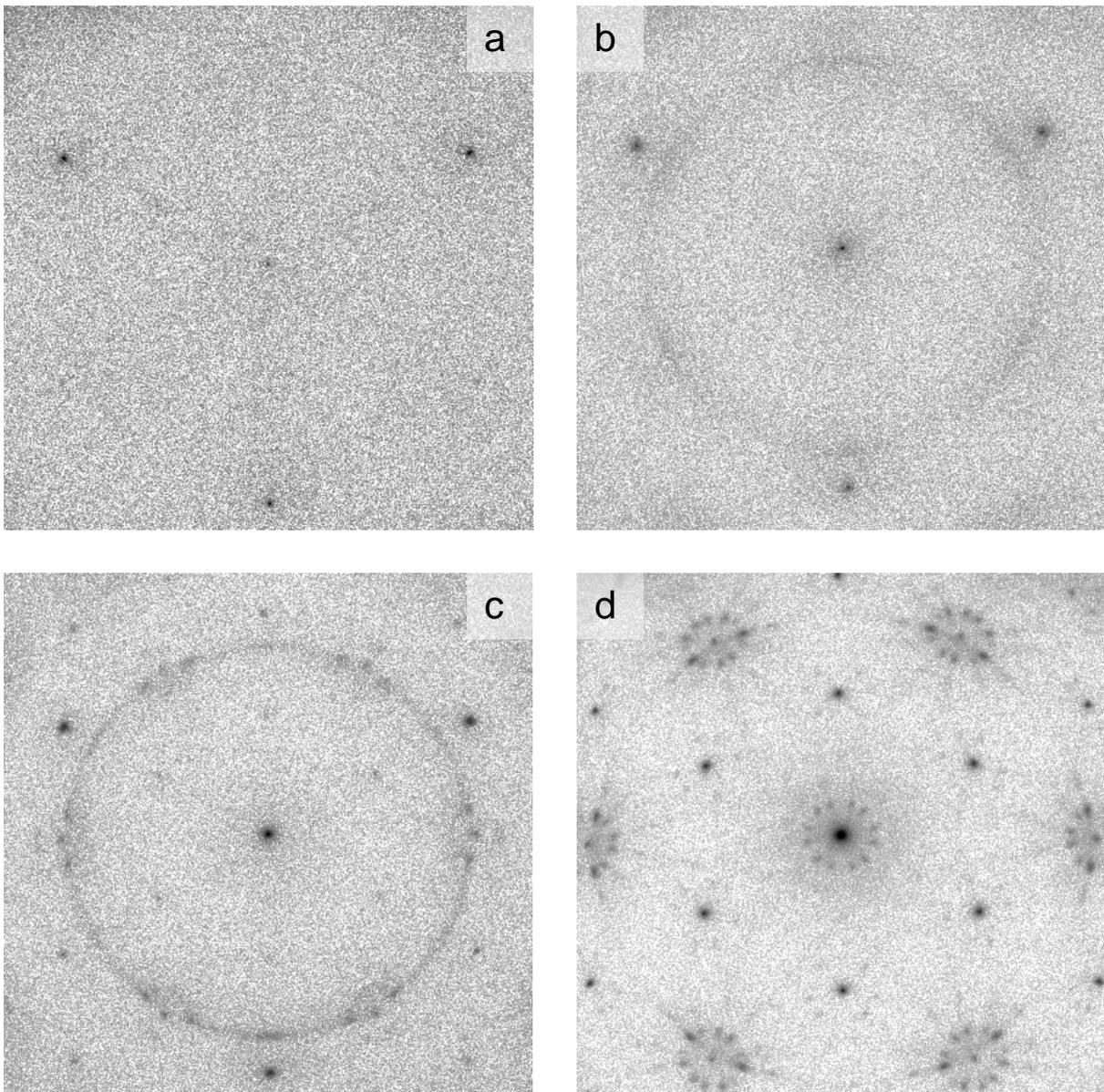


Abb. 6.53: Entwicklung des SPA-LEED-Bilds der $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Oberfläche nach Oxidation von 300 L bei Raumtemperatur (a – c: 92 eV, d: 60 eV). **a)** 300 K, unmittelbar nach der Oxidation, **b)** 800 K (15 min), Auftauchen eines diffusen Beugungsrings, **c)** 1000 K (20 min), **d)** 1100 K (20 min), LEED-Bild des geordneten Films.

Unmittelbar nach der Oxidation sind im LEED-Bild (92 eV) neben einem schwachen (0 0)-Strahl die {2 0}-Substratreflexe klar erkennbar. Der entstandene amorphe Film muß eine relativ geringe Dicke aufweisen, da noch genug Elektronen die Substratlagen erreichen. Die Auslöschung der Reflexe erster Beugungsordnung gibt einen Hinweis auf den Verlust der chemischen Ordnung auf der Ni₃Al-Substratoberfläche. Nach Tempern auf 600 K (15 min) sind die Substratreflexe nur geringfügig intensiver, ein deutlicher Anstieg des O/Ni-Verhältnis ist anhand der Peak-to-Peak-Verhältnisse der O- und Ni-Augerlinien zu verzeichnen. Dies deutet auf eine Reduktion des Ni-Gehalts des Interfaces durch Al-Segregation, da die Stärke der Sauerstofflinie nur abnehmen kann. Ein diffuser Beugungsring, der wie im Fall von NiAl(110) durch viele willkürlich orientierte hexagonale Domänen erklärt werden kann, erscheint erstmals bei etwa 800 K (Abb. 6.53 b). Wie die folgenden Bilder bei höherem Ordnungsgrad zeigen, verläuft der Ring durch die {1 1}-Substratreflexe, entsprechend einer Gitterkonstante von 2.95 Å. Das achtfache dieses Wertes entspricht mit 23.6 Å fast genau der Dimension der beschriebenen Modulationszelle, so daß davon auszugehen ist, daß bei dieser Temperatur bereits das geordnete Hochtemperaturoxid gebildet wird. Bei einer Temperatur von 1000 K erscheint ansatzweise auch das bekannte LEED-Bild, erkennbar an den Satelliten um die {1 1}-Reflexe. Die gemessenen Augerspektren sind qualitativ im Niederenergiebereich für Temperaturen ≤ 800 K sehr ähnlich. Bei 1000 K erscheint erstmals die 65 eV-Schulter von Al und das erhöhte Al/Ni-Peak-to-Peak-Verhältnis deutet auf eine verstärkt einsetzende Segregation metallischen Aluminiums an das Interface. Eine Erhöhung der Ausheiltemperatur auf 1100 K führt schließlich zu einem mit Abb. 6.50 identischen Beugungsbild (Abb. 6.53 d), also zu der oben beschriebenen Hochtemperaturstruktur des Oxids. Neben den klar erkennbaren 12 Satellitenreflexen fehlen aber die weiteren Ringe um den (0 0)-Strahl, was gleichfalls eine geringere Ordnung oder Ausdehnung des Films andeutet.

Oxidation bei 800 K

Für die Oxidation bei 800 K (Sauerstoffpartialdruck: $p(\text{O}_2) = 5 \times 10^{-8}$ mbar, Dauer: 45 min) und einer Sauerstoffbelegung der Probe von 100 L sollte die in der Literatur beschriebene, gegen die Unterlage ungedrehte Niedertemperaturphase [Bec98] des Ni₃Al(111)-Oxidfilms entstehen. Diese Temperatur scheint jedoch für die Ausbildung eines geordneten Oxidfilms noch nicht ausreichend: im LEED-Bild (Abb. 6.54 a) ist die Intensität des (0 0)-Strahls mit 1/10 des normalen Werts äußerst schwach und es ist nur diffuse Intensität mit sechszähliger Symmetrie erkennbar. Nach Tempern auf 875 K (15 min) sind in der Nähe der Substratpositionen zweiter Beugungsordnung schwache Reflexe vorhanden (Teilbild b). Eine Erhöhung auf 1050 K (20 min, Teilbild c) zeigt wesentlich intensivere, tangential elongierte {2 0}-Substratreflexe, die ihrerseits von einzelnen Reflexe umgeben sind. Bei einer Temperatur von 1125 K erscheint schließlich wieder das bekannte Beugungsbild des geordneten Oxidfilms.

Den Angaben von Becker et al. folgend [Bec98] wurde auch mit geringem Sauerstoffangebot von 8 L oxidiert ($p(\text{O}_2) = 2 \times 10^{-8}$ mbar, Dauer: 9 min). Das Reflexbild ent-

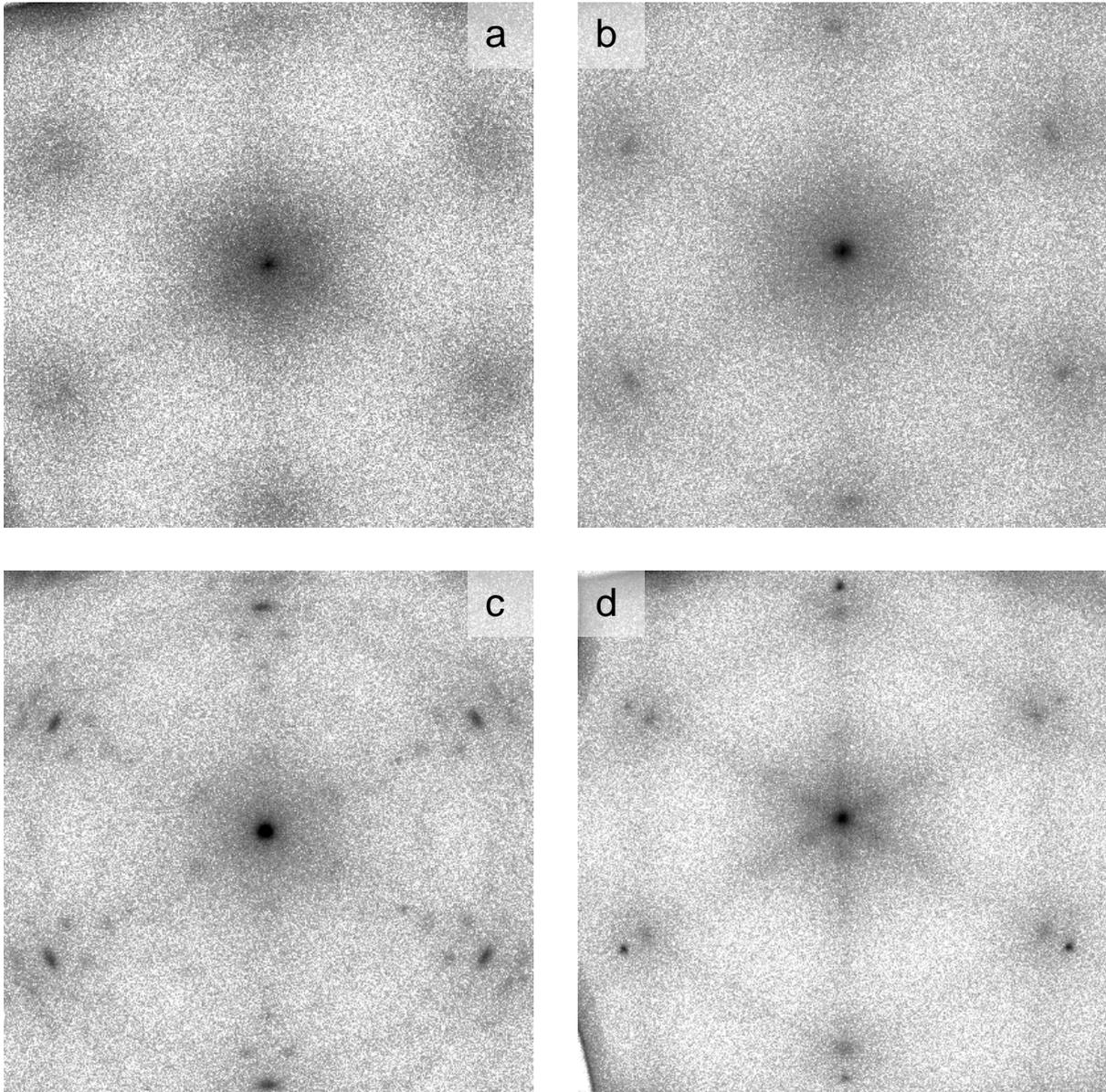


Abb. 6.54: SPA-LEED-Bilder des bei 800 K mit 100 L O₂ präparierten Al₂O₃/Ni₃Al(111)-Oxidfilms (E = 60 eV) bei verschiedenen Temperaturen. **a)** 800 K, unmittelbar nach Oxidation, **b)** 875 K (15 min) **c)** 1050 K (20 min) **d)** bei 800 K mit 8 L O₂ präpariertes Oxid (nach 15 min Tempn).

spricht im wesentlichen der dort beschriebenen 800 K-Oxidphase, wenn auch nicht in optimaler Schärfe (Abb. 6.54 d). Hier sind neben den {2 0}-Substratreflexen die neuen, relativ diffusen Überstrukturreflexe sichtbar. Aus dem Beugungsbild läßt sich eine Zelle der Dimension 2.95 Å im Realraum berechnen, in sehr guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis von C. Becker et al. (2.93 Å, [Bec98]).

