

Bei aller Unsicherheit, die der Bestimmung der absoluten Vakuum-Elektronenaustrittsarbeiten anhaftet⁵, ist die Austrittsarbeit des NiO jedenfalls größer als die von Silber, und die Vermutung, daß deswegen bei einer Kontaktierung eine Defektelektronenverarmung in der Randschicht des Halbleiters stattfindet, bestätigt sich. Allerdings hängt die Größe des Effektes ganz von der Art der Kontaktierung ab:

Der ausgeprägte Sperreffekt an der Grenze Silberträger – Oxid zeigt, daß hier die Austrittsarbeit der Defektelektronen ins Halbleitergitter größer ist als an der Grenze Oxid – Aufdampfschicht; das Umgekehrte gilt für die Elektronenaustrittsarbeit. Die

⁵ A. KRITIKOS, Dissertation, Universität München 1968. — G.-M. SCHWAB u. A. KRITIKOS, Helv. Phys. Acta **41**, 1166 [1968].

Elektronenaustrittsarbeit ist gleich der Summe aus der Elektronenaustrittsarbeit ins Vakuum, modifiziert durch die Doppelschicht der Oberflächenladungen, und dem Abstand zwischen Makropotential und unterer Leitungsbandkante des angrenzenden Halbleiters, der „Bindungsenergie“. Dieser Abstand ist aber eine Eigenschaft des ungestörten Halbleitergitters. Der Unterschied der Randkonzentrationen kann also nur von verschiedenen Oberflächenladungen herrühren.

Durch die bei der Sperrrichtung angenommene Erscheinung des *punch through* ist die Randschichtbreite mit der Breite der gesamten Halbleiterschicht verknüpft; so läßt sich die Randschichtbreite für den stromlosen Fall auch ohne Kenntnis der Akzeptorenkonzentration abschätzen.

Sauerstoffsorption und Orientierung dünner Oxidschichten auf (100)-Oberflächen von α -Eisen, untersucht mit Hilfe der Beugung langsamer Elektronen

F. PORTELE

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem *

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1268–1277 [1969]; eingegangen am 17. April 1969)

The (110) faces of needle shaped monocrystals of α -iron were cleaned by argon bombardment and annealing. The surface was stepwise oxidized then at various temperatures between 20 °C and 220 °C and investigated by LEED. The well-known $c(2\times 2)$ and $c(3\times 1)$ patterns were obtained with $0.5–1.0$ and $1.5–2.0 \times 10^{-6}$ Torr·sec oxygen. Further oxidation at roomtemperature produced a splitting of the fractional order spots of the $c(3\times 1)$ pattern in the two directions [332] and [332]. At elevated temperatures (100°–220 °C) a change of intensity distribution occurred on lines parallel to [110]. In both cases the position of extra spots is a continuous function of the amount of oxygen given to the surface.

Two kinds of well ordered epitaxial overgrowth of FeO could be observed after oxidizing with 10^{-4} Torr·sec at 20 °C and subsequent annealing at 150–270 °C and above 300 °C respectively. The epitaxial law is $(111)_{\text{FeO}} \parallel (110)_{\text{Fe}}$ and $[10\bar{1}]_{\text{FeO}} \parallel [001]_{\text{Fe}}$ in the former case and $[1\bar{1}0]_{\text{FeO}} \parallel [1\bar{1}\bar{1}]_{\text{Fe}}$ in the latter case. By an analysis of weak extra spots due to multiple reflections a partial adaption of the lattice constant of the first FeO layers to the substrate could be detected (pseudomorphism).

Very strong oxidation produced an overgrowth of spinel crystals with (111) parallel to the surface which were transformed to FeO again by annealing above 360 °C.

LEED-Experimente an Eisenoberflächen erscheinen u. a. im Hinblick auf Katalyse- und Korrosionsuntersuchungen interessant. Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung von Untersuchungen an nadelförmigen Eiseneinkristallen, die von SZOSTAK¹ begonnen und von LÁZNÍČKA² weitergeführt worden waren. Diese Nadelkristalle haben natürlich gewachsene, sehr glatte Seitenflächen, die meistens vom

Sonderdruckanforderungen erbeten an Dr. F. Portele, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, D-1000 Berlin 33, Faradayweg 4–6.

* Abteilung Prof. Dr. K. MOLIÈRE.

¹ R. SZOSTAK u. K. MOLIÈRE, Grundprobleme der Physik Dünner Schichten, Edit. R. NIEDERMAYER u. H. MAYER, Göttingen 1966, S. 10.

² Dr. M. LÁZNÍČKA, Institut für Festkörperphysik der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften in Prag, hat Vorversuche bei einem Gastaufenthalt am Fritz-Haber-Institut ausgeführt.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Typ (110) sind. In dieser Arbeit wird über Beugungsexperimente mit langsamem Elektronen an solchen (110)-Flächen berichtet.

Die größte Schwierigkeit bei den bisherigen Experimenten bestand darin, an diesen Kristallen eine von Verunreinigungen freie Oberfläche zu erzeugen. Eisen besitzt die unangenehme Eigenschaft, sich bei 906 °C von dem kubisch-raumzentrierten α -Eisen in das kubisch-flächenzentrierte γ -Eisen umzuwandeln. Da diese Umwandlung vermieden werden muß, lassen sich die Kristalle nicht allein durch Heizen reinigen. Zur Abtragung von Fremdstoffsichten von der Oberfläche wurde diese mit langsamem Argonium beschossen und zur Ausheizung der Gitterstörungen getempert. Es war nötig, den Kristall oftmals in dieser Weise zu behandeln, und es war schließlich möglich, mit diesem Verfahren die saubere (110)-Oberfläche herzustellen.

Zunächst wurden die Effekte studiert, die an dieser Fläche bei der Reaktion mit Sauerstoff auftreten. Dabei konnten – in Abhängigkeit von der Sauerstoffdosis und von der Temperatur – zahlreiche und zum Teil sehr komplizierte Strukturen beobachtet werden.

Bei der Deutung der Beugungsbilder lassen sich zunächst nur Aussagen über die Symmetrie der Strukturen machen. Wegen des Fehlens einer Beugungstheorie, die dynamische Effekte (Mehrach-beugung) berücksichtigt, ist es vorerst nicht möglich, die Anordnung der Atome in der Oberfläche mit Sicherheit zu ermitteln. Das Auswerten der Reflexintensitäten mit Hilfe der kinematischen Theorie ist bekanntlich problematisch. Es erscheint aber in verschiedenen Fällen sinnvoll, Strukturen und Strukturumwandlungen an Hand einfacher Modelle zu diskutieren. Bei dieser Diskussion ist es wesentlich, daß die Möglichkeit von Mehrfachbeugungen berücksichtigt wird. Über eine LEED-Untersuchung an (110)-Eisenoberflächen ist bereits von PIGNOCCO und PELLISSIER³ berichtet worden. Diese Experimente wurden an einer an einem massiven Eisenkristall durch mechanisches und chemisches Polieren präparierten Fläche ausgeführt. Ein Vergleich dieser Arbeit mit den vorliegenden Ergebnissen zeigt, daß das Auffinden feinerer Details bei der Sauerstoffadsorption und der epitaktischen Oxidabscheidung an künstlich präparierten Flächen wegen des Einflusses der Realstruktur (Stufen und anderer

Gitterstörungen) erschwert oder verhindert werden kann, und daß es erstrebenswert ist, Experimente an Flächen auszuführen, die unter geeigneten Wachstumsbedingungen in möglichst idealer Gitterordnung von selbst entstehen.

I. Herstellung der Eiseneinkristalle und Versuchsanordnung

Die Eiseneinkristalle wurden nach einem für die Züchtung von Metallwhiskers bekannten Verfahren hergestellt^{4, 5}, nämlich durch Reduktion analysenreiner FeCl₂-Schmelze im Wasserstoffstrom. Die dabei wachsenden Eisennadeln können Längen bis zu einigen Zentimetern erreichen, ihre Durchmesser betragen etwa 0,2 bis 0,3 mm. Sie besitzen vorwiegend hexagonalen Querschnitt, weniger häufig lassen sich Nadeln mit rechteckigem Querschnitt feststellen. Ihre Seitenflächen sind im ersten Fall vom (110)-, im zweiten Fall vom (100)-Typ. Diese Flächen sehen sehr glatt aus, und sie zeigen bei Beobachtung mit dem Lichtmikroskop oder – bei entsprechend höherer Vergrößerung – mit einem Scanning-Elektronenmikroskop meist keine Stufen und andere Störungen.

Die Experimente wurden in einer LEED-Apparatur der Firma Varian Ass., Palo Alto, USA, durchgeführt. Der Nadelkristall war an einem Ende durch eine sorgfältige Punktschweißung an einem vorher ausgeglühten Bügel aus Molybdändraht befestigt, der durch Stromdurchgang geheizt werden konnte. Die Temperatur wurde mit einem Pt-PtRh-Thermoelement gemessen, das in unmittelbarer Nähe der Eisennadel ebenfalls am Molybdänbügel angepunktet war. Die Bewegungsmöglichkeiten des Präparathalters erlaubten es, jede gewünschte Seitenfläche des Kristalls senkrecht zum Elektronenstrahl zu justieren. Der Durchmesser des einfallenden Elektronenstrahls war größer als der Durchmesser des Nadelkristalls. Um Aufladungen am Beobachtungsfenster zu vermeiden, war es deshalb nötig, einen Käfig so anzubringen, daß die nicht am Kristall gestreuten Elektronen aufgefangen wurden². Die einfallenden Elektronen konnten bei den Experimenten mit den Eisennadeln mit hexagonalem Querschnitt nicht nur an der vorderen Seitenfläche, sondern auch an den beiden um 120° geneigten Nachbarflächen in Richtung des Leuchtschirmes ge-

³ A. J. PIGNOCCHI u. G. E. PELLISSIER, Surface Sci. 7, 261 [1967].

⁴ S. S. BRENNER, Acta Metallurgica 4, 62 [1956].

⁵ J. V. LAUKONIS, GMR-414, Oct. 1963.

streut werden. Die von diesen Flächen herrührenden Reflexe ließen sich jedoch ohne Schwierigkeiten bei einer Änderung der Strahlspannung auf Grund ihrer anderen (horizontalen) Bewegungsrichtung vom Reflexsystem der zu beobachtenden vorderen Fläche trennen.

II. Präparation der reinen Fläche

Der Kristall wurde wiederholt mit Argon-Ionen beschossen, deren Energie zwischen 240 und 280 V lag. Nach jedem Bombardement wurde er einige Zeit bei $600 - 700^\circ\text{C}$ getempert. Dabei diffundierte in abnehmendem Maße im Kristall gelöste Verunreinigungen an die Oberfläche, was zu komplizierten Beugungsbildern mit starkem diffusem Untergrund Anlaß gab. (Die auf diese Weise erzeugten Strukturen ähneln solchen Strukturen, die auch bei sukzessiver Oxidation der reinen Fläche mit Sauerstoff entstehen. Diese Tatsache spricht dafür, daß die bis zu ihrer Verwendung in trockener Luft gelagerten Nadelkristalle zu einem erheblichen Teil auch Sauerstoff absorbiert hatten.) Das Reinigungsverfahren wurde dann beendet, wenn beim Heizen zwischen $600 - 700^\circ\text{C}$ das Beugungsbild der reinen Eisenfläche ohne wesentlichen diffusen Untergrund erhalten blieb (Abb. 1 *). Die Oberfläche wurde dann als sauber angesehen; sie erwies sich als sehr empfindlich gegenüber geringsten Mengen von Sauerstoff.

III. Strukturen bei geringen Sauerstoffbedeckungen

1. Oxidation bei Zimmertemperatur

Setzt man die reine Fläche nacheinander kurze Zeiten (10 bis 20 sec) einem Sauerstoff-Partialdruck von $1 \cdot 10^{-8}$ Torr aus, dann tritt zuerst eine leichte Aufhellung des Untergrundes ein. Nach etwa 50 sec erscheint eine $c(2 \times 2)$ -Struktur, deren zunächst schwache und diffuse Reflexe mit wachsender Sauerstoffbedeckung an Schärfe und Intensität zunehmen. Nach etwa 100 sec ist diese Überstruktur am deutlichsten (Abb. 2). Eine weitere Erhöhung der Sauerstoffdosis führt wieder zu einer Verringerung der Intensitäten der halbzahlig zu indizierenden Reflexe. Gleichzeitig beginnen sich die Reflexe einer $c(3 \times 1)$ -Struktur auszubilden. Auf den Beugungsbildern (Abb. 3, Expositionszeit ca. 200 sec) beobachtet man dann neben den nun schwächeren Reflexen der ersten die Beugungspunkte der zweiten Überstruktur.

* Abb. 1 bis 5, 8, 10, 12, 14, 16 bis 18 auf Tafel S. 1270 a, b und S. 1274 a, b.

⁶ L. H. GERMER, Surface Sci. **5**, 147 [1966].

Die $c(2 \times 2)$ -Struktur besitzt eine Grundzelle, die zentriert ist, und deren Abmessungen in beiden Achsenrichtungen gegenüber der Grundzelle des Substrates verdoppelt sind. Bei der $c(3 \times 1)$ -Struktur handelt es sich um eine Grundzelle, die ebenfalls zentriert ist, und deren Länge in $[001]$ -Richtung gegenüber der Substratzelle verdreifacht ist, während sie in $[1\bar{1}0]$ -Richtung mit dieser übereinstimmt. Auf Grund dieser Symmetrien in den Streuzentrenanordnungen und unter der Annahme, daß es sich bei diesen Streuzentren – wenn auch in noch nicht eindeutig geklärter Weise⁶⁻⁸ – um adsorbierte Sauerstoffatome handelt, kann man bei der $c(2 \times 2)$ -Struktur von einer $1/4$ -atomaren und bei der $c(3 \times 1)$ -Struktur von einer $1/3$ -atomaren Sauerstoffbedeckung der Oberfläche sprechen.

Setzt man die Sauerstoffzufuhr weiter fort, dann verschwindet die $c(2 \times 2)$ -Struktur vollständig. Gleichzeitig jedoch tritt eine Aufspaltung der Reflexe der $c(3 \times 1)$ -Struktur in den beiden kristallographischen Richtungen $[3\bar{3}\bar{2}]$ und $[3\bar{3}2]$ ein. Die Intensität wird, wie die Darstellung der Abb. 4 zeigt, in jeder der beiden Richtungen in einen größeren und in einen kleineren Intensitätsanteil aufgespalten. Die kleinen leeren Kreise repräsentieren die Beugungspunkte der strengen $c(3 \times 1)$ -Struktur. An ihre Stelle treten die großen und kleinen vollen Kreise, die sich bei Erhöhung der Sauerstoffdosis verschieben, wobei die großen Kreise in Richtung der Pfeile und die kleinen entgegengesetzt dazu wandern. Die Auswertung weiterer Meßreihen zeigt außerdem, daß die in den Richtungen $[3\bar{3}2]$ und $[3\bar{3}\bar{2}]$ aufgespaltenen Reflexe unterschiedliche Intensität besitzen können. In einigen Fällen beobachtet man nur die in einer der beiden Richtungen auftretenden Reflexe. Es ist also anzunehmen, daß Domänen unterschiedlicher Größe existieren, die entweder die Aufspaltung in der einen oder in der anderen Richtung verursachen.