6.6.1.3 AES-Untersuchungen

Für die Augerspektroskopischen Messungen, jeden Präparationsschritt begleitend durchgeführt, wurden die selben Betriebsparameter wie bei der NiAl(110)-Oxidation gewählt (Kap. 6.4.1.3).

Bei der Oxidation hoher Sauerstoffdosen treten im niederenergetischen Spektrum Abb. 6.48 (S. 187) neue Linien und Schultern bei 46, 52 und 56 eV auf, nach [Ise89] charakteristische Al_2O_3 -Übergänge. Im höherenergetischen Bereich, in Abb. 6.55 für die bei 1000 K mit 100 L O_2 oxidierte Fläche dargestellt, konnten die O KLL-Linie bei 505 eV, die Ni LVV-Linie bei 841 eV und der Al $\text{KL}_{23}\text{L}_{23}$ -Übergang bei 1388 eV ausgewertet werden. Weiterführende Hinweise zur Zusammensetzung der Oxidphasen geben die aus den differenzierten Spektren gewonnenen O/Ni- und Al/Ni-Peak-to-Peak-Verhältnisse, die jeweils aufeinander bezogen werden müssen. Bei den in Abb. 6.56 gezeigten O/Ni-, O/Al- und Al/Ni-Verhältnissen ist zu berücksichtigen, daß die Höhe der Aluminiumlinie der nickelarmen Phase Ni_3Al mindestens eine Größenordnung unter denen stärkeren Linien von Sauerstoff und Nickel liegt.

Bei der Raumtemperaturoxidation wurden 300 L O_2 adsorbiert und anschließend die Temperaturen gesteigert. Aus Abb. 6.56 geht ein im wesentlichen unverändertes O/Ni- und O/Al-Verhältnis bis zu Temperaturen von 1000 K hervor, was auf einen stabilen Oxidfilm deutet. Dabei wird aber von allen Präparationen die geringste Sauerstoffanteil erzielt. Der Abfall bei 1100 K in Abb. 6.56 b ist durch den bei dieser Temperatur einsetzenden drastischen Anstieg des Al-Signals zurückzuführen, wahrscheinlich durch massive Al-Segregation in den Interfacebereich ausgelöst.

Die Präparation bei 800 K mit anschließendem Tempern führt dagegen zu dem höchsten Sauerstoffsignal sowohl im Verhältnis zu Al als auch zu Ni. Erst bei einer Temperatur von 1100 K fällt das O/Ni-Verhältnis (Bild a) leicht ab und sollte also eine Desorption des Sauerstoffs einsetzen. Der Abfall des O-Signals mit steigender Temperatur im Verhältnis zu Al (Bild b) ist auf den relativen Anstieg des Aluminium-

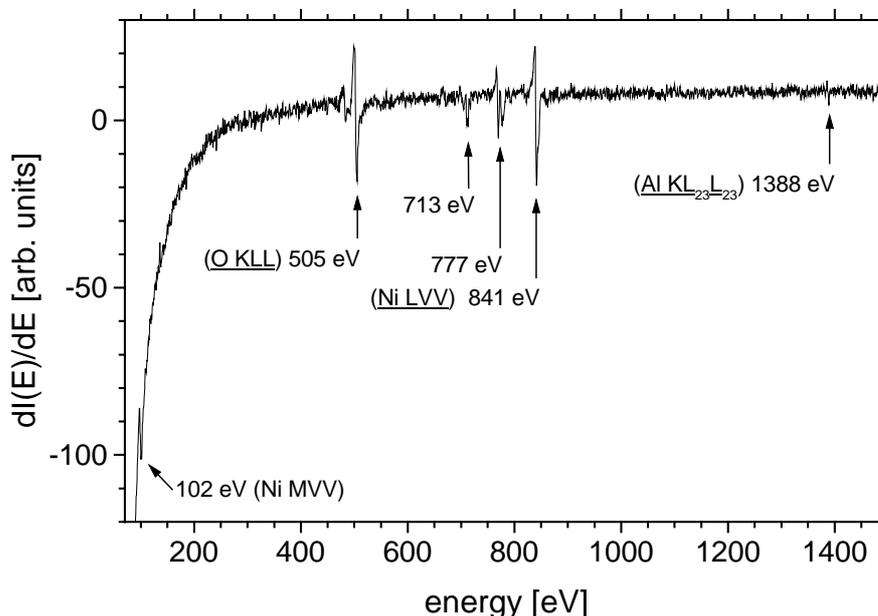


Abb. 6.55: Auger-Spektrum der bei 1050 K (100 L O_2) oxidierten $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Oberfläche. Die unterstrichen markierten Linien wurden für die Auswertung herangezogen.

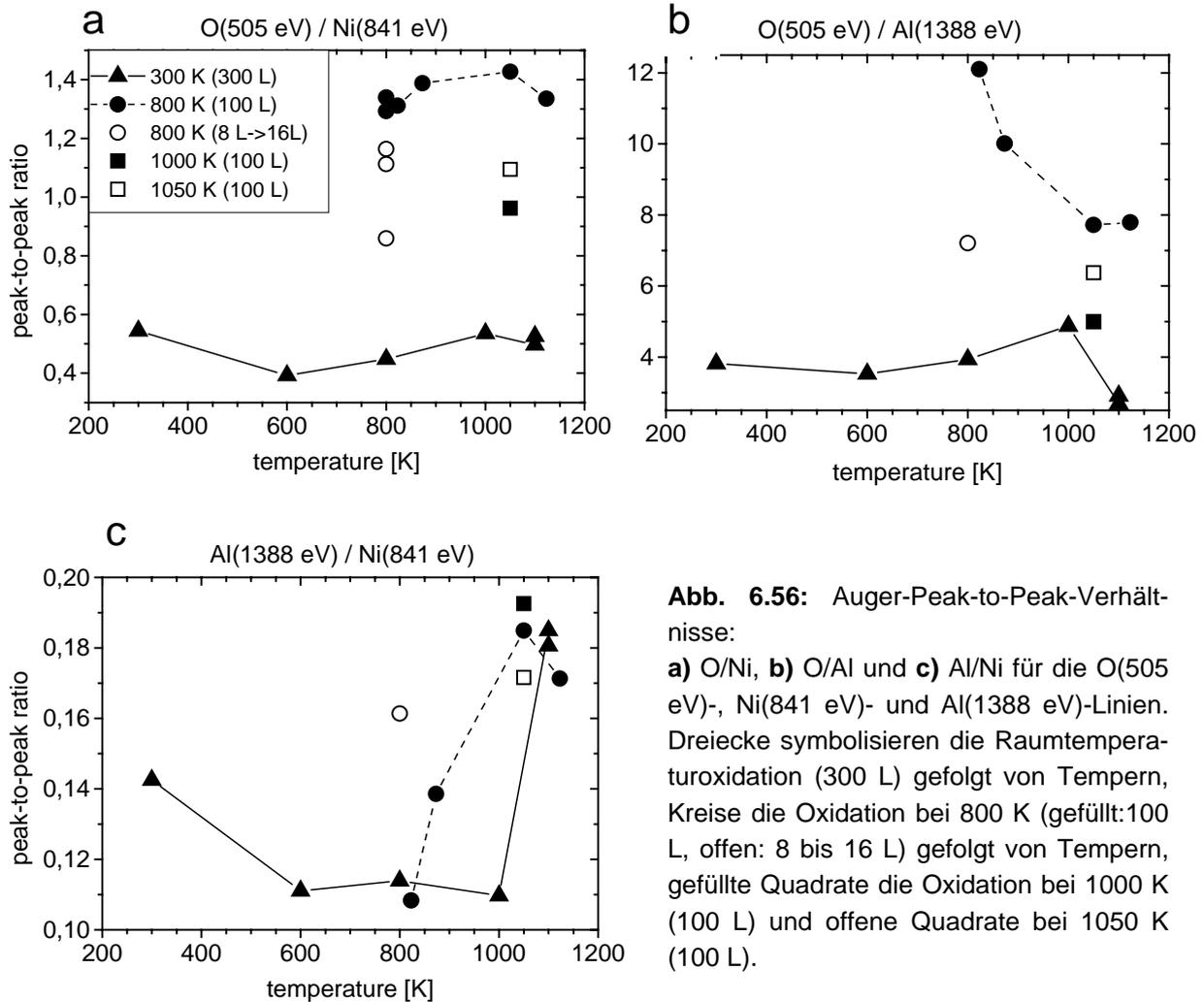


Abb. 6.56: Auger-Peak-to-Peak-Verhältnisse:

a) O/Ni, **b)** O/Al und **c)** Al/Ni für die O(505 eV)-, Ni(841 eV)- und Al(1388 eV)-Linien. Dreiecke symbolisieren die Raumtemperaturoxidation (300 L) gefolgt von Tempern, Kreise die Oxidation bei 800 K (gefüllt: 100 L, offen: 8 bis 16 L) gefolgt von Tempern, gefüllte Quadrate die Oxidation bei 1000 K (100 L) und offene Quadrate bei 1050 K (100 L).

Signals (Bild c) im Verhältnis zu Ni zurückzuführen. Für ein derart präpariertes Oxid könnte also bereits bei Temperaturen ab etwa 850 K eine Anreicherung der Oberflächenschichten mit Al erfolgen, also bei einer um 250 K niedrigeren Temperaturen als für den bei Raumtemperatur oxidierten. Das Verhalten kann direkt mit einem noch nicht abgeschlossenen Oxidationsprozess des 800 K-Oxidfilms erklärt werden, bei dem zur Bildung des stabilen Hochtemperaturoxids weiter zur Oberfläche segregierendes Al eingebaut wird. Demgegenüber wäre die Transformation des Raumtemperaturoxids bereits früher abgeschlossen. Die Temperaturwerte sind mit den Ergebnissen von Sondericker et al. [Son 86b] vergleichbar, der für das Intervall 875 – 1000 K einen Plateaubereich für den Al-Anteil der reinen $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Fläche berichtet, während ab 1000 K verstärkte Segregation einsetzt. Interessanterweise besitzen die bei 1000 K mit Sättigungs-dosis präparierten hochgeordneten Oxidfilme trotz des in diesem Fall hohen Al-Angebots nur einen durchschnittlichen O/Ni- und O/Al-Anteil. Der Hochtemperaturoxidfilm ist demnach deutlich dünner bzw. enthält einen geringeren Anteil an Sauerstoff als der bei 800 K präparierte, der zudem sehr schlecht geordnet ist (vgl. LEED-Bild in Abb. 6.54).

6.6.2 Röntgenoberflächenbeugung an $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Ni}_3\text{Al}(111)$

Aus den Beugungsbildern der SPA-LEED-Messung konnte zuvor die Geometrie der Überstruktur und die Gitterkonstanten festgelegt werden, allerdings bleibt durch die Möglichkeit von Mehrfachbeugung das Ergebnis unsicher. Prinzipiell könnten Modulations- und Koinzidenzzelle auch durch Mehrfachbeugungsreflexe einer starren Basis-Oxidzelle erklärt werden. Mithilfe von Oberflächenröntgenbeugung, für die Mehrfachbeugung zu vernachlässigen ist, ist diese Fragestellung einfach zu klären. Zudem sollte eine exakte strukturelle Charakterisierung des Oxidfilms und des Oxid-Substrat-Interfaces durchgeführt und insbesondere auch dessen chemische Zusammensetzung geklärt werden. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Arbeit von O. Bikondoa diskutiert [Bik04].

Die Synchrotronmessungen fanden an der ID03-Beamline am ESRF, Grenoble statt. Die Energie des einfallenden Röntgenstrahls wurde dabei auf 17. keV gesetzt. Für die reine $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Fläche wurden 12 Grundstrukturstäbe (CTRs), davon 8 nicht symmetrieäquivalent, bei einem Einfallswinkel von 2° gemessen. Die Strukturanalyse ergab eine fast verschwindende differentielle Relaxation (*'rippling'*) der äußeren Ni/Al-Lage von 0.01 \AA . Die Oberflächenschichten zeigen eine hohe Fehlordnung und Segregation von Al (und sind wahrscheinlich auf schnelles Abkühlen zurückzuführen) mit einem oszillatorischen Konzentrationsprofil. Die zwei äußersten Atomlagen weisen einen erhöhten Anteil an Ni auf, während bei der dritten und vierten der Anteil von Al überwiegt.

Die Oberfläche wurde bei 1050 K mit einer Sauerstoffdosis von 100 L O_2 oxidiert ($p(\text{O}_2) = 5 \times 10^{-8} \text{ mbar}$) und anschließend bei 1050 K getempert. Für die sehr gut geordnete Oxidfläche, die bei einem Einfallswinkel von 0.167° (leicht oberhalb von α_c) vermessen wurde, folgt aus der Halbwertsbreite der Überstrukturreflexe eine Domänengröße des Oxids von ca. 600 \AA , verglichen mit einer Terrassengröße von 1125 \AA für das Interface. Es konnten 20 Substrat-CTRs (15 nicht symmetrieäquivalent) gemessen werden, die auf einen Datensatz von 345 unabhängigen Reflexen reduziert wurden.

Bei der Suche nach Röntgenbeugungsreflexen fand sich nicht nur an den Positionen der 3.01 \AA -Oxidzelle Intensität, sondern auch an denen der 'modulierten' Zelle, deren Dimension auf $23.86 \pm 0.01 \text{ \AA}$ bestimmt wurde¹⁴. Für die Überstruktur der Basis-Oxidzelle wurde ein umfangreicher *in plane* Datensatz (351 unabhängige Reflexe) und 20 Überstrukturstäbe (16 nicht symmetrieäquivalent) mit 370 unabhängigen Reflexen vermessen.

Aus der Analyse der Röntgenreflektivität folgt eine gesamte Filmdicke von $5.27 \pm 0.04 \text{ \AA}$, in guter Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen [Bar92]. Der sehr gut angepaßte Datensatz ist in Abb. 6.57 dargestellt. Das Modell des Oxidfilms läßt sich

¹⁴ Allerdings stützt die Verteilung der Oxidüberstrukturintensität im reziproken Raum die Erklärung als modulierte Überstrukturzelle nicht ganz: Zwar findet sich an den Positionen der 3.01 \AA -Basis-Oxidzelle eine relativ hohe Intensität, diese nimmt allerdings nicht radial nach außen an den umgebenden Satelliten-Positionen der 23.9 \AA -Überstrukturzelle ab, wie zu erwarten wäre.

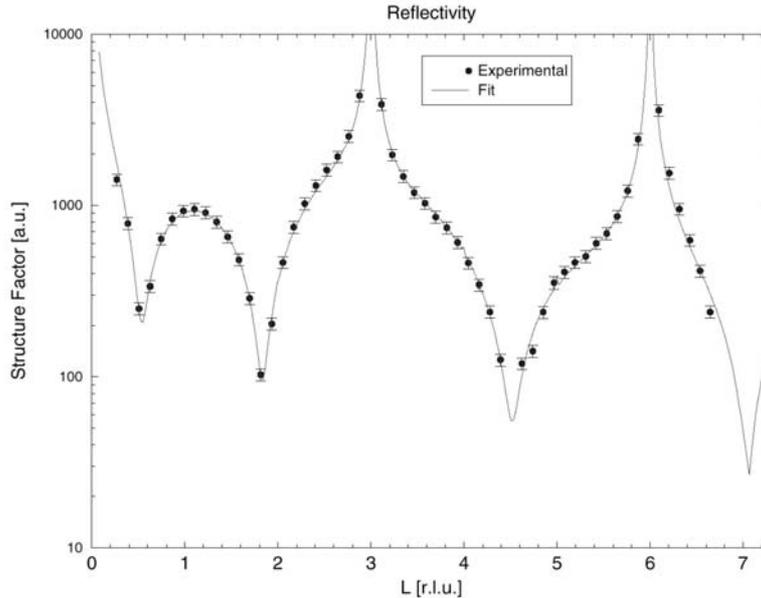


Abb. 6.57: Gemessene Reflektivitätsdaten (Punkte) und angepaßtes Modell (Linie) für die $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Oberfläche, entnommen aus [Bik04].

dabei als Abfolge Substrat-Al-O-Al/O beschreiben mit einer Aluminium-Interfacelage, einer Sauerstoff- und einer äußeren Al/O-Doppellage. Aus den Besetzungsfaktoren folgt, daß die Interfacelage keine vollständige Al(111)-Ebene bildet und der Oxidfilm (bei Miteinbeziehung der Interfacelage) einen reduzierten Sauerstoffanteil von 1.26 : 1 verglichen mit Al_2O_3 (1.5 : 1) aufweisen sollte.

Für die Interfacestruktur lieferte auch die Analyse der Gitterabbruchstäbe die Existenz einer kommensurablen Interfacelage aus Aluminiumatomen, die in Muldenplätzen über je drei Ni-Substratatomene sitzen und nur mit einem Faktor von 0.87 besetzt sind. Der Abstand zwischen der Aluminium-Interfacelage und dem $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Substrat beträgt in Übereinstimmung mit der Reflektivitätsanalyse $2.091 \pm 0.006 \text{ \AA}$. Dies ist vergleichbar mit dem in dieser Arbeit ermittelten Abstand von 1.71 \AA der ersten Al-Oxidebene in der Reflektivitätsanalyse von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$. Für eine gute Anpassung der Daten mußte ein gemittelter Einfluß der darüberliegenden (O-Al/O-) Oxidlagen berücksichtigt werden. Dabei ergibt sich die gesamte Filmdicke zu $5.150 \pm 0.0012 \text{ \AA}$. Der Übergang zum Oxid ist abrupt und die Relaxation der äußersten $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Ebene mit 0.05 \AA gering. Die Zusammensetzung des Substrats ist stöchiometrisch, nur die zweite Substratlage weist einen leicht erhöhten Ni-Anteil von 3.13 : 0.87 auf, der auf die Segregation von 4 % Nickel in diese Lage zurückzuführen ist.

Für eine exakte Analyse der Oxidüberstruktur mußte die große Zelle von 23.86 \AA mit etwa 63 Atomen strukturell angepaßt werden. Um die Anzahl der freien Parameter zu reduzieren, wurden auch Fits mit starren interatomaren Abständen innerhalb einer Atomebene durchgeführt. Die gerechneten Strukturmodelle zeigen eine hochgeordnete hexagonale Atomanordnung im Bereich der Zellmitte und eine hohe Fehlordnung an den Kanten, in Übereinstimmung mit der gerechneten Pattersonfunktion in Abb.

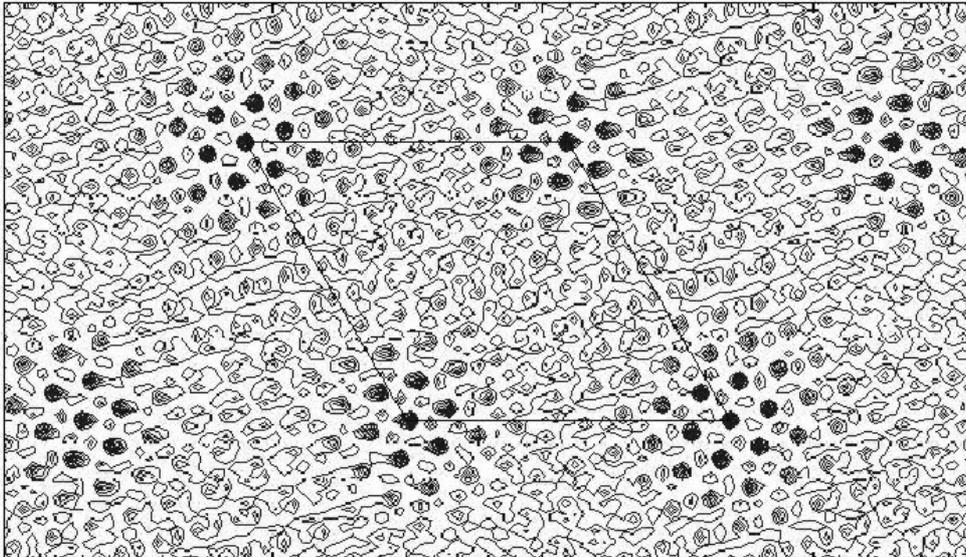


Abb. 6.58: Experimentelle Pattersonfunktion für den *in plane*-Datensatz der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Oxidstruktur [Bik04].

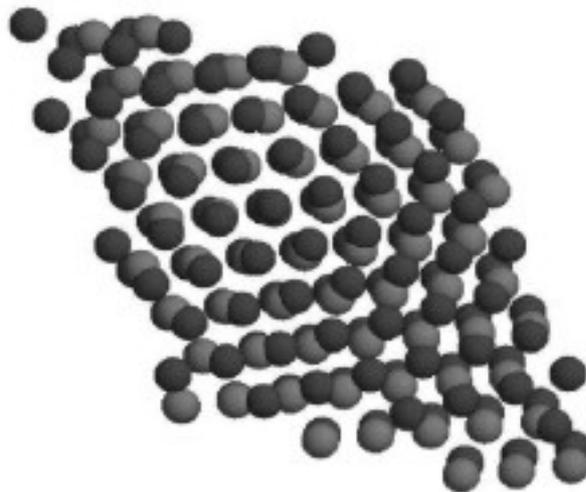


Abb. 6.59: Ergebnis der Strukturanpassung für die drei Lagen des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Oxidfilms unter Verwendung starrer Atomebenen in der Aufsicht auf eine 23.86 \AA 'Modulationszelle' (die dunklen Kugeln repräsentieren die Sauerstoffatome) [Bik04].

6.58. Die Analyse zeigt eine Bevorzugung der dreilagigen dichtgepackten Oxidstruktur für die AAC-Stapelfolge (ABC bezeichnet die Stapelfolge der kubisch dichten Packung), wobei die beiden äußeren aus Sauerstoff bestehen und die mittlere aus Aluminiumionen, die damit ausschließlich tetraedrisch gebunden wären. Abb. 6.59 gibt eine senkrechte Aufsicht auf die Einheitszelle wieder mit den drei leicht gegeneinander verdrehten Atomlagen.

Die Berechnung der Elektronendichte aus dem *in plane*-Datensatz mit direkten Methoden (die in [Tor02] von X. Torrelles et al. beschrieben werden) lieferte dage-

gen in einem guten Fit eine patchworkartige Struktur mit lokal hexagonal gut geordneten und stark fehlgeordneten, verzerrten Bereichen dazwischen. Dies führt zu einer ähnlichen Struktur wie der bei 1570 K entstehenden $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ}$ -Rekonstruktion der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche, die in Abb. 4.4, S. 47 gezeigt ist.

6.6.2 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$: Zusammenfassung der Ergebnisse

Bei der Oxidation der $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Oberfläche tritt bei Temperaturen unterhalb 800 K eine Vorläuferphase des Hochtemperaturoxids auf, die relativ schlecht geordnet ist und im LEED-Bild zu diffusen Beugungsringen führt. Bei der Oxidation bei 800 K treten schwache Reflexe dieser hexagonalen, gegen das Substrat ungedrehten Überstruktur auf. Die Gitterkonstante beträgt hierbei 2.95 Å. Bei dieser metastabilen Oberflächenbedeckung bewirkt eine weitere mäßige Temperaturerhöhung bereits einen starken Anstieg des Al-Oberflächengehalts, wie aus AES-Messungen hervorgeht. Tempern bei Temperaturen oberhalb von 1000 K erzeugt bei jeder Präparation einen stabilen hochgeordneten Oxidfilm, dessen Struktur auf einer Basiszelle der Dimension 3.01 Å beruht. Das komplexe LEED-Beugungsbild kann durch eine Überstruktur dieser Basiszelle mit der Dimension von 23.8 Å, 17.78° gegen die $[1\bar{1}0]$ -Substratrichtung gedreht, erklärt werden. Gleichzeitig treten relativ schwache Reflexe um den (0 0)-Strahl auf, die auf ein hexagonales Koinzidenzgitter der Dimension 41.3 Å zwischen dem $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Substrat und dem Oxidfilm zurückzuführen sind. Dieses bildet eine $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R_{30^\circ}$ -Überstruktur der 23.8 Å-Oxidzelle. Mit dieser Erklärung können auch die 26 und 45 Å großen Zellen, die A. Rosenhahn et al. mit dem STM beobachteten (vgl. Abb. 6.44 b, S. 182), erstmals widerspruchsfrei erklärt werden.

Das Röntgenbeugungsexperiment bestätigte die Existenz der 23.8 Å Überstrukturzelle, die damit eindeutig kein Effekt der Mehrfachbeugung ist. Die Analyse der Reflektivität und der Gitterabbruchstäbe zeigte übereinstimmend, daß der Oxidfilm eine Dicke von 5.2 Å besitzt und aus einer Al-Interfacelage auf dem Substrat, einer Sauerstoff- und einer Al/O-Doppellage besteht mit Sauerstoff als außen liegender Ebene. Das Substrat weist nur in der zweiten Lage eine leichte Erhöhung des Ni-Gehalts von 4 % auf und ist sonst strukturell und chemisch fast unverändert.

Die Anpassung der Überstrukturdaten ist in Einklang mit dem oben geschilderten Modell. Das Interface besteht aus einer nicht vollständigen Lage Aluminiumatome auf den dreizähligen Ni-Muldenplätzen. Der Oxidfilm besteht aus einem Netzwerk hoher hexagonaler Ordnung in Abfolge mit Bereichen starker Fehlordnung, eine Struktur, die der $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R_{\pm 9^\circ}$ -Hochtemperaturrekonstruktion der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche stark ähnelt. Die geordneten Bereiche besitzen dabei eine radiale Ausdehnung von ca. 9-10 Å. Die beobachtete starke katalytische Aktivität des Dünnsfilmoxids ist aus der durch die Modulation der Bindungsabstände erzeugten Bildung aktiver Zentren zu verstehen.