Auf den Beugungsbildern der Abb. 5 ist bei zwei verschiedenen Spannungen die Größe der Aufspaltung nach 500 sec zu erkennen. Der Sauerstoffpartialdruck betrug wie oben $1 \cdot 10^{-8}$ Torr. In den Aufspaltungsrichtungen beobachtet man außerdem schwache linienförmige Intensitäten. Die Reflexverschiebung kommt nach etwa 800 – 1000 sec zum Stillstand, d. h. weitere Sauerstoffzufuhr läßt die

⁷ E. BAUER, Surface Sci. **5**, 152 [1966].

⁸ P. DUCROS, Surface Sci. **10**, 295 [1968].

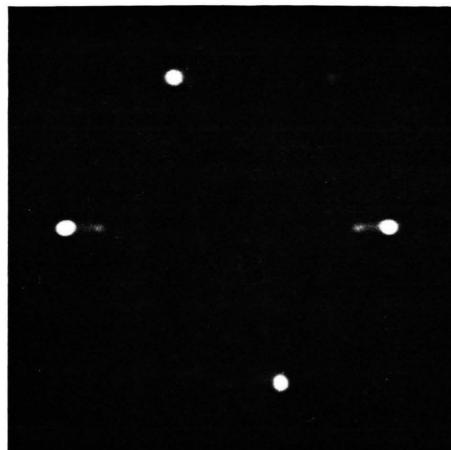


Abb. 1. Beugungsbild der durch Argonbeschuß und Temperi
gereinigten (110)-Kristalloberfläche, 120 V.

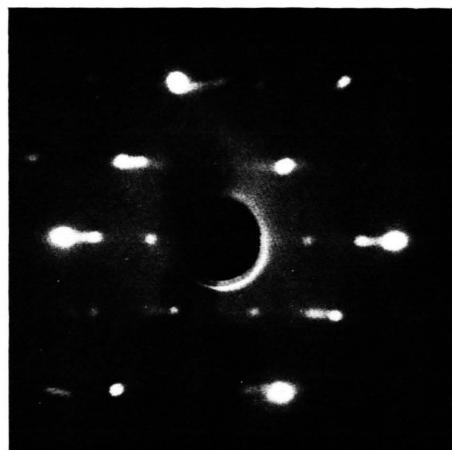


Abb. 2. Oxidation mit 10^{-6} Torr·sec O₂ bei 20 °C,
Beugungsbild einer c(2×2)-Struktur, 120 V.

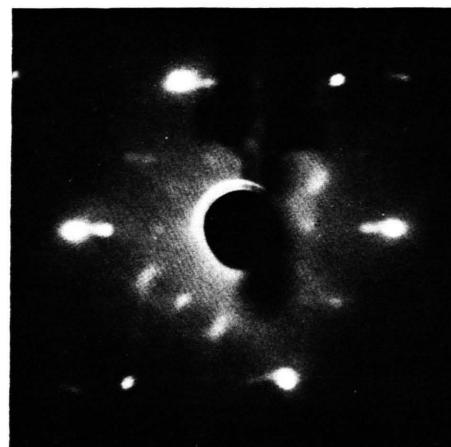


Abb. 3. $2 \cdot 10^{-6}$ Torr·sec O₂ bei 20 °C. Zusätzlich zu den
c(2×2)-Beugungspunkten treten Interferenzen einer
c(3×1)-Struktur auf, 120 V.

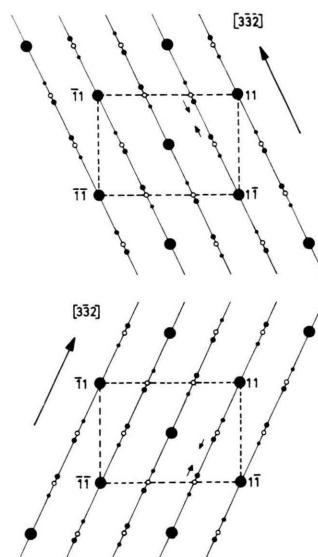
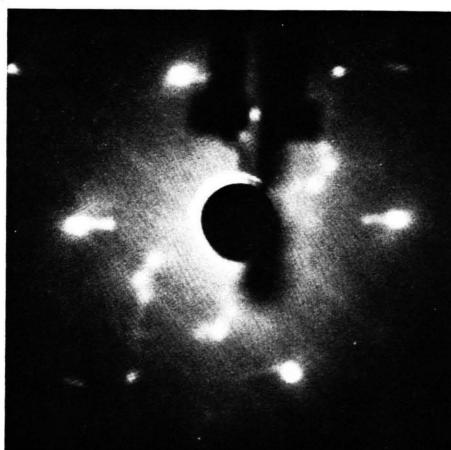
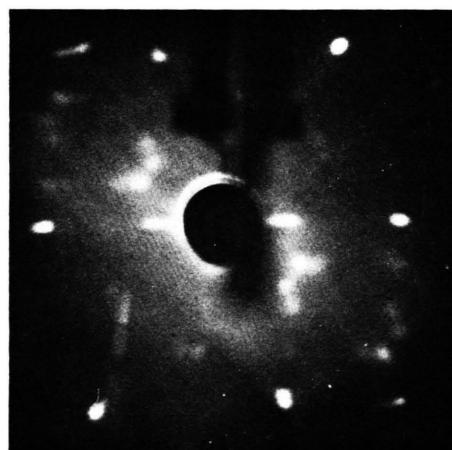


Abb. 4. Schema der Reflexaufspaltung bei Zimmertemperatur.
Die nicht ganzzahlig indizierten c(3×1)-Überstruktur
reflexe spalten in [3̄3̄2]- bzw. [33̄2]-Richtung auf.

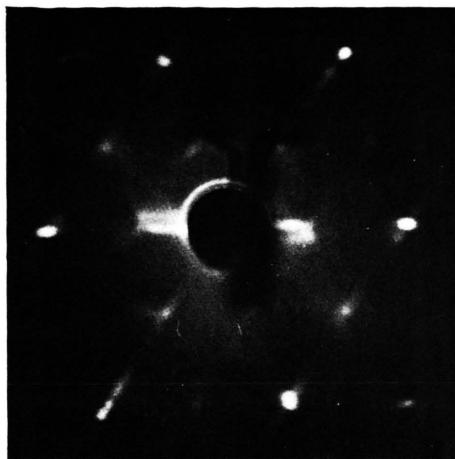


5 a

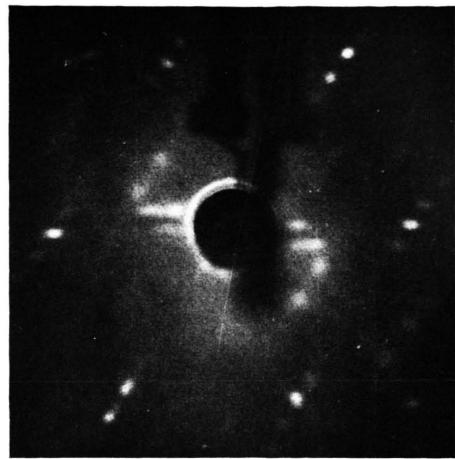


5 b

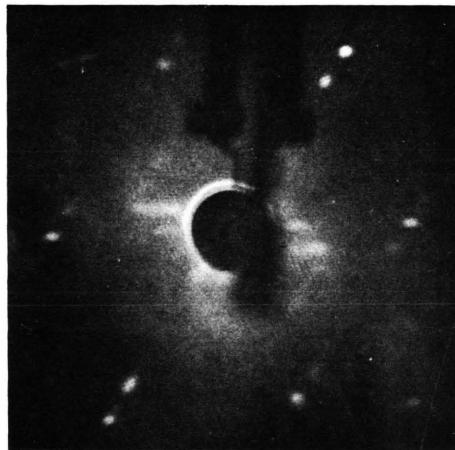
Abb. 5. Die Reflexaufspaltung in [3̄3̄2]- bzw. in [33̄2]-Richtung nach $5 \cdot 10^{-6}$ Torr·sec:
a) 120 V, b) 95 V.