7. Zusammenfassung

Für eine durch Ionenbeschuß und anschließendem Tempern präparierte, $c(2 \times 2)$ -rekonstruierte $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ -Oberfläche wurden mit Oberflächenröntgenbeugung *in plane*-Reflexe, Grundgitter- und Überstruktur-Beugungsstäbe gemessen. Mit fünf in der Literatur diskutierten Terminierungsmodellen wurde eine Anpassung an die experimentellen Daten durchgeführt; für folgende zwei Modelle ergab sich eine ähnlich gute Übereinstimmung der simulierten Stäbe mit den Meßwerten: die Terminierung mit einer halben Monolage tetraedrisch koordinierten Eisens (Modell 3: $1/2 \text{ ML Fe}_{\text{tet}}$) und die B-Lageterminierung (Modell 2: $\text{Fe}_{\text{okt}}/\text{O}$ -Lage). Beiden angepaßten Modellen gemein ist eine laterale wellenförmige Verzerrung der obersten Oktaedereisenreihen mit einer Amplitude zwischen 0.11 und 0.14 Å und eine starke Kontraktion des ersten Lagenabstandes (Modell 3: 80 - 100 %, Modell 2: 31 %). Im Fall der Modell 3-Terminierung schließt die oberste Eisenlage fast völlig mit der ersten B-Lage ab, wobei für die zwei oberen B-Lagen in vertikaler Richtung starke differentielle Relaxationen zwischen den Eisen- und Sauerstoffionen auftreten. Die Modell 2-Terminierung zeigt dagegen eine im wesentlichen einheitliche Relaxation der vertikalen Atompositionen und im Vergleich mit Modell 2 geringer verkürzte Fe-O-Bindungsabstände mit einem minimalen Abstand von 1.77 Å.

Eine klare Festlegung auf eines der beiden Strukturmodelle ist mit den vorhandenen Daten nicht möglich. Bei der Rechnung unter Verwendung nur der Überstrukturintensitäten zeigt sich jedoch für Modell 2 um 4 - 6 % niedrigere R-Werte, die zusammen mit den Ergebnissen aktueller STM- und *ab initio* Simulationsrechnungen die B-Lageterminierung unterstützen.

Die Untersuchung der Aluminiumoxid-Dünnschichten auf Nickelaluminiumlegierungen ergab für die beiden untersuchten Substrate NiAl(110) und Ni₃Al(111) ähnliche Resultate. Die reinen Nickelaluminiumflächen waren unrekonstruiert und wiesen für die äußere Ni/Al-Doppellage ein gegenüber Ni stärker ins Vakuum relaxiertes Aluminiumatom auf mit einer Amplitude, die für Ni₃Al fast verschwindet (*rippling*, NiAl(110): 0.16 Å, Ni₃Al(111): 0.01 Å).

In sorgfältigen Präparationsserien unter Zuhilfenahme von SPA-LEED- und Augerelektronenspektroskopischen Messungen wurden die optimalen Bedingungen für die Bildung eines stabilen Films gefunden. Für NiAl(110) ist dies die Oxidation bei 850 K mit anschließendem Tempern bei 1150 K, für Ni₃Al(111) die Oxidation und Ausheilen bei einer Temperatur von 1050 K, wobei hier eine um den Faktor 10 geringere Sauerstoffdosis nötig ist. In beiden Fällen tritt bei niedrigen Temperaturen eine metastabile, stark fehlgeordnete Vorläuferphase mit hexagonaler Oxidzelle auf (Al₂O₃/NiAl(110): 3.12 Å, Al₂O₃/Ni₃Al(111): 2.95 Å), die sich für jeden Präparationsprozeß ab etwa 1100 K in einen stabilen, gut geordneten Oxidfilm umwandelt.

Für Al₂O₃/NiAl(110) folgt aus der Analyse der Röntgenreflektivität ein aus 5 Atomlagen bestehender, 7.8 Å dicker Oxidfilm mit einer Al-Interfaceschicht, die einen Abstand von 1.7 Å von der obersten Substratlage aufweist. Im Fall von Al₂O₃/Ni₃Al(111)

ist der aus 4 Ebenen bestehende Film (1 Interfacelage + 3 Oxidlagen) 5.2 Å dick mit einem Substratabstand von 2.1 Å für die Interfacelage. Die Intensität der Gitterabbruchstäbe lässt sich jeweils mit einem abrupt endenden, strukturell wenig veränderten Substrat erklären, wobei chemische Unordnung in den Legierungskomponenten nur in der Größenordnung weniger Prozente auftritt.

Für NiAl(110) wurden zwei verschiedene hoch geordnete Überstrukturen gemessen: Die bekannte, entlang der NiAl[1 $\bar{1}$ 0]-Richtung kommensurable Oxidstruktur (HT1) der Dimension 10.58×17.87 Å (Zellwinkel 88.9°) und eine zusätzlich im Rahmen der Röntgenmessung gefundene, in [1 $\bar{1}$ 1]-Richtung kommensurable Struktur (HT2) mit einer Zelle von 3.97×3.91 Å (Zellwinkel 73.3°). Die HT2-Struktur ist dabei wahrscheinlich auf eine chemische Verunreinigungen mit Bor zurückzuführen.

Für das Oxid auf Ni₃Al(111) wurden SPA-LEED-Untersuchungen durchgeführt, mit denen das komplizierte Beugungsbild aufgeschlüsselt wurde: Es wurden eine hexagonale Oxid-Basiszelle der Dimension 3.01 Å gefunden, die eine hexagonale, 23.8 Å große, 17.78° gegen die [1 $\bar{1}$ 0]-Substratrichtung gedrehte Überstruktur ('Modulationszelle') aufweist. Zusätzlich besteht ein Koinzidenzgitter zwischen Substrat und Oxid, das eine ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30°-Überstruktur der Modulationszelle darstellt. Das Ergebnis einer Strukturanalyse von O. Bikondoa für die Modulationszelle des Al₂O₃-Films ist eine dichtgepackte Sauerstoffstruktur mit bevorzugter Tetraederlückenbesetzung des Aluminiums, deren Atome in der Zellmitte hexagonal hoch geordnet, an den Zellkanten stark fehlgeordnet sind.

Im Zusammenhang mit der Analyse von Elementarzellen mit einer relativ hohen Anzahl an Atomen und unabhängigen Parametern hat sich die Einführung von Nebenbedingungen zur Parameterreduktion in dieser Arbeit als essentiell wichtig herausgestellt. Physikalisch sinnvolle Endmodelle sind bei komplexen Oxidstrukturen oft erst dann möglich. Dies trifft sowohl auf die in dieser Arbeit verwendeten Bindungslängen-*constraints* bei der Analyse der $c(2 \times 2)$ -Fe₃O₄(001) zu als auch auf die Verwendung starrer Atomlagen bei O. Bikondoa bei der Behandlung des Systems Al₂O₃/Ni₃Al(111) [Bik04], ähnlich die Verwendung starrer Moleküle bei LEED-I/V-Analyse einer organischen Adsorbatstruktur von M. Deschauer [Des00]. Zudem hat sich die Bedeutung einer Kombination unterschiedlicher experimenteller und theoretischer Verfahren und methodischer Ansätze für die Analyse einer Oberflächenstruktur gezeigt, d.h. die Wichtigkeit einer Zusammenarbeit von Spezialisten verschiedener Disziplinen. Für die experimentelle Durchführung der Oberflächenröntgenbeugung an Oxiden ist zudem eine sehr sorgfältige, der eigentlichen Messung vorangehende Charakterisierung, Vorbehandlung und -auswahl der Proben nötig, um späteren Mehraufwand bei der Analyse zu vermeiden. In diesem Zusammenhang haben sich im Verlauf der Arbeit vor allem Mikrosondenmessungen, Oberflächentopographie und UHV-Präparationsserien mit Augerelektronenspektroskopie bewährt.

Anhang: Fehlorientierung der NiAl(110)-Fläche

Bei der im Synchrotronexperiment verwendeten NiAl(110)-Probe wurde nach dem Ausrichten der Kristalloberfläche im Diffraktometer die Fehlorientierung α_m (*miscut*-Winkel) zu 0.987° bestimmt. Trotz makroskopisch absolut planarer Oberflächenbeschaffenheit sind Messungen bei Einstrahlung mit dem kritischen Winkel (α_c) unmöglich, wenn die Fehlorientierung bei Werten größer als α_c (0.162° für NiAl) liegt. Dies ist schematisch in Abb. A.1 dargestellt. Die mittlere Terrassenbreite einer idealen, als völlig planar angenommenen Oberfläche, berechnet sich aus der Einfachstufenhöhe von NiAl(110) von 2.04 \AA zu 119 \AA . Fällt der Strahl in Richtung \vec{k}_i auf die Oberfläche, so unterscheidet sich der effektive Einfallswinkel bei Drehung des Kristalls um 180° um die Normale im Extremfall um $2 \cdot \alpha_m$ (bei Messung der im reziproken Raum gegenüberliegenden Reflexe). Die Maxima der Beugungsintensität (Bragg-Peaks) für die senkrechte reziproke Richtung l liegen dabei auf einer im Winkel von α_m gegen die Oberflächennormale geneigten Achse, die Intensität ist aber in Richtung der Oberflächennormale verschmiert.

Durch die starke Winkelabhängigkeit der reflektierten Intensität im Winkelbereich von α_c sind dabei die Fehler in den gemessenen Beugungsintensitäten enorm. Es stellte sich heraus, daß die symmetrisch äquivalenten Gitterstäbe $(h \ k)$ und $(-h \ -k)$ stark unterschiedliche Intensität besaßen, wobei vor allem Reflexe mit negativem h deutlich höhere Intensitäten aufwiesen. Daraus kann auf eine wesentliche Verkipfung in die $[1 \bar{1} 0]$ -Kristallrichtung geschlossen werden. Für die reine Oberfläche wurde dieser Effekt bei der Aufzeichnung der CTRs durch die Wahl eines höheren Einfallswinkels α_i von 0.5° auf ein Minimum reduziert, der Intensitätsverlust war wegen der hohen Strahlintensität der ID3-Beamline tolerierbar. Im Fall der schwächer streuenden Oxidüberstruktur war dagegen ein Einfallswinkel von 0.15° nötig, was zu den gemessenen Intensitätsdifferenzen führte (siehe Abb. 6.37, S. 167).

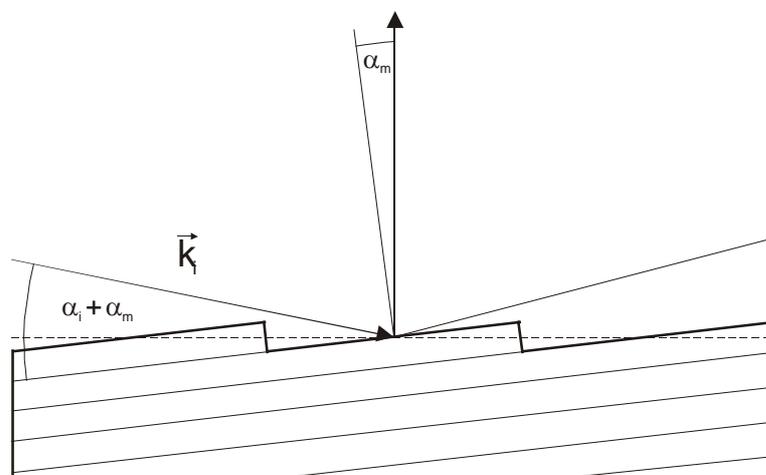


Abb. A.1: Strahlgeometrie bei einer Oberfläche mit Fehlorientierung von α_m (Winkelverhältnisse übertrieben dargestellt).

Neben dem Fehlschnitt der Oberfläche bestand eine weitere Schwierigkeit für die Datenanalyse in der Existenz eines zweiten Kristallkorns in der NiAl-Probe, das sich in den Winkelscans als deutliche Aufspaltung bzw. als getrennter zweiter Peak bemerkbar machte. Abhängig von der Position im reziproken Raum - und damit der Einstrahlungsgeometrie - lag die Intensität des zweiten Peaks im Bereich zwischen 20 - 120 % des Zentralpeaks. Dadurch war eine besondere Behandlung der gemessenen Reflexintensitäten nötig, um einen Datensatz mit quantitativer Aussagekraft zu erhalten.

Genauere Hinweise auf den Verkippungswinkel liefert die graphische Darstellung der Winkelaufspaltung des Neben- vom Zentralpeak-Maximum (θ_1 - θ_2) in Abhängigkeit von der senkrechten Koordinate l , die in Abb. A.2 für einige Grundgitterstäbe der reinen NiAl-Fläche dargestellt ist. Die Positionen der Maxima wurden während der Datenreduktion bei Anpassung der Lorentz- bzw. Gauß-Kurven an die θ -Scans gewonnen und zeigen einen annähernd linearen Verlauf mit l . Die mit linearer Regression ermittelten zugehörigen Fit-Parameter sind in Tabelle A.1 aufgeführt. Da bei Messung der θ -Scans der Kristall um seine Oberflächennormale gedreht wird, treten im allgemeinen die Stäbe beider Körner bei verschiedenen Winkeln durch den Ewaldkreis. Man kann sich bei den Gitterstäben die Beugungsintensität um die gekippten Bragg-Positionen senkrecht zur Oberfläche verschmiert vorstellen. Aus diesem Grund sollte, geht man von einem idealen Gitterstab für das Hauptkorn und einen verkipppt orientierten für das zweite Korn aus, der Abstand der Reflexe im reziproken Raum über die Distanz Δl zweier Bragg-Peaks konstant bleiben und dann um einen festen Betrag springen. Dieser Effekt ist hier bei den (1 0 l)- und (2 0 l)-Stäben erkennbar, bei denen die Bragg-Reflexe bei $l = 0$ und 2 liegen. Die hier abgebildete lineare Variation ist auf die Krümmung der Ewald-Kugel bei steigendem l zurückzuführen. Interessant sind vor allem die Werte für den Geraden-Offset A aus Tab. A.1, mit denen der Kippwinkel berechnet werden kann. Wie man an der geringen Variation um den Wertes von ca. 0.8 bei den (h 0 l)-Stäben sieht, muß auch das zweite Korn hauptsächlich senkrecht zur h-Koordinatenachse, also entlang $[1 \bar{1} 0]$ in Richtung der positiven k-Koordinatenachse verkipppt vorliegen. Dies ist auch in Übereinstimmung mit der beobachteten fehlenden Aufspaltung für Reflexpositionen in der Nähe der h-Koordinatenachse: bei einer Drehung des Kristalls um den Ursprung treten in dieser Geometrie fast gleichzeitig beide Reflexmaxima durch den Ewaldkreis. Aus dem Winkel-Offset der beiden parallelen Geraden in Abb. A.2 für den (1 0 l)- und den (2 0 l)-Stab berechnet sich der Verkippungswinkel des zweiten Kornes unter diesen Annahmen zu 0.12° .