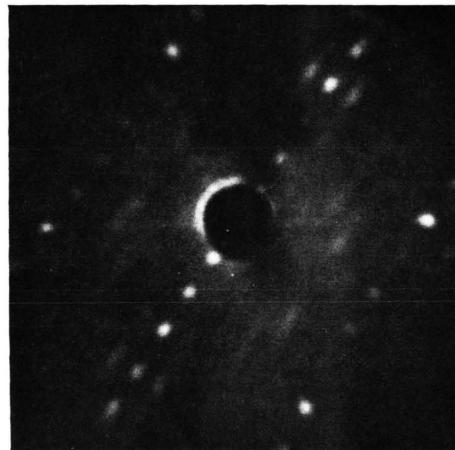
8 a



8 b

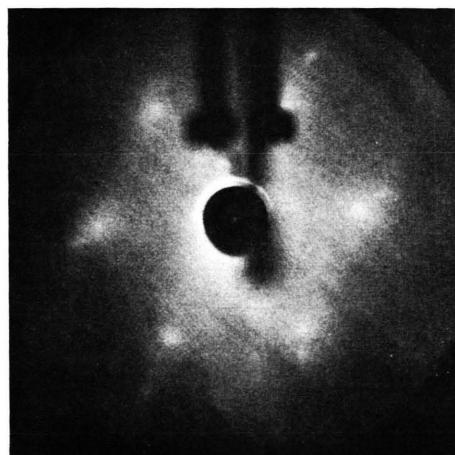


8 c

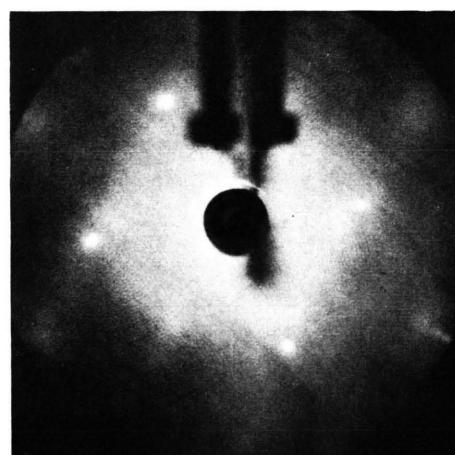


8 d

Abb. 8. Schrittweise Oxidation bei 190 °C. Reflexaufspaltung in $[1\bar{1}0]$ -Richtung.
a) $1,5 \cdot 10^{-6}$ Torr·sec, 95 V. b) $5,5 \cdot 10^{-6}$ Torr·sec, 95 V. c) $15 \cdot 10^{-6}$ Torr·sec, 95 V. d) $3 \cdot 10^{-5}$ Torr·sec bei 200 °C, 77 V.



10 a



10 b

Abb. 10. $8 \cdot 10^{-5}$ Torr·sec O₂ bei 20 °C. Die entstandenen diffusen und hexagonal angeordneten Reflexe weisen auf eine (111)-orientierte FeO-Schicht hin, a) 120 V, b) 95 V.

Helligkeit des Untergrundes so stark ansteigen, daß außer den Fe-Interferenzen keine weiteren Reflexe mehr erkennbar sind. Offenbar geht die Ordnung in der adsorbierten Sauerstoffschicht weitgehend verloren.

Zur Deutung der Reflexverschiebung in [332]-Richtung sei zunächst die reziproke Elementarzelle so gewählt, wie sie die Abb. 6 a wiedergibt. Die Zeichnung enthält außerdem die Beugungspunkte und die Grundzelle der strengen $c(3 \times 1)$ -Struktur, die jetzt als $(3 \times 1)'$ -Struktur⁹ bezeichnet werden

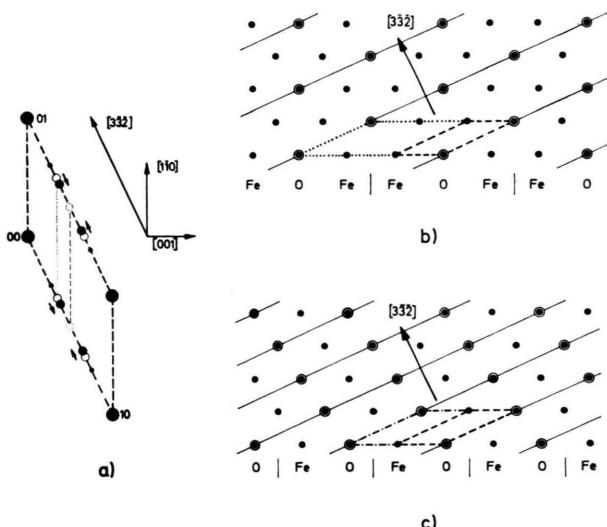


Abb. 6. a) Konstruktion einer schiefwinkligen reziproken Elementarzelle, Reflexaufspaltung in [332]-Richtung. b) $(3 \times 1)'$ -Struktur mit 1/3-atomarer Bedeckung. c) Hypothetische $(2 \times 1)'$ -Struktur mit 1/2-atomarer Bedeckung.

muß, und die bei der Aufspaltung entstehenden Interferenzpunkte. Wir wollen den hypothetischen Fall betrachten, daß die Wanderung dieser Reflexe nicht zum Stillstand kommt, und daß sich die größeren, vollen Kreise bis zu den gestrichelt gezeichneten leeren Kreisen verschieben. Beugungspunkte an diesen Stellen würden bedeuten, daß eine $(2 \times 1)'$ -Struktur vorliegt, die eine Streuzentrenanordnung besitzt, wie sie die Abb. 6 c zeigt. Sowohl bei der $(2 \times 1)'$ - als auch bei der $(3 \times 1)'$ -Struktur (Abb. 6 b) bilden die Streuzentren der Überstrukturen Ketten, die senkrecht zur [332]-Richtung (d. h. in Richtung [113]) angeordnet sind. Während sich jedoch bei der $(2 \times 1)'$ -Struktur diese Ketten mit Eisenatom-

ketten abwechseln, folgen sie bei der $(3 \times 1)'$ -Struktur jeweils auf zwei Eisenatomketten. Macht man die Hypothese, daß die Reflexverschiebung in [332]-Richtung dem Reflexsystem der $(2 \times 1)'$ -Struktur zustrebt, so kann man sich als Zwischenzustände eine Folge von bandförmigen Domänen vorstellen, deren Struktur abwechselnd der Streuzentren-Anordnung der Abb. 6 b und 6 c entspricht.

Strukturumwandlungen ähnlicher Art sind zum ersten Male von GERMER et al.¹⁰ bei der Oxidation der (110)-Fläche von Nickel beschrieben, und in jüngster Zeit von ERTL¹¹ bei der Sauerstoffbehandlung von Palladiumflächen festgestellt worden. Diese Übergänge sind dadurch charakterisiert, daß bei zunehmender Sauerstoffdosis in den Aufspaltungsrichtungen kontinuierlich sich ändernde Intensitätsverteilungen in Verbindung mit Reflexverschiebungen auftreten, die offensichtlich durch komplizierte, variable und langperiodische Zwischenstrukturen verursacht werden. — Bei dem hier diskutierten Fall des Eisens lassen sich nur geringe Reflexverschiebungen beobachten. Es ist jedoch auf Grund der beschriebenen Tendenz der Verschiebung nicht unwahrscheinlich, daß auch sie auf eine solche kontinuierliche Strukturumwandlung hinweisen. Der dadurch angezeigte Übergang von der $(3 \times 1)'$ - zur $(2 \times 1)'$ -Struktur ist nur in den ersten Stadien zu verfolgen; das Beugungsbild der $(2 \times 1)'$ -Struktur selbst erscheint nicht, da offensichtlich die zu dieser Struktur führenden Zwischenstrukturen mit zunehmender Sauerstoffkonzentration instabil werden. Der Ordnungsgrad der adsorbierten Sauerstoffschicht wird geringer und bewirkt ein Ansteigen der Helligkeit des Untergrundes. Die $(2 \times 1)'$ -Struktur findet man auch bei höheren Temperaturen nicht; sie wurde auch von PIGNOCCHI und PELLISSIER³ nicht beobachtet.