Für die Analyse der reinen NiAl(110)-Oberfläche wurde nach diesen Überlegungen ein Datensatz zusammengestellt, bei dem jeweils die Intensitäten beider Körner addiert wurden. Da ihr Winkelabstand relativ gering war, kann davon ausgegangen werden, daß bei dem gewählten Scanbereich und der Detektorblende beide Reflexe voll erfaßt wurden¹. Es wurden nur diejenigen Reflexe für die weitere Analyse ver-

¹ Die horizontalen und vertikalen Detektorblenden wurden auf 2mm gesetzt, was bei einem Abstand des Detektors vom Probenzentrum von 600 mm *in- und out of plane* einem Öffnungswinkel von 0.19° entspricht.

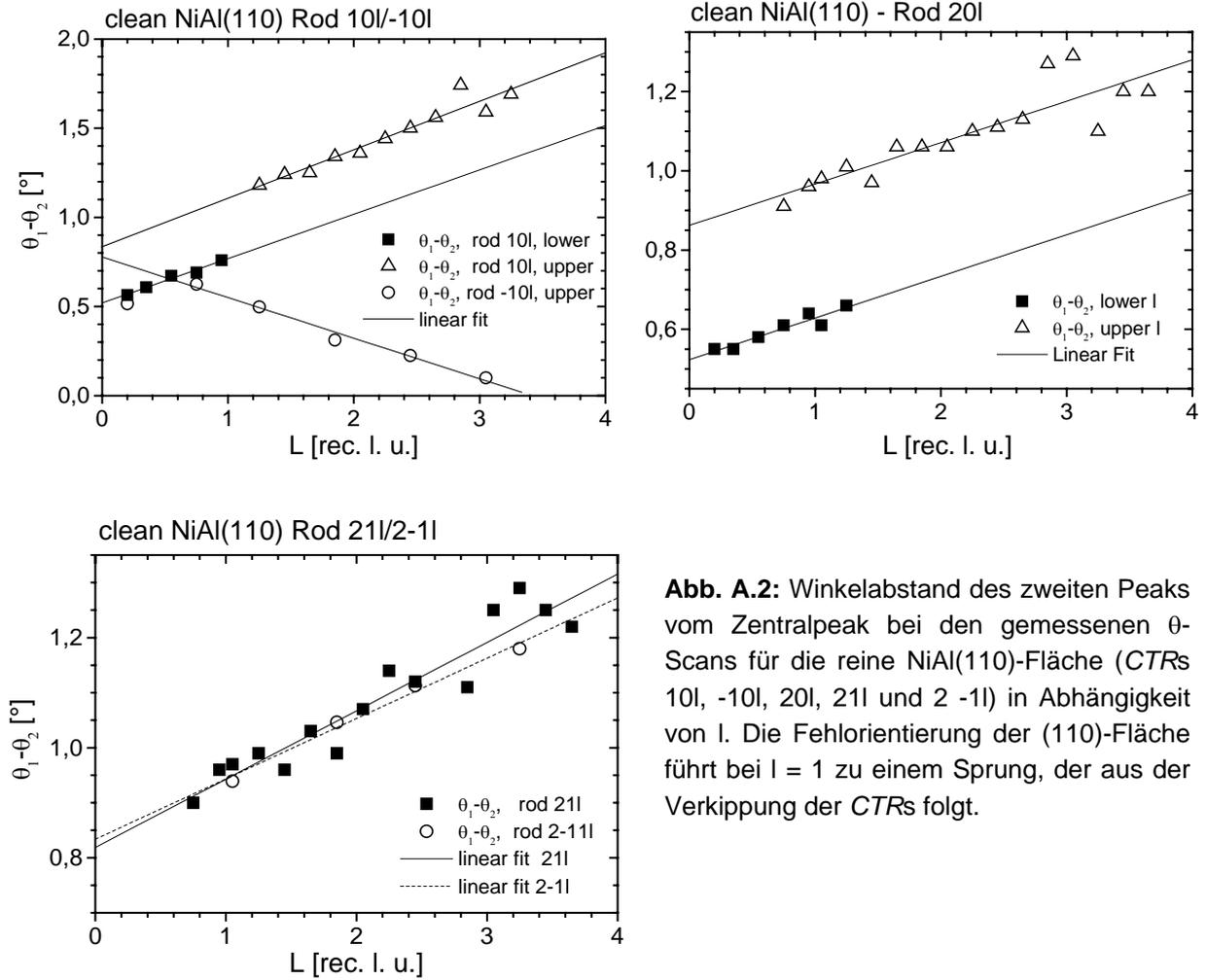


Abb. A.2: Winkelabstand des zweiten Peaks vom Zentralpeak bei den gemessenen θ -Scans für die reine NiAl(110)-Fläche (CTRs 10l, -10l, 20l, 21l und 2-1l) in Abhängigkeit von l . Die Fehlorientierung der (110)-Fläche führt bei $l = 1$ zu einem Sprung, der aus der Verkippung der CTRs folgt.

Tab A.1: Ergebnis des linearen Fits der Peak-Aufspaltung in Abhängigkeit von l gemäß der Beziehung $\theta_1 - \theta_2 = A + B \cdot l$. Wegen den Bragg-Peaks bei $l = 0.0$ und 2.0 kommt es im Bereich $l = 1.0$ bei den $(h\ 0\ l)$ -Stäben zu der auch in Abb. A.2 sichtbaren Aufspaltung (lower, upper).

Rod	A_{lower} (Konstante)	B_{lower} (Steigung)	A_{upper} (Konstante)	B_{upper} (Steigung)
10l	0.5197 ± 0.0144	0.2488 ± 0.0232	0.8309 ± 0.0594	0.2727 ± 0.0254
-10l			0.7776 ± 0.0330	-0.2276 ± 0.0162
20l	0.5234 ± 0.0126	0.1052 ± 0.0156	0.8622 ± 0.0351	0.1045 ± 0.0150
21l			0.8188 ± 0.0267	0.1242 ± 0.0115
2-1l			0.8337 ± 0.0202	0.1097 ± 0.0088

wendet, die beide Peaks zeigten und aufgrund ihrer Position im reziproken Raum auch zeigen sollten. Daher mußten einige Reflexe bei kleinem l -Werten, die nur ein Maximum aufwiesen, verworfen werden mußten, wodurch der Umfang des Datensatzes nach symmetrischer Mittelung der Intensitäten 97 Reflexe sank. Die gefundene geringe Abweichung bei den symmetrisch zusammenhängenden Reflexintensitäten bestätigen dabei die Zulässigkeit der durchgeführten Korrektur.

Literaturverzeichnis

- [Add99] S.G. Addepalli, B. Ekstrom, N.P. Magtoto, J.-S. Lin and J.A. Kelber: *STM atomic-scale characterization of the γ' -Al₂O₃ film on Ni₃Al(111)*, Surf. Sci. **442** (1999) 385
- [Alf00] D.R. Alfonso, J.A. Snyder, J.E. Jaffe, A.C. Hess and M. Gutowski: *Opposite rumpling of the MgO and CaO(100) surfaces: a density-functional theory study*, Phys. Rev. B **62** (2000) 8318
- [And97] J.F. Anderson, M. Kuhn, U. Diebold, K. Shaw, P. Stoyanov and D. Lind: *Surface structure and morphology of Mg-segregated epitaxial Fe₃O₄(001) thin films on MgO(001)*, Phys. Rev. B **56** (1997) 9902
- [And99] S. Andersson, P.A. Brühwiler, A. Sandell, M. Frank, J. Libuda, A. Giertz, B. Brena, A.J. Maxwell, M. Bäumer, H.-J. Freund and N. Mårtensson: *Metal-oxide interaction for metal clusters on a metal-supported thin alumina film*, Surf. Sci. **442** (1999) L964
- [BAC98] *BACK*, Fortran-Programm zur Untergrundkorrektur und Integration von SXRD- θ -Scans im LURE-Super-Format, freundlicherweise zur Verfügung gestellt von H.L. Meyerheim
- [Bar92] U. Bardi, A. Atrei and G. Rovida: *Initial stages of oxidation of the Ni₃Al alloy: structure and composition of the aluminium oxide overlayer studied by XPS, LEIS and LEED*, Surf. Sci. **268** (1992) 87
- [Bar94] A. Barbieri, W. Weiss, M.A. van Hove and G.A. Somorjai: *Magnetite Fe₃O₄(111): surface structure by LEED crystallography and energetics*, Surf. Sci. **302** (1994) 259
- [Bar97] A. Barbier and G. Renaud: *Structural investigation of the NiO(111) single crystal surface*, Surf. Sci. **392** (1997) L15
- [Bar99] A. Barbier, G. Renaud, C. Mocuta and A. Stierle: *Structural investigation of the dynamics of the NiO(111) surface by GIXS*, Surf. Sci. **433-435** (1999) 761
- [Bar00] A. Barbier, C. Mocuta, H. Kuhlenbeck, K.F. Peters, B. Richter and G. Renaud: *Atomic structure of the polar NiO(111)-p(2x2) surface*, Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 2897
- [Bäu99] M. Bäumer and H.-J. Freund: *Metal deposits on well-ordered oxide films*, Prog. Surf. Sci. **61** (1999) 127
- [Bec98] C. Becker, J. Kandler, H. Raaf, R. Linke, T. Pelster, M. Dräger, M. Tanemura and K. Wandelt: *Oxygen adsorption and oxide formation on Ni₃Al(111)*, J. Vac. Sci. Technol. A **16** (1998) 1000
- [Ber92] Bergmann, Schaefer: *Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. 6: Festkörper*, Walter de Gruiter, Berlin, New York (1992)

- [Ber94] Th. Bertrams, A. Brodde and H. Neddermeyer: *Tunneling through an epitaxial oxide film: Al₂O₃ on NiAl(110)*, J. Vac. Sci. Technol. B **12** (1994) 2122
- [Bik04] O. Bikondoa: *Structural properties of oxide thin films on alloys*, Dissertation, University of the Basque Country (Euskal Herriko Unibertsitatea) (2004)
- [Bla91] D.L. Blanchard, D.L. Lessor, J.P. LaFemina, D.R. Baer, W.K. Ford and T. Guo: *A low-energy electron diffraction study of the MgO(001) surface structure*, J. Vac. Sci. Technol. A **9** (1991) 1814
- [Blu96] R.-P. Blum, D. Ahlbehrendt and H. Niehus: *preparation dependant surface composition and structure of NiAl(001): SPA-LEED and NICISS-study*, Surf. Sci. **366** (1996) 107
- [Blu98a] R.-P. Blum, D. Ahlbehrendt and H. Niehus: *Growth of Al₂O₃ stripes in NiAl(001)*, Surf. Sci. **396** (1998) 176
- [Blu98b] R.-P. Blum and H. Niehus: *Initial growth of Al₂O₃ on NiAl(001)*, Appl. Phys. A **66** (1998) S529
- [Bre97] D. Brewe, D.M. Pease, J.I. Budnick and C.C. Law: *Temperature-dependent vibrational properties of NiAl, CoAl, and FeAl β -phase alloys*, Phys. Rev. B **56** (1997) 11449
- [Bru77] C.R. Brundle, T.J. Chuang und K. Wandelt: *Core and valence level photoemission studies of iron oxide surfaces and the oxidation of iron*, Surf. Sci. **68** (1977) 459
- [Bru92] H. Brune, J. Wintterlin, R.J. Behm and G. Ertl : *Surface migration of "hot" adatoms in the course of dissociative chemisorption of oxygen on Al(111)*, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 624
- [Bun99] O. Bunk: *Bestimmung der Struktur komplexer Halbleiter-Oberflächenrekonstruktionen mit Röntgenbeugung*, Dissertation, Fachbereich Physik, Universität Hamburg (1999)
- [Cap93] D. Cappus, C. Xu, D. Ehrlich, B. Dillmann, C.A. Ventrice, K. Al-Shamery, H. Kühlenbeck and H.-J. Freund: *Hydroxyl groups on oxide surfaces - NiO(100), NiO(111) and Cr₂O₃(111)*, Chem. Phys. **177** (1993) 533
- [Cap95] D. Cappus, M. Haßel, E. Neuhaus, M. Heber, F. Rohr and H.-J. Freund: *Polar surfaces of oxides: reactivity and reconstruction*, Surf. Sci. **337** (1995) 268
- [Cat75] C.R.A Catlow and B.F.F. Fender: *Calculations of defect clustering in Fe_{1-x}O*, J. Phys. C **8**, 3267 (1975)
- [Ceb03] S.F. Ceballos, G. Mariotto, S. Murphy and I.V. Shvets: *Fabrication of magnetic STM probes and their application to studies of the Fe₃O₄(001) surface*, Surf. Sci. **523** (2003) 131