Geht man von der Annahme aus, daß die Streuzentren der Überstrukturen Sauerstoffatome sind, dann repräsentieren die beiden Überstrukturen (Abb. 6 b und 6 c) die 1/3- bzw. 1/2-atomare Sauerstoffbedeckung. Daraus folgt, daß die ersten Schritte der oben beschriebenen Strukturumwandlung die ersten Schritte des Übergangs von der einen Bedeckungsstufe zur anderen darstellen. Die Änderung der Reihenfolge der senkrecht zur [332]-Richtung angeordneten Ketten drückt sich in diesen Mo-

⁹ Das Zeichen „'“ bedeutet, daß man sich bei dieser Bezeichnung auf die in Abb. 6 a angegebene Grundzelle bezieht.

¹⁰ L. H. GERMER, J. W. MAY u. R. J. SZOSTAK, Surface Sci. 7, 430 [1967].

¹¹ G. ERTL, private Mitteilung.

dellen auch in einer Änderung der Reihenfolge der Eisen- und Sauerstoffatome in [001]-Richtung aus. Bei der $(3 \times 1)'$ -Struktur (Abb. 6 b) hat man in dieser Richtung nebeneinander angeordnete Blöcke $|FeOFe|$. In der hypothetischen Struktur $(2 \times 1)'$ dagegen hätte man eine Aneinanderreihung von Blöcken $|FeO|$ (Abb. 6 c). Die Zwischenstrukturen könnten aus komplizierter aufgebauten Blöcken bestehen.

Nach einem von GERMER et al.¹⁰ beschriebenen Mechanismus könnten sich diese komplizierter aufgebauten Blöcke aus den Grundelementen $|FeOFe|$ und $|FeO|$ zusammensetzen. Jeder Block enthielte die der Sauerstoffkonzentration entsprechende Zahl von $|FeOFe|$ - oder $|FeO|$ -Gruppen. Bei der $(3 \times 1)'$ -Struktur lägen nur Gruppen der ersten Sorte vor, die nicht stabile $(2 \times 1)'$ -Struktur würde nur Gruppen der zweiten Art besitzen. Die dazwischen liegende 2/5-atomare Bedeckungsstufe würde z. B. alternierend angeordnete $|FeOFe|$ - und $|FeO|$ -Gruppen voraussetzen. Anderen Bedeckungsstufen würden Blöcke mit ungleicher Anzahl von $|FeOFe|$ - und $|FeO|$ -Grundelementen entsprechen, und diese könnten eine Folge mit langer Periode bilden, wobei angenommen werden kann, daß innerhalb solcher Blöcke eine möglichst gleichmäßige Mischung der beiden Grundelemente vorliegt.

Es kann zur Zeit nicht exakt entschieden werden, ob dieses einfache Modell richtig ist. Die von GERMER et al.¹⁰ in Anlehnung an eine für variable Strukturen binärer Legierungen entwickelte theoretische Darstellung¹² ausgeführten Berechnungen sprechen für die Möglichkeit der Annahme eines solchen Strukturaufbaus. Unabhängig davon, ob nun diese spezifische Modellvorstellung richtig ist oder nicht, weisen die Experimente offensichtlich auf die Existenz komplizierter geordneter Mischphasen auf der Oberfläche hin. Auch die Untersuchungen bei höheren Oxidationstemperaturen, die in den folgenden Abschnitten besprochen werden, deuten auf solche Oberflächenphasen hin.

PIGNOCO und PELLISIER³ beobachteten ebenfalls die $c(2 \times 2)$ - und die $c(3 \times 1)$ -Struktur. Die $c(2 \times 2)$ -Struktur wurde mit einer Sauerstoffdosis von $1,7 \cdot 10^{-6}$ Torr·sec erhalten und ebenfalls mit einer 1/4-atomaren Sauerstoffbedeckung gedeutet. Zur Erzeugung der $c(3 \times 1)$ -Struktur benötigten diese Autoren dagegen eine erheblich größere Sauer-

stoffmenge als wir ($6 \cdot 10^{-5}$ Torr·sec), und sie nahmen deshalb an, daß diese Struktur eine 2/3-atomare Sauerstoffbedeckung repräsentiert. Dieses unterschiedliche Ergebnis läßt sich dadurch erklären, daß diese Autoren die Untersuchungen an einer künstlich präparierten Fläche ausgeführt haben. Es ist anzunehmen, daß eine solche Fläche zahlreiche Störstellen besitzt, an denen ein großer Prozentsatz der auftretenden Sauerstoffatome adsorbiert wird. Auch das von diesen Autoren beschriebene Auftreten von Facetten und der helle Untergrund in ihren Beugungsbildern deuten auf Störstellen in der Fläche hin. PIGNOCO und PELLISIER beobachteten außerdem keine Reflexaufspaltung in $[3\bar{3}2]$ - bzw. in $[3\bar{3}2]$ -Richtung. Offenbar verhindert oder erschwert eine solche durch Anschleifen erzeugte Fläche das Auffinden feinerer Einzelheiten bei der Sauerstoffadsorption. Darauf weisen auch die weiteren Ergebnisse hin, die bei der Oxidation bei höheren Temperaturen und bei der Oxidbildung erhalten wurden.

2. Oxidation bei höheren Temperaturen

Eine schwache Oxidation bei Temperaturen von etwa 200°C ist besonders dadurch charakterisiert, daß auf Geraden parallel zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung Nebenmaxima oder strichförmige Reflexe erscheinen, deren Lage und Intensität sich mit zunehmender Sauerstoffdosis stetig verändert. Am auffallendsten dabei ist das Auftreten von Nebenreflexen, die sich von den regulären Eisenreflexen abspalten und sich von diesen mit zunehmender Sauerstoffbedeckung entfernen. Die Abb. 7 stellt diesen Sachverhalt schematisch dar. Die leeren Kreise repräsentieren die abgespaltenen Reflexe, die Pfeile geben ihre Bewegungsrichtung an.

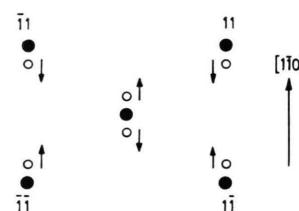


Abb. 7.
Schema der
Reflexaufspaltung
bei ca. 200°C .

Die Abb. 8 a – c geben die bei einer Temperatur von 190°C erhaltenen Beugungsbilder wieder. Die Expositionszeiten bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-8}$ Torr waren 150 sec (a), 550 sec (b) und 1500 sec (c). Auf dem ersten Beugungsbild erkennt man, daß eine Streifenbildung die beginnende Reflexaufspaltung in $[1\bar{1}0]$ -Richtung schon bei ge-

¹² K. FUJIWARA, J. Phys. Soc. Japan **12**, 7 [1957].

riger Sauerstoffbedeckung anzeigt, d. h. unmittelbar nach Ausbilden der $c(2 \times 2)$ -Struktur, die wie bei Zimmertemperatur zunächst entsteht, und nach etwa 100 sec am deutlichsten ist. Während die Reflexaufspaltung in [110]-Richtung weiter fortschreitet, verschwinden die Beugungspunkte der $c(2 \times 2)$ -Struktur vollständig, und es erscheinen Reflexe einer $c(3 \times 1)$ -Struktur, die dann ebenfalls in [110]-Richtung aufspalten und außerdem von linienförmigen Reflexen in dieser Richtung überlagert werden (Abb. 8 b). Auch diese Struktur verschwindet mit zunehmender Sauerstoffbedeckung wieder, und man erhält das Bild 8 c.