- [Ceb04] S.F. Ceballos, G. Mariotto, K. Jordan, S. Murphy, C. Seoighe and I.V. Shvets: *An atomic scale STM study of the Fe₃O₄(001) surface*, Surf. Sci. **548** (2003) 131
- [Cha97] G. Charlton, P.B. Howes, C.L. Nicklin, P. Steadman, J.S.G. Taylor, C.A. Muryn, S.P. Harte, J. Mercer, R. McGrath, D. Norman, T.S. Turner and G. Thornton: *Relaxation of TiO₂(110)-(1×1) using surface X-ray diffraction*, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 495
- [Cha98] M.W.J. Chase: In *NIST Chemistry WebBook*, NIST Standard Reference Database Number 69 (<http://webbook.nist.gov>), herausgegeben von W.G. Mallard und P.J. Lindstrom, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD (1998)
- [Cha99] S.A. Chambers and S.A. Joyce: *Surface termination and reconstruction of Fe₃O₄(001) and γ-Fe₂O₃(001)*, Surf. Sci. **420** (1999) 111
- [Cha00] S.A. Chambers, S. Thevuthasan and S.A. Joyce: *Surface structure of MBE-grown Fe₃O₄(001) by X-ray photoelectron diffraction and scanning tunneling microscopy*, Surf. Sci. **450** (2000) L273
- [Che86a] S.P. Chen, A.F. Voter and D.J. Srolovitz: *Oscillatory surface relaxations in Ni, Al, and their ordered alloys*, Phys. Rev. Lett. **57** (1986) 1308
- [Che86b] J.G. Chen, J.E. Crowell and J.T. Yates, Jr.: *Onset of oxidation of Al(111) at low temperatures: A study by electron-energy-loss spectroscopy and Auger electron spectroscopy*, Phys. Rev B **33** (1986) 1436
- [Coe71] J.M.D. Coey, A.H. Morrish and G.A. Sawatzky: *Mössbauer study of conduction in magnetite*, J. Phys. **32** (1971) C1-271
- [Coe93] J.M.D. Coey, I.V. Shvets, R. Wiesendanger and H.-J. Güntherodt: *Charge freezing and surface anisotropy on magnetite (100)*, J. Appl. Phys. **73**, (1993) 6742
- [Con97] N.G. Condon, F.M. Leibsle, T. Parker, A.R. Lennie, D.J. Vaughan and G. Thornton: *Biphase ordering on Fe₃O₄(111)*, Phys. Rev. B **55** (1997) 15885
- [Cot96] G.F. Cotterill, H. Niehus and D.J. O'Connor: *An STM study of the initial stages of oxidation of Ni₃Al(110)*, Surf. Rev. Lett. **3** (1996) 1355
- [Dav85] H.L. Davis and J.R. Noonan: *Rippled relaxation in the (110) surface of the ordered metallic alloy NiAl*, Phys. Rev. Lett. **54** (1985) 566
- [Des00] M. Deschauer: *LEED-Strukturanalyse organischer Molekülschichten: 2-Thiouracil auf Ag(111)*, Dissertation, Fakultät für Geowissenschaften, Ludwig-Maximilians-Universität München (2000)
- [Die96] U. Diebold, J.F. Anderson, K.-O. Ng and D. Vanderbilt: *Evidence for the tunneling site on transition-metal oxides: TiO₂(110)*, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 1322

- [Fei89] R. Feidenhans'l: *Surface structure determination by x-ray diffraction*, Surf. Sci. Rep. **10** (1989) 105
- [Fer95] S. Ferrer and F. Comin: *Surface diffraction beamline at ESRF*, Rev. Sci. Instrum. **66** (1995) 1674
- [Fle81] M.E. Fleet: *The structure of magnetite*, Acta Cryst. **B37** (1981) 920
- [Fle82] M.E. Fleet: *The structure of magnetite: Defect structure II*, Acta Cryst. **B38** (1982) 1718
- [Fle84] M.E. Fleet: *The structure of magnetite: Two annealed natural magnetites, Fe_{3.005}O₄ and Fe_{2.96}Mg_{0.04}O₄*, Acta Cryst. **C40** (1984) 1491
- [Fra87] R. Franchy, M. Wuttig and H. Ibach: *The adsorption of sulfur, carbon monoxide and oxygen on NiAl(111)*, Surf. Sci. **189/190** (1987) 438
- [Fra96] R. Franchy, J. Masuch and P. Gassmann: *The oxidation of the NiAl(111) surface*, Appl. Surf. Sci. **93** (1996) 317
- [Fra00a] M. Frank and M. Bäumer: *From atoms to crystallites: adsorption on oxide-supported metal particles*, Phys. Chem. Chem. Phys. **2** (2000) 3723
- [Fra00b] R. Franchy: *Growth of thin, crystalline oxide, nitride and oxynitride films on metal and metal alloy surfaces*, Surf. Sci. Rep. **38** (2000) 195
- [Fre99] H.-J. Freund: *Oxide surfaces*, Faraday Discuss. **114** (1999) 1
- [Gai97a] J.M. Gaines, P.J.H. Bloemen, J.T. Kohlhepp, C.W.T. Bulle-Lieuwma, R.M. Wolf, A. Reinders, R.M. Jungblut, P.A.A. van der Heijden, J.T.W.M. van Eemeren, J. aan de Stegge and W.J.M. de Jonge: *An STM study of Fe₃O₄(100) grown by molecular beam epitaxy*, Surf. Sci. **373** (1997) 85
- [Gai97b] J.M. Gaines, J.T. Kohlhepp, P.J.H. Bloemen, R.M. Wolf, A. Reinders and R.M. Jungblut: *A scanning tunneling microscopy investigation of MBE-grown Fe₃O₄(001)*, J. Magn. Magn. Mater. **165** (1997) 439
- [Gao97a] Y. Gao, Y.J. Kim, S.A. Chambers and G. Bai: *Synthesis of epitaxial films of Fe₃O₄ and α -Fe₂O₃ with various low-index orientations by oxygen-plasma-assisted molecular beam epitaxy*, J. Vac. Sci. Technol. A **15** (1997) 332
- [Gao97b] Y. Gao and S.A. Chambers: *Heteroepitaxial growth of α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ thin films by oxygen-plasma-assisted molecular beam epitaxy*, J. Cryst. Growth **174** (1997) 446
- [Gas94] P. Gassmann, R. Franchy and H. Ibach: *Investigations on phase transitions within thin Al₂O₃ layers on NiAl(001) – HREELS on aluminium oxide films*, Surf. Sci. **319** (1994) 95
- [Gia92] C. Giacovazzo (Ed.): *Fundamentals of Crystallography*, IUCr Texts on Crystallography, Oxford University Press (1992)

- [Gué97] P. Guénard, G. Renaud and A. Barbier: *Determination of the α -Al₂O₃(0001) surface relaxation and termination by measurements of crystal truncation rods*, Surf. Rev. Lett. **5** (1997) 321
- [Han58] M. Hansen, K. Anderko: *Constitution of binary alloys*, McGraw-Hill Book Company, New York (1958) S.118-121
- [Han95] A.T. Hanbicki, A.P. Baddorf, E.W. Plummer, B. Hammer and M. Scheffler: *The interaction of hydrogen with the (110) surface of NiAl*, Surf. Sci. **331-333** (1995) 811
- [Han96] A. Hanbicki, H.L. Davis, A.P. Baddorf, D.B. Poker and E.W. Plummer: *Hydrogen-induced structural changes on NiAl(110)*, Surf. Sci. **365** (1996) L639
- [Har99] N.M. Harrison, X.-G. Wang, J. Muscat and M. Scheffler: *The influence of soft vibrational modes on our understanding of oxide surface structure*, Faraday Discuss. **114** (1999) 305
- [Hed95] C.L. Hedberg (ed.): *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electronics, Inc. (1995)
- [Hee00] M. Heemeier, M. Frank, J. Libuda, K. Wolter, H. Kuhlenbeck, M. Bäumer and H.-J. Freund: *Interaction and growth of rhodium on a hydroxylated alumina film*, Catal. Lett. **68** (2000) 19
- [Hel75] K.-H. Hellwege (ed.): *Landolt-Börnstein*, Bd. III/7b, Springer Verlag, Heidelberg (1975)
- [Hen94] M. Henzler und W. Göpel: *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner, Stuttgart, 2. Auflage (1994)
- [Høj01] K. Højrup Hansen, T. Worren, E. Lægsgaard, F. Besenbacher and I. Stensgaard: *Bias dependant height of an Al₂O₃ thin film on NiAl(110), and of supported Pd clusters*, Surf. Sci. **475** (2001) 96
- [INT95] *International Tables for Crystallography, Vol. A-C*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1983 - 1995)
- [Ise89] H. Isern and G.R. Castro: *The initial interaction of oxygen with a NiAl(110) single crystal: a LEED and AES study*, Surf. Sci. **211/212** (1989) 865
- [Jae91] R.M. Jaeger, H. Kuhlenbeck and H.-J. Freund: *Formation of a well-ordered aluminium oxide overlayer by oxidation of NiAl(110)*, Surf. Sci. **259** (1991) 235
- [Jam98] M.A. James, F.C. Voogt, L. Niesen, O.C. Rogojanu and T. Hibma: *The role of interfacial structure in determining magnetic behaviour in MBE-grown Fe₃O₄-MgO multilayers on MgO(001)*, Surf. Sci. **402-404** (1998) 332
- [Jan95] R. Jansen, V.A.M. Brabers and H. van Kempen: *One-dimensional reconstruction observed on Fe₃O₄ (110) by scanning tunneling microscopy*, Surf. Sci. **328** (1995) 237

- [Jen99] D.R. Jennison, C. Verdozzi, P.A. Schultz and M.P. Sears: *Ab initio structural predictions for ultrathin aluminium oxide films on metallic substrates*, Phys. Rev. B **59** (1999) R15605
- [Jen00] D.R. Jennison and A. Bogicevic: *Ultrathin aluminium oxide films: Al-sublattice structure and the effect of substrate on ad-metal adhesion*, Surf. Sci. **464** (2000) 108
- [Jos75] A. Joshi, L.E. Davis and P.W. Palmberg in : A.W. Czanderna (Ed.): *Methods of surface analysis*, Elsevier, Amsterdam (1975)
- [Kan97] J. Kandler: *Die Wechselwirkung von Sauerstoff mit der Ni₃Al(111)-Legierungsoberfläche*, Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn (1997)
- [Ken00] T. Kendelewicz, P. Liu, C.S. Doyle, G.E. Brown Jr., E.J. Nelson and S.A. Chambers: *Reaction of water with the (100) and (111) surfaces of Fe₃O₄*, Surf. Sci. **453** (2000) 32
- [Kim97a] Y.J. Kim, Y. Gao and S.A. Chambers: *Selective growth and characterization of pure, epitaxial α -Fe₂O₃(0001) and Fe₃O₄(001) films by plasma-assisted molecular beam epitaxy*, Surf. Sci. **371** (1997) 358
- [Kim97b] Y.J. Kim, C. Westphal, R.X. Ynzunza, H.C. Galloway, M. Salmeron, M.A. Van Hove and C.S. Fadley: *Interlayer interactions in epitaxial oxide growth: FeO on Pt(111)*, Phys. Rev. B **55**, (1997) R13448
- [Kim03] N.-T.H. Kim-Ngan and W. Soszka: *Positive and negative ion emissions induced by low-energy ion single scattering from a single crystalline Fe₃O₄(001) surface*, Surf. Sci. **536** (2003) 24
- [Kin98] Y. Kino, F.P. Okamura, K. Yamamoto, K. Siratori: *An observation of localized 3d electron density distribution of Fe₃O₄*, J. Magn. Mater. **177-181** (1998) 243
- [Kli97] M. Klimenkov, S. Nepijko, H. Kühlenbeck and H.-J. Freund: *Transmission electron microscopic investigation of an ordered Al₂O₃ film on NiAl(110)*, Surf. Sci. **385** (1997) 66
- [Kob96] A.K. Kobayashi, N. Yamamoto and J.L. Kirschvink: *Study of inorganic crystalline solids in biosystems - magnetite in the human body*, J. Japan Society of Powder and Powder Metallurgy **43**, 1354-1360
- [Koc01] S.A. Koch, D.T.L. van Agterveld, G. Palasantzas, J.Th.M. de Hosson: *Electron beam induced oxidation of surfaces of Ni₃Al-base alloys*, Surf. Sci. **476** (2001) L267
- [Kur99] R.L. Kurtz, J. Karunamuni and R.L. Stockbauer: *Synthesis of epitaxial Fe₃O₄ films on Cu(001)*, Phys. Rev. B **60** (1999) R16342
- [Lee00] M. B. Lee, J.H. Lee, B.G. Frederick and N.V. Richardson: *Surface structure of ultra-thin Al₂O₃ films on metal substrates*, Surf. Sci. **448** (2000) L207

- [Len96] A.R. Lennie, N.G. Condon, F.M. Leibsle, P.W. Murray, G. Thornton and D.J. Vaughan: *Structures of $Fe_3O_4(111)$ surfaces observed by scanning tunneling microscopy*, Phys. Rev B **53** (1996) 10244
- [Lib94] J. Libuda, F. Winkelmann, M. Bäumer, H.-J. Freund, Th. Bertrams, H. Neddermeyer and K. Müller: *Structure and defects of an ordered alumina film on NiAl(110)*, Surf. Sci. **318** (1994) 61
- [Lip97] D.M. Lipkin, H. Schaffer, F. Adar and D.R. Clarke: *Lateral growth kinetics of α -alumina accompanying the formation of a protective scale on (111) NiAl during oxidation at 1100 °C*, Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 2550
- [Liu98a] Liu Senying and J.A. Leiro: *Rippled relaxation of ordered NiAl(110) surface*, Surf. Sci. **397** (1998) 48
- [Liu98b] Liu Senying and J.A. Leiro: *Electronic structure of ordered NiAl(110) surface*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **94** (1998) 39
- [Loh93] M. Lohmeier and E. Vlieg: *Angle calculations for a six-circle surface X-ray diffractometer*, J. Appl. Cryst. **26** (1993) 706
- [Mar97] D.T. Margulies, F.T. Parker, M.L. Rudee, F.E. Spada, J.N. Chapman, P.R. Aitchison and A.E. Berkowitz : *Origin of the anomalous magnetic behaviour in single crystal Fe_3O_4 films*, Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 5162
- [Mar02] G. Mariotto, S. Murphy and I.V. Shvets: *Charge ordering on the surface of $Fe_3O_4(001)$* , Phys. Rev. B **66** (2002) 245426
- [McC01] K.F. McCarty: *Imaging the crystallization and growth of oxide domains on the NiAl(110) surface*, Surf. Sci. Lett. **474** (2001) L165
- [Mey94] H.L. Meyerheim: *Röntgenbeugungsexperimente zur Analyse der Adsorptionsgeometrie von Alkalimetallen auf Cu(001) und Ge(001)(2×1)*, Habilitationsschrift, Fakultät für Geowissenschaften, Ludwig-Maximilians-Universität München (1994)
- [Mic80] R. Michel, J. Gastaldi, C. Allasia and C. Jourdan: *Initial interaction of oxygen with aluminium single crystal faces: a LEED, AES and work function study*, Surf. Sci. **95** (1980) 309
- [Mij00] A.V. Mijiritskii, M.H. Langelaar and D.O. Boerma: *Surface reconstruction of $Fe_3O_4(100)$* , J. Magn. Magn. Mater. **211** (2000) 278
- [Mij01] A.V. Mijiritskii and D.O. Boerma: *The (001) surface and morphology of thin Fe_3O_4 layers grown by O_2 -assisted molecular beam epitaxy*, Surf. Sci. (2001), in press
- [Moc00] C. Mocuta, A. Barbier, G. Renaud: *CoO(111) surface study by surface X-ray diffraction*, Appl. Surf. Sci. **162-163** (2000) 56
- [Mro89] P. Mrozek and A. Jablonski: *Surface composition of the ordered AlNi alloy*, Surf. Sci. **208** (1989) 351
- [Mül96] U. Müller: *Anorganische Strukturchemie*, 3. Aufl., Teubner, Stuttgart (1996)

- [Mül90a] K. Müller, H. Lindner, D. M. Zehner und G. Ownby: *Geordnete Oxidphasen auf NiAl(110)*, Verh. Dtsch. Phys. Ges. **25** (1990) 1130
- [Mül90b] K. Müller, H. Lindner, D. M. Zehner and G. Ownby: Text des DPG-Vortrags von H. Lindner und weitere Unterlagen, freundlicherweise zur Verfügung gestellt von H. Stemmer, Erlangen
- [Mul88] D.R. Mullins and S.H. Overbury: *The structure and composition of the NiAl(110) and NiAl(100) surfaces*, Surf. Sci. **199** (1988) 141
- [Mun97] U. Munro, J.A. Munro, J.B. Phillips, R. Wiltschko and W. Wiltschko: *Evidence for a magnetite-based navigational "map" in birds*, Naturwissenschaften **84** (1997) 26
- [Nas01] P. Nash and O. Kleppa: *Composition dependence of the enthalpies of formation of NiAl*, J. Alloys Comp. **321** (2001) 228
- [Nie90] H. Niehus, W. Raunau, K. Besocke, R. Spitzl and G. Comsa: *Surface structure of NiAl(111) determined by ion scattering and scanning tunneling microscopy*, Surf. Sci. Lett. **L8** (1990)
- [Nie02] H. Niehus in: *The chemical physics of solid surfaces*, Chapt. 10, Ed. D.P. Woodruff, Vol. 10, Surface Alloys and Alloy Surfaces, Elsevier (2002)
- [Nog00] C. Noguera: *Polar oxide surfaces*, J. Phys. **12** (2000) R367
- [Noo88] J.R. Noonan and H.L. Davis : *Domain mixtures in the NiAl(111) surface*, J. Vac. Sci. Technol. A **6** (1988) 722
- [Nüc98] W. Nüchter, A.L. Weickenmeier and J. Mayer: *High precision measurement of temperature factors for NiAl by convergent-beam electron diffraction*, Acta Cryst. **A54** (1998) 147
- [Oga88] S.B. Ogale, V.N. Koinkar, Sushama Joshi, V.P. Godbole, S.K. Date, A. Mitra, T. Venkatesan and X.D. Wu : *Deposition of iron oxide thin films by pulsed laser evaporation*, Appl. Phys. Lett. **53** (1988) 1320
- [One86] M. Onellion and J.L. Erskine: *Experimental observation of adsorbate orbital splitting at single-crystal metal surfaces*, Phys. Rev. B **33** (1986) 1440
- [Ove90] S.H. Overbury, D.R. Mullins and J.F. Wendelken: *Surface structure of stepped NiAl(111) by low energy Li⁺ ion scattering*, Surf. Sci. **236** (1990) 122
- [Par68] R.L. Park and H.H. Madden: *Annealing changes on the (100) surface of palladium and their effect on carbon monoxide adsorption*, Surf. Sci. **11** (1968) 188
- [Pas89] M.D. Pashley: *Electron counting model and its application to island structures on molecular-beam epitaxy grown GaAs(001) and ZnSe(001)*, Phys. Rev. B **40** (1989) 10481

- [Pen04] R. Pentcheva : *Beyond the ($p=0$, $T=0$ K) limit: surface phase diagrams and growth kinetics from first principles*, Hauptvortrag O 29, Frühjahrstagung der DPG, März 2004
- [Pla98] R. Plass, K. Egan, C. Collazo-Davila, D. Grozea, E. Landree, D.L. Marks and M. Gajdardziska-Josifovska: *Cyclic Ozone identified in magnesium oxide (111) surface reconstructions*, Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 4891
- [Poj97] A. Pojani, F. Finocchi, J. Goniakowski and C. Noguera: *A theoretical study of the stability and electronic structure of the polar 71110 face of MgO*, Surf. Sci. **387** (1997) 354
- [Ram87] A. Ramdani, J. Steinmetz, J. Gleitzer, J.M.D. Coey and J.M. Fried: *Perturbation de l'échange électronique rapide par des lacunes cathioniques dans $Fe_{3-x}O_4$ ($x \leq 0.09$)*, J. Phys. Chem. Solids **48** (1987) 217
- [Reb96] C. Rebhein, N.M. Harrison, A. Wander : *The structure of the α - $Cr_2O_3(0001)$ surface: an ab initio total energy study*, Phys. Rev. B **54** (1996) 14066
- [Ren94] G. Renaud, B. Villette, I. Vilfan and A. Bourret : *Atomic structure of the α - $Al_2O_3(0001)$ ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$) $R \pm 9^\circ$ reconstruction*, Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 1825
- [Ren98] G. Renaud: *Oxide surfaces and metal/oxide interfaces studied by grazing incidence X-ray scattering*, Surf. Sci. Rep. **32** (1998) 1
- [Rit98] M. Ritter, W. Ranke and W. Weiss: *Growth and structure of ultrathin FeO films on Pt(111) studied by STM and LEED*, Phys. Rev. B **57** (1998) 7240
- [Rob86] I.K. Robinson: *Crystal truncation rods and surface roughness*, Phys. Rev. B **33** (1986) 3830
- [Rob92] I.K. Robinson and D.J. Tweet: *Surface X-ray diffraction*, Rep. Prog. Phys **55** (1992) 599
- [Rob98] O. Robach, G. Renaud and A. Barbier: *Very-high-quality MgO(001) surfaces: roughness, rumpling and relaxation*, Surf. Sci. **401** (1998) 227
- [Roh94] F. Rohr, K. Wirth, J. Libuda, D. Cappus, M. Bäumer and H.-J. Freund: *Hydroxyl driven reconstruction of the polar NiO(111) surface*, Surf. Sci. **315** (1994) L977
- [Roo96] W.D. Roos, J. du Plessis, G.N. van Wyk, E. Taglauer and S. Wolf: *Surface structure and composition of NiAl(100) by low-energy ion scattering*, J. Vac. Sci. Techn. A **14** (1996) 1648
- [Ros00] A. Rosenhahn, J. Schneider, C. Becker and K. Wandelt: *Oxidation of $Ni_3Al(111)$ at 600, 800 and 1050 K investigated by scanning tunneling microscopy*, J. Vac. Sci. Technol. A **18** (2000) 1923
- [Ros99a] A. Rosenhahn, J. Schneider, J. Kandler, C. Becker and K. Wandelt: *Interaction of oxygen with $Ni_3Al(111)$ at 300 K and 1000 K*, Surf. Sci. **433-435** (1999) 705

- [Ros99b] A. Rosenhahn, J. Schneider, C. Becker and K. Wandelt: *The formation of Al_2O_3 -layers on $Ni_3Al(111)$* , Appl. Surf. Sci. **142** (1999) 169
- [Rud97] M.L. Rudee, D.T. Margulies and A.E. Berkowitz: *Antiphase domain boundaries in thin films of magnetite*, Microsc. Microanal. **3** (1997) 126
- [Rus99] J.R. Rustad, E. Wassermann and A.R. Felmy: *A molecular dynamics investigation of surface reconstruction on magnetite(001)*, Surf. Sci. **432** (1999) L583
- [San91] M. Sancrotti, F. Ciccacci, M. Finazzi, E. Vescovo and S.F. Alvarado: *Covalency in the electronic structure of Fe_3O_4 : an ultraviolet inverse photoemission investigation*, Z. Phys. B **84** (1991) 243
- [Seo99] C. Seoighe, J. Naumann and I.V. Shvets: *Studies of surface structures on single crystalline magnetite (100)*, Surf. Sci. **440** (1999) 116
- [Sha76] R.D. Shannon: *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*, Acta. Cryst. **A32** (1976) 751
- [Sha99] Sh.K. Shaikhutdinov, M. Ritter, X.-G. Wang, H. Over and W. Weiss: *Defect structures on epitaxial $Fe_3O_4(111)$ films*, Phys. Rev. B **60** (1999) 11062
- [Shv92] I.V. Shvets, R. Wiesendanger, D. Bürgler, G. Tarrach, H.-J. Güntherodt and J.M.D. Coey: *Progress towards spin-polarized scanning tunneling microscopy*, J. Appl. Phys. **71**, (1992) 5489
- [Sil95] J.F. Silvain, J.C. Bihl, M. Alnot, J. Lambert and J.J. Erhardt: *X-ray photoelectron spectroscopy and transmission electron microscopy studies of the $NiAl/Al_2O_3$ interfacial chemical compatibility*, J. Vac. Sci. Technol. A **13**(4) (1995) 1893
- [Son86a] D. Sondericker, F. Jona and P.M. Marcus: *Atomic structure of a {001} surface of Ni_3Al* , Phys. Rev. B **33** (1986) 900
- [Son86b] D. Sondericker, F. Jona and P.M. Marcus: *Atomic structure of alloy surfaces. II. $Ni_3Al\{111\}$* , Phys. Rev. B **34** (1986) 6770
- [Son86c] D. Sondericker, F. Jona and P.M. Marcus: *Atomic structure of alloy surfaces. III. $Ni_3Al\{110\}$* , Phys. Rev. B **34** (1986) 6775
- [Sos99] W. Soszka, N.-T.H. Kim-Ngan, D. Sitko, G. Jagło and A. Kozłowski: *Ion scattering from the single-crystal magnetite Fe_3O_4 under the Verwey transition*, Vacuum **54** (1999) 83
- [Sta00] B. Stanka, W. Hebenstreit, U. Diebold and S.A. Chambers: *Surface reconstruction of $Fe_3O_4(001)$* , Surf. Sci. **448** (2000) 49
- [Sti00a] A. Stierle, V. Formoso, F. Comin and R. Franchy: *Oxidation of $NiAl(100)$ studied with surface sensitive X-ray diffraction*, Physica B **283** (2000) 208
- [Sti00b] A. Stierle, V. Formoso, F. Comin, G. Schmitz and R. Franchy: *Surface X-ray diffraction study on the initial oxidation of $NiAl(100)$* , Surf. Sci. **467** (2000) 85