Weitere Oxidation führt schließlich zu einer sehr komplizierten Überstruktur, die dadurch gekennzeichnet ist, daß in [001]-Richtung eine zwölffache und in [110]-Richtung eine fünffache Unterteilung der reziproken Eisenzelle vorliegt (Abb. 8 d). Die in [001]-Richtung auftretende zwölffache Unterteilung beginnt sich bald nach Verschwinden der $c(3 \times 1)$ -Struktur auszubilden, und sie bleibt bei weiterer Sauerstoffzufuhr erhalten, d. h. die entstehenden Punktflexe und in [110]-Richtung verlaufenden linienförmigen Intensitätsverteilungen erfahren in [001]-Richtung keine Verschiebungen. Im Gegensatz dazu verschieben sich in [110]-Richtung die Nebenreflexe kontinuierlich, bis die in Abb. 8 d dargestellte Struktur erscheint. Die erforderliche Expositionszeit beträgt bei einem Sauerstoffpartialdruck von $5 \cdot 10^{-8}$ Torr etwa 10 min. Diese Struktur bleibt bei weiterer Sauerstoffzufuhr stabil, auch wenn die Expositionszeit auf 30 min ausgedehnt wird.

Diese Ergebnisse weisen ebenso wie die im Abschnitt 1 beschriebenen auf die Existenz variabler Sequenzen von bandförmigen Domänen verschiedener Struktur hin. Aus der Tatsache, daß man die kontinuierlichen Veränderungen der Lage der Reflexe bei sukzessiver Zufuhr kleiner Sauerstoffmengen erhält, kann auch hier gefolgert werden, daß die Strukturen dieser Domänen verschiedenen Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Sauerstoff haben. Obwohl es zur Zeit wegen der Kompliziertheit dieser Erscheinungen nicht möglich ist, eindeutige Strukturmodelle anzugeben, scheint dieses Ergebnis im Hinblick auf die von BAUER¹³ in seiner Arbeit „Multiple Scattering Versus Superstructures in Low Energie Electron Diffraction“ aufgeworfene Frage interessant zu sein.

In dieser Arbeit versucht Bauer aufzuzeigen, daß langperiodische Überstrukturen durch Mehrfachbeugungseffekte zwischen dem kurzperiodischen Gitter der Unterlage und einem kurzperiodischen Gitter einer Oberflächenschicht (Oxidschicht) erklärbare sind („coincidence lattices“). Der nächste Abschnitt bringt Beispiele für solche Effekte. Man darf aber sicher nicht alle langperiodischen Überstrukturen auf diese Weise deuten. Zumindest weisen in unserem Fall die kontinuierlich sich ändernden Reflexanordnungen auf die Existenz variabler Sequenzen mit Fernordnung hin. Das schließt nicht aus, daß außerdem Mehrfachbeugungseffekte zwischen dem langperiodischen Gitter der Oberflächenphase und dem Unterlagengitter vorliegen. Das Aussehen verschiedener Beugungsbilder macht solche Annahme wahrscheinlich.

Ein weiteres interessantes Ergebnis ist die Temperaturabhängigkeit der bisher erhaltenen Strukturen. Während bei Zimmertemperatur nur Reflexverschiebungen in den Richtungen [332] bzw. [332] beobachtet werden, treten in dem hier untersuchten Temperaturbereich ausschließlich Reflexverschiebungen in [110]-Richtung auf. Bei 100 °C erhaltene Beugungsbilder zeigen beide Erscheinungen gleichzeitig. Bei dieser Temperatur existieren anscheinend Oberflächenbereiche, in denen entweder die für die höhere oder die für Zimmertemperatur charakteristischen Strukturumwandlungen stattfinden. Man stellt außerdem fest, daß bei gegebenem Sauerstoff-

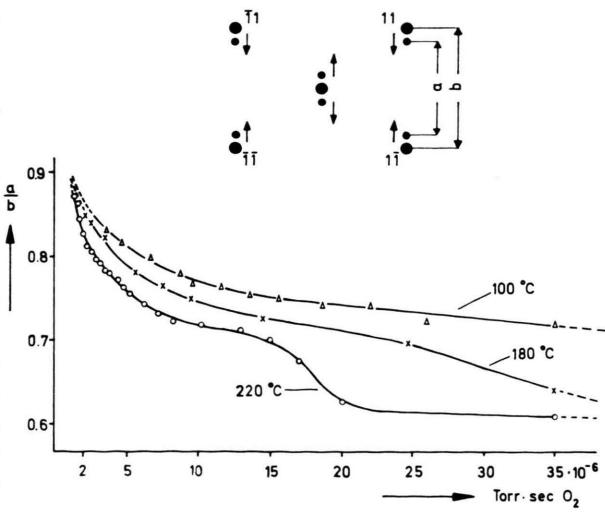


Abb. 9. Die Reflexaufspaltung in [110]-Richtung als Funktion der zugeführten Sauerstoffmenge und in Abhängigkeit von der Temperatur.

¹³ E. BAUER, Surface Sci. 7, 351 [1967].

druck bei 100 °C die Reflexverschiebungen in [1T0]-Richtung langsamer vor sich gehen, d. h. es werden längere Expositionszeiten als z. B. bei 180 °C oder gar 220 °C benötigt, um gleich große Reflexverschiebungen zu erhalten (Abb. 9).

Bei Unterlagentemperaturen, die erheblich über 200 °C liegen (z. B. 400 – 500 °C), beobachtet man neben der $c(2 \times 2)$ -Struktur und einer deutlich auftretenden $c(3 \times 1)$ -Struktur ebenfalls Reflexverschiebungen in [1T0]-Richtung, die über komplizierte Zwischenstrukturen (12×8) zu ähnlichen Beugungsbildern führen, wie sie die Abb. 8 d zeigt. Es ist anzunehmen, daß bei diesen hohen Temperaturen die Volumendiffusion des Sauerstoffs eine größere Rolle spielt. Tatsächlich sprechen viele Experimente dafür, daß sowohl Sauerstoff in den Eisenkristall hinein, als auch unter bestimmten Bedingungen aus dem Innern an die Oberfläche diffundieren kann. Es ist bis jetzt nicht möglich gewesen, diese Vorgänge quantitativ zu erfassen.

IV. Erzeugung und Orientierung dünner FeO- und Spinellschichten

1. Oxidbildung bei Zimmertemperatur

Bei Raumtemperatur und einer Sauerstoffdosis von etwa $1 \cdot 10^{-5}$ Torr·sec wird, wie oben erwähnt worden ist, die Helligkeit des Untergrundes auf den Beugungsbildern so groß, daß die vorher beobachteten Überstrukturreflexe nicht mehr zu erkennen sind. Setzt man die Sauerstoffzufuhr fort, dann nimmt die Helligkeit weiter zu, bis selbst die regulären Eisenreflexe kaum noch zu erkennen sind. Schließlich erscheinen in dem starken Untergrund diffuse Reflexe einer neuen Struktur (Abb. 10, die zugeführte Sauerstoffmenge betrug $8 \cdot 10^{-5}$ Torr · sec). Eine schematische Darstellung des Reflexsystems enthält die Abb. 11. Die neuen Beugungspunkte sind hexagonal angeordnet. Durch einen Vergleich der Reflexabstände mit den reziproken Gitterabständen von massiven Eisen- und FeO-Kristallen findet man in Übereinstimmung mit PIGNOCCHI und PELLISSIER³, daß die neuen Interferenzpunkte wahrscheinlich einer FeO-Schicht zuzuordnen sind, die sich auf der Oberfläche gebildet und mit der (111)-Fläche parallel zur Unterlage angeordnet hat, wobei die [10T]-Richtung des FeO-Gitters parallel zur [001]-Richtung des Eisengitters verläuft (Abb. 11). Da die Reflexe sehr diffus sind und der Untergrund

sehr hell ist, muß angenommen werden, daß noch große Mengen Sauerstoff ungeordnet adsorbiert sind, und daß wahrscheinlich die FeO-Schicht aus kleinen Inseln besteht.

Die aus den Reflexabständen bestimmte FeO-Gitterkonstante ist um etwa 6% zu groß, wie der Vergleich mit dem tabellierten Wert zeigt. Diese Abweichung ist wahrscheinlich mit den mikroskopischen Abmessungen (Mikrophase) der Kristallkeime in Verbindung zu bringen. Bei dickeren Oxidschichten, die bei höheren Temperaturen hergestellt sind, stellt man geringere Differenzen in den Gitterkonstanten fest. (Eine Abweichung in der gleichen Größenordnung wurde auch bei dünnen FeO-Schichten festgestellt, die durch Heizen von Magnetiteinkristallen bei 800 – 900 °C im Ultra-Hochvakuum entstanden waren¹⁴.)

2. Tempern einer bei Zimmertemperatur erhaltenen Oxidschicht

Heizt man eine bei Zimmertemperatur mit einer Sauerstoffdosis von ungefähr $1 \cdot 10^{-4}$ Torr·sec erhaltene Oxidschicht kurze Zeit bei einer Temperatur von etwa 150 °C, dann vermindert sich die Helligkeit des Untergrundes, und die FeO-Reflexe nehmen an Schärfe und Intensität zu. Gleichzeitig treten bei diesen Reflexen kleine Schwänze auf, die sich bei etwas höheren Temperaturen (200 °C) als diffuse und in [001]-Fe-Richtung verlängerte Nachbarreflexe identifizieren lassen. Eine weitere Temperaturhöhung läßt diese Interferenzen noch deutlicher werden. Auf dem Beugungsbild 12, das nach Heizen bei 270 °C erhalten wurde, sind sie als scharfe Reflexe zu erkennen.

Die Abb. 13 a zeigt eine Konstruktion dieses Reflexsystems. Die den FeO-Reflexen benachbarten Beugungspunkte (kleine volle Kreise) liegen auf einer Linie, die durch die beiden Eiseninterferenzen 1T und 11 verläuft. Das Auftreten von Reflexen an diesen Stellen läßt vermuten, daß eine teilweise Anpassung des FeO-Gitters an das Eisengitter stattgefunden hat. In der Anpassungsrichtung ist, wie die Abb. 11 b zeigt, nur eine geringe Differenz zwischen den Gitterkonstanten des FeO- und des Fe-Kristalls vorhanden, so daß eine Angleichung plausibel erscheint (Abb. 13 b).

Auf den Beugungsbildern treten außerdem noch schwache Interferenzen auf, die sich als Mehrfach-

¹⁴ R. SZOSTAK u. K. MOLIÈRE, Z. Naturforsch. **22 a**, 1615 [1967].

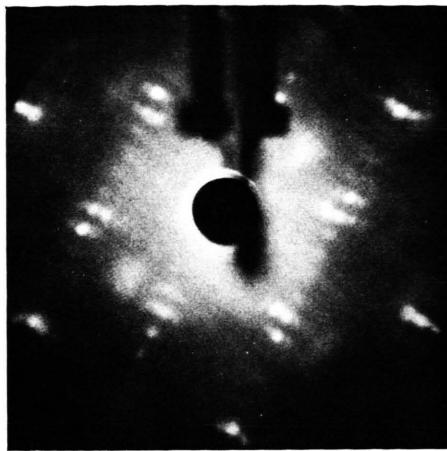
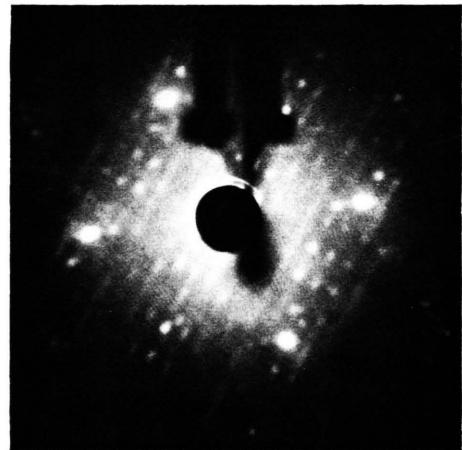
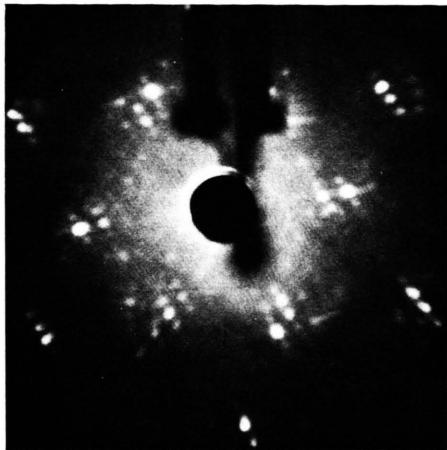


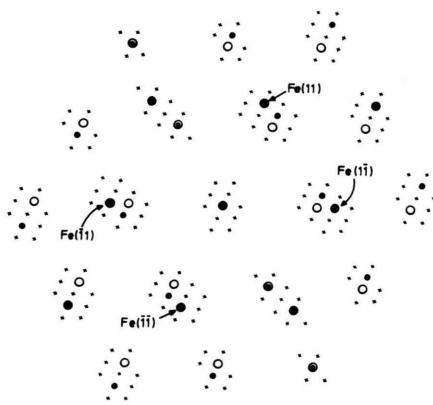
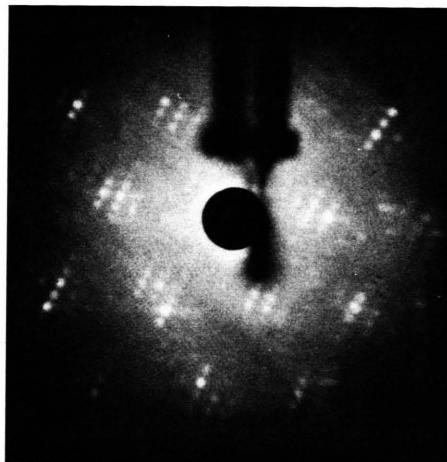
Abb. 12. 10^{-4} Torr·sec O₂ bei 20 °C und Temperi bei
270 °C, 120 V.



14 a

14 b

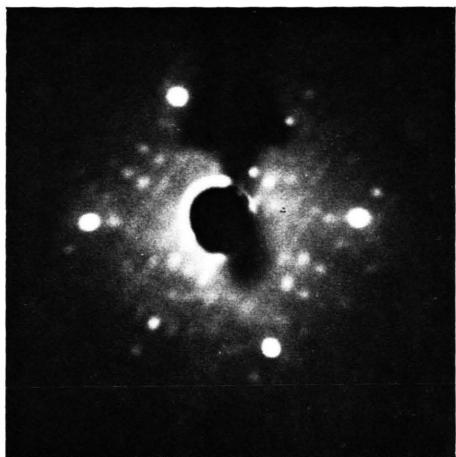
Abb. 14. Oxidation mit 10^{-4} Torr·sec O₂ bei 20 °C und Temperi bei a) 450 °C, b) 550 °C (10 Minuten); 120 V.



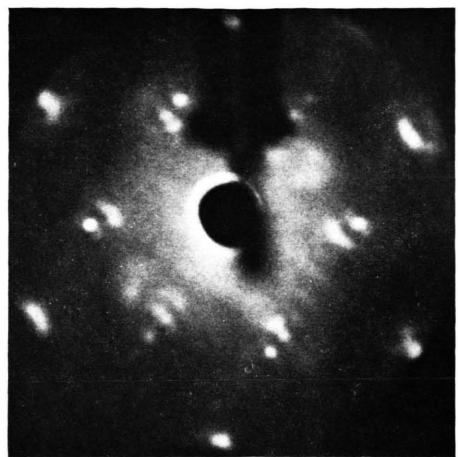
16 a

16 b

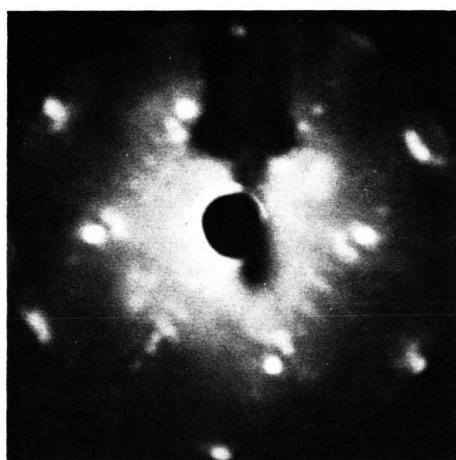
Abb. 16. a) $2,1 \cdot 10^{-4}$ Torr·sec O₂ bei 550 °C, 185 V. b) Schema des Beugungsbildes
(● Fe-Reflex, ○ FeO-Reflex, ● FeO_{def}-Reflex, × Mehrfachbeugungsreflex).