- [Sti01] A. Stierle, F. Renner, R. Streitel and H. Dosch: *Observation of bulk forbidden defects during the oxidation of NiAl(110)*, Phys. Rev. B **64** (2001) 165413
- [Stö80] J. Stöhr, L.I. Johansson, S. Brennan, M. Hecht and J.N. Miller: *Surface extended-x-ray-absorption-fine-structure study of oxygen interaction with Al(111) surfaces*, Phys. Rev. B **22** (1980) 4052
- [Sun95] V. Sundararajan, B.R. Sahu, D.G. Kanhere, P.V. Panat and G.P. Das: *Cohesive, electronic and magnetic properties of the transition metal aluminides DeAl, CoAl and NiAl*, J. Phys. Condens. Matter **7** (1995) 6019
- [Tar93] G. Tarrach, D. Bürgler, T.Schaub, R. Wiesendanger and H.-J. Güntherodt: *Atomic surface structure of Fe₃O₄(001) in different preparation stages studied by scanning tunneling microscopy*, Surf. Sci. **285** (1993) 1
- [Tas79] P.W. Tasker: *The stability of ionic crystal surfaces*, J. Phys. C **12** (1979) 4977
- [Tor01] X. Torrelles, F. Wendler, O. Bikondoa, H. Isern, W. Moritz and G.R. Castro: *Structure of the clean NiAl(110) and the Al₂O₃/NiAl(110) interface by measurements of crystal truncation rods*, Surf. Sci. **487** (2001) 97
- [Tor02] X. Torrelles, J. Rius, A. Hirnet, W. Moritz, M. Pedio, R. Felici, P. Rudolf, M. Capozzi, F. Boscherini, S. Heun, B.H. Müller and S. Ferrer: *Real examples of surface reconstructions determined by direct methods*, J. Phys.: Condens. Matter **14** (2002) 4075
- [Tur84] J.E. Turner, M. Hendewerk and G.A. Somorjai: *The photodissociation of water by doped iron oxides: the unbiased p/n assembly*, Chem. Phys. Lett. **105** (1984) 581
- [Van98] P.A.A. van der Heijden, M.G. van Opstal, C.H.W. Swüste, P.H.J. Bloemen, J.M. Gaines and W.J.M. de Jonge: *A ferromagnetic resonance study on ultra-thin Fe₃O₄ layers grown on (001)MgO*, J. Magn. Magn. Mater. **182** (1998) 71
- [van01] D.T.L van Agterveld, S.A. Koch, G. Palasantzas and J.Th.M. De Hosson: *Ultra high vacuum scanning Auger/electron microscopy studies of oxidation and B surface segregation of in situ fractured B-doped Ni₃Al alloys*, Surf. Sci. **482-485** (2001) 254
- [Ven88] A.M. Venezia and C.M. Loxton: *Low pressure oxidation of Ni₃Al alloys at elevated temperatures as studied by X-ray photoelectron spectroscopy and Auger spectroscopy*, Surf. Sci. **194** (1988) 136
- [Vil02] I. Vilfan, T. Deutsch, F. Lançon and G. Renaud: *Structure determination of the (3√3 × 3√3)R30° reconstructed α-Al₂O₃(0001)*, Surf. Sci. Lett. **505** (2002) L215

- [Voo95] F.C. Voogt, T. Hibma, G.L. Zhang, M. Hoefman and L. Niesen: *Growth and characterization of non-stoichiometric magnetite $Fe_{3-\delta}O_4$ thin films*, Surf. Sci. **331-333** (1995) 1508
- [Voo98a] F.C. Voogt: *NO_2 assisted molecular beam epitaxy of iron oxide films*, Dissertation, Universität Groningen, Niederlande (1998)
- [Voo98b] F.C. Voogt, T.T.M. Palstra, L. Niesen, O.C. Rogojanu, M.A. James and T. Hibma: *Superparametric behaviour of structural domains in epitaxial ultrathin magnetite films*, Phys. Rev. B **57** (1998) R8107
- [Wan98] X.-G. Wang, W. Weiss, Sh.K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl and M. Scheffler: *The hematite (α - Fe_2O_3) (0001) surface: evidence for domains of distinct chemistry*, Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 1038
- [War69] B.E. Warren: *X-ray diffraction*, Addison-Wesley, Reading, MA (1969)
- [Wea74] R.C. Weast (Ed.): *Handbook of chemistry and physics*, 55nd ed. CRC Press, Inc., Cleveland, Ohio (1974)
- [Wei93] W. Weiss, A. Barbieri, M.A. Van Hove and G.A. Somorjai: *Surface structure determination of an oxide film grown on a foreign substrate: Fe_3O_4 multilayer on Pt(111) identified by low energy electron diffraction*, Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 1848
- [Wei99] W. Weiss and M. Ritter: *Metal oxide heteroepitaxy: Stranski-Krastanov growth for iron oxides on Pt(111)*, Phys. Rev. B **59** (1999) 5201
- [Wel84] A.F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford science publications, Oxford (1984)
- [Wie92a] R. Wiesendanger, I.V. Shvets, D. Bürgler, G. Tarrach, H.-J. Güntherodt and J.M.D. Coey: *Evidence for selective imaging of different magnetic ions on the atomic scale by using a scanning tunneling microscope with a ferromagnetic probe tip*, Europhys. Lett. **19** (2) (1992) 141
- [Wie92b] R. Wiesendanger, I.V. Shvets, D. Bürgler, G. Tarrach, H.-J. Güntherodt and J.M.D. Coey: *Magnetic imaging at the atomic level*, Z. Phys. B **86**, 1-2 (1992) 1
- [Wie92c] R. Wiesendanger, I.V. Shvets, D. Bürgler, G. Tarrach, H.-J. Güntherodt, J.M.D. Coey and S. Gräser: *Topographic and magnetic-sensitive scanning tunneling microscope study of magnetite*, Science **255** (1992) 583
- [Wie94] R. Wiesendanger, I.V. Shvets and J.M.D. Coey: *Wigner glass on the magnetite (001) surface observed by scanning tunneling microscopy with a ferromagnetic tip*, J. Vac. Sci. Technol. B **12** (1994) 2118
- [Win00] R.P. Winarski, T. Eskildsen, S. Stadler, J. van Ek, D.L. Ederer, E.Z. Kurmaev, M.M. Grush, T.A. Callcott, A. Moewes and M. Lee: *The effects of*

- boron impurities on the atomic bonding and electronic structure of Ni₃Al*,
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **110-111** (2000) 69
- [Win94] F. Winkelmann, S. Wohlrab, J. Libuda, M. Bäumer, D. Cappus, M. Menges, K. Al-Shamery, H. Kuhlenbeck and H.-J. Freund: *Adsorption on oxide surfaces: structure and dynamics*, Surf. Sci. **307-309** (1994) 1148
- [Woo64] E.A. Wood: *Vocabulary of surface crystallography*, J. Appl. Phys. **35** (1964) 1306
- [Wu97] Z.Y. Wu, S. Gota, F. Jollet, M. Pollak, M. Gautier-Soyer and C.R. Natoli: *Characterization of iron oxides by x-ray absorption at the oxygen K edge using a full multiple-scattering approach*, Phys. Rev. B **55** (1997) 2570
- [Wyc82] R.W.G. Wyckoff : *Crystal structures (2nd edition, Vol. 1-3)*, Krieger, Malabar, FL (1982)
- [Yal87] S.M. Yalisove and W.R. Graham: *Multilayer rippled structure of the NiAl(110) surface: a medium energy ion scattering study*, Surf. Sci. **183** (1987) 556
- [Yan96] J.C. Yang, E. Schumann, H. Müllejans and M. Rühle: *Chemistry and bonding investigations of NiAl/ γ -Al₂O₃ interfaces*, J. Phys. D **29** (1996) 1716
- [Yos02] M. Yoshitake, B. Mebarki and T.T. Lay: *Crystallinity and thickness control of well-ordered ultra-thin Al₂O₃ film on NiAl(110)*, Surf. Sci. **511** (2002) L313
- [Zaa00] P.J. van der Zaag, P.J.H. Bloemen, J.M. Gaines, R.M. Wolf, P.A.A. van der Heijden, R.J.M. van de Veerdonk and W.J.M. de Jonge: *On the construction of an Fe₃O₄-based all-oxide spin valve*, J. Magn. Magn. Mater. **211** (2000) 301
- [Zaj97] H. Zajonz: *Oberflächenröntgenstrukturanalyse der TiO₂(100)-(1×3)-Rekonstruktion*, Dissertation, Fakultät für Geowissenschaften, Ludwig-Maximilians-Universität München (1997)
- [Zha91] Z. Zhang and S. Satpathy: *Electron states, magnetism, and the Verwey transition in magnetite*, Phys. Rev. B **44** (1991) 13319
- [Zha99] L. Zhang, B.B. Lal and M.A. Russak: *The dependence of recording performance on substrate temperatures for different crystallographic oriented thin film media*, J. Appl. Phys. **85** (1999) 4313
- [Zho91] R.-S. Zhou and R.L. Snyder: *Structures and transformation mechanisms of the η , γ and θ transition aluminas*, Acta Cryst. **B47** (1991) 617
- [Zsc97] D. Zscherpel, W. Weiss and R. Schlögl: *Adsorption and dehydrogenation of ethylbenzene on ultrathin iron oxide model catalyst films*, Surf. Sci. **382** (1997) 326
- [Zuc83] U.H. Zucker, E. Perenthaler, W.F. Kuhs, R. Bachmann and H. Schulz: *PROMETHEUS. A program system for investigation of anharmonic thermal vibrations in crystals*, J. Appl. Cryst. **16** (1983) 358

Literaturverzeichnis

Danksagung

Die Fertigstellung dieser Arbeit war nur durch die Mitwirkung vieler Personen möglich, die nicht unerwähnt bleiben dürfen .

Zuerst möchte ich Prof. Wolfgang Moritz für die Bereitstellung des interessanten Themas, die vielen Hinweise und das freizügige Arbeitsklima danken.

Von den Mitgliedern der Oberflächenkristallographiegruppe danke ich vor allem Dr. Martin Gierer und Dr. Marcus Deschauer für die praktische Hilfe und anregenden Diskussionen. Besonders möchte ich aber Dr. Alexander Hirnet erwähnen, der mich über den gesamten Zeitraum sowohl bei experimentellen Problemen unterstützt hat als auch wichtige Hinweise zu Strukturanalyse, Datenauswertung und TV-Kultur lieferte.

Für die Unterstützung im Rahmen der Magnetit-Synchrotronmessung am LURE möchte ich Dr. Nathalie Jedrecy und Dr. Holger Meyerheim danken.

Bei den an der ERSF durchgeführten Messungen am Aluminiumoxidfilm auf NiAl waren Dr. Xavier Torelles und Dr. German Castro wesentlich beteiligt. Daneben bedanke ich mich auch besonders bei Dr. Oier Bikondoa für die kritischen Diskussionen und die freundschaftliche Zusammenarbeit bei seinen Aufenthalten in unserem Institut in München.

Mein Dank gilt nicht zuletzt auch den Mitarbeitern der feinmechanischen und der elektronischen Werkstatt, insbesondere Helmut Antesberger und Max Häberle, für ihre prompte und präzise Arbeit, ohne die die UHV-Experimente schwerlich hätten durchgeführt werden können.

Meinen Eltern Renate und Wolfgang möchte ich für die langjährige finanzielle und ideelle Unterstützung danken, durch die mir Studium und Promotion erst ermöglicht wurden.

Mein besonderer Dank gilt meiner lieben Frau Dorota, die die mit dieser Arbeit verbundenen Anstrengungen immer mitgetragen und -ertragen hat und mich mit Optimismus und gelegentlichen 'Anstößen' voranbrachte.

Lebenslauf

Zur Person

Frank Wendler
geboren am 8.5.1968 in Fürth
verheiratet mit Dorota Wendler

29.11.02 Geburt der Tochter Veronika

Schulbildung

1974 – 1978 Grundschule, Puchheim bei München
1978 – 1987 Gymnasium, Puchheim

Wehrdienst:

Juli 1987 – Okt.1988 Grundwehrdienst in Freising als Radarflugmelder

Ausbildung und beruflicher Werdegang:

Nov. 1988 Studium der technischen Physik an der Technischen
Universität München bis zum Vordiplom

Mai 1993 - Dez.1995 Studium 'Allgemeine Physik' an der TU München mit den
Schwerpunkten Plasmaphysik, Festkörperphysik und
numerische Methoden. Abschluß mit der Diplomarbeit:
'Langzeituntersuchung von Metalloxid-Halbleitersensoren'
am Fraunhofer-Institut für Festkörpertechnologie (FhG-IFT)
in München

Jan. 1996 – Apr. 1997 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am FhG-IFT, München,
Labor für Gassensorik, mit den Arbeitsgebieten Signal-
verarbeitung- und Klassifizierung bei Sensor-Arrays mit
künstlichen Neuronalen Netzen und multivariater Statistik

Aug. 1997 – Dez. 2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Kristallog-
raphie und angewandte Mineralogie der LMU München,
Arbeitsgebiet: Oberflächenröntgenbeugung und Struktur-
analyse von Metalloxiden

seit März 2002 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Fachhochschule
Karlsruhe, Arbeitsgebiet: Phasenfeld-Simulationen von
Erstarrungsprozessen in mehrkomponentigen Legierungen