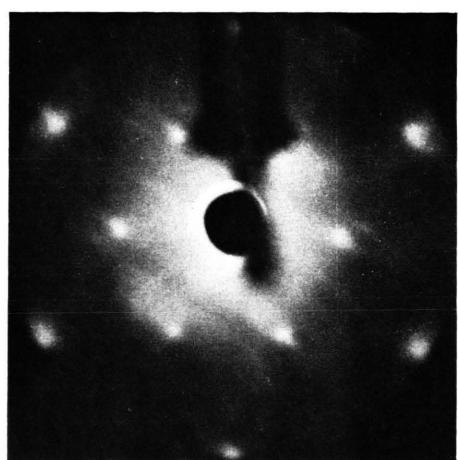
17 a



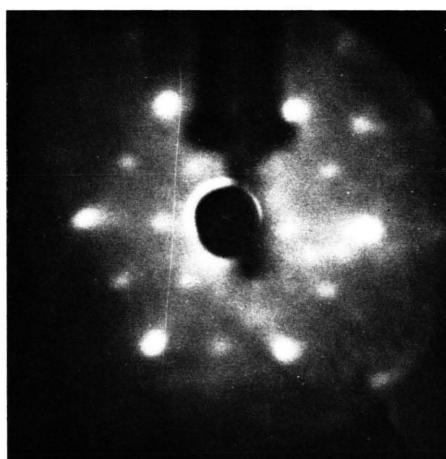
17 c



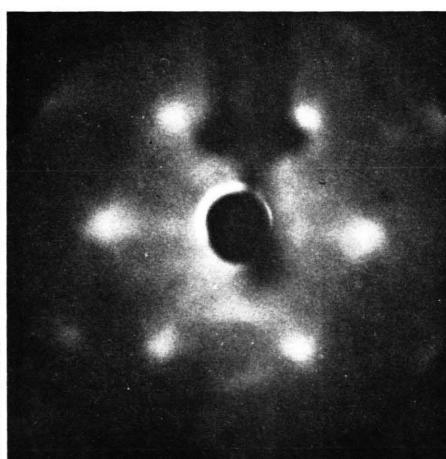
17 b



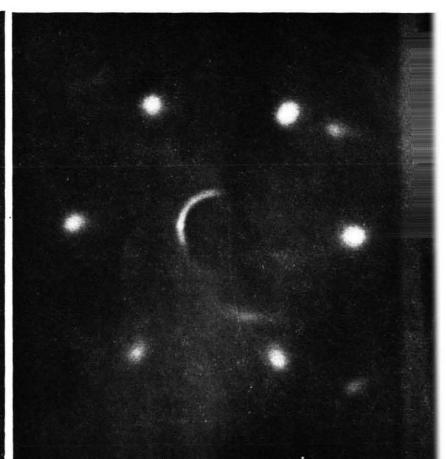
17 d

Abb. 17. Oxidation bei 200 °C; a) $9,5 \cdot 10^{-5}$ Torr·sec, b) $4 \cdot 10^{-4}$ Torr·sec, c) $6 \cdot 10^{-4}$ Torr·sec, d) $1,8 \cdot 10^{-3}$ Torr·sec; 120 V.

18 a



18 b



18 c

Abb. 18. a) $5 \cdot 10^{-4}$ Torr·Std. O₂ bei 250 °C und Temperiern bei 300 °C, 97 V, b) kurzzeitiges Temperiern bei 360 °C, 97 V, c) Temperiern bei 800 °C, 85 V.

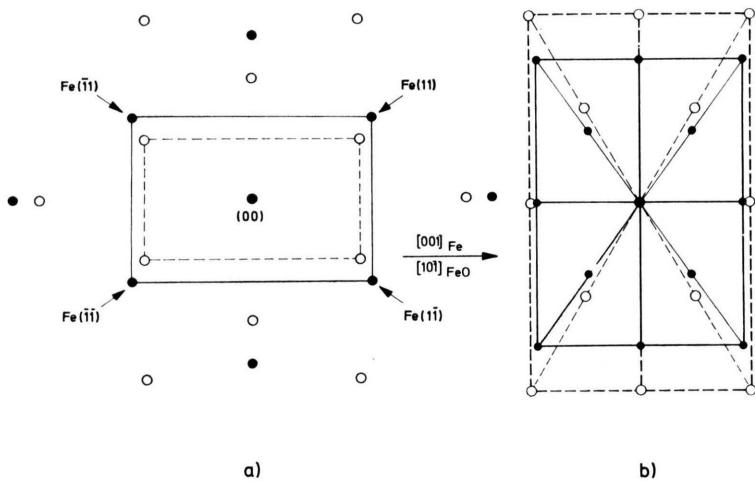


Abb. 11

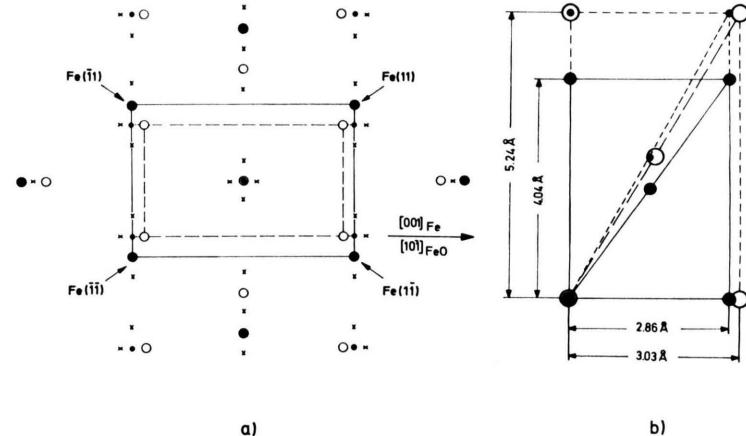


Abb. 13

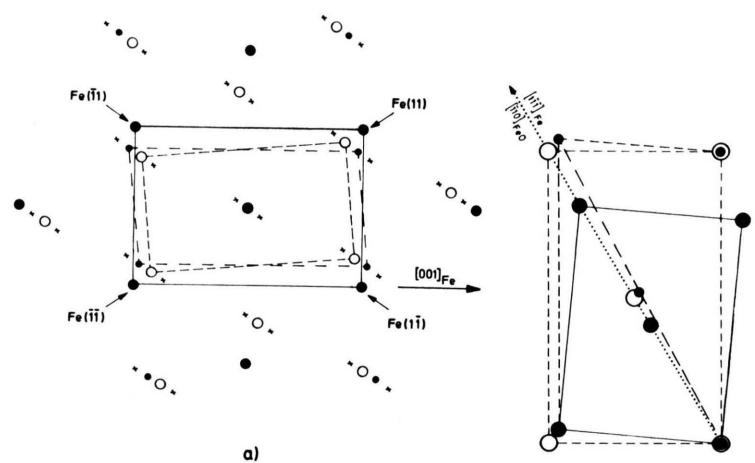


Abb. 15

Abb. 11. a) Schema der Reflexanordnung der Abb. 10 (volle Kreise = Fe-Reflexe, leere Kreise = FeO-Reflexe). b) Geometrische Beziehungen zwischen dem (111)-orientierten FeO-Gitter (leere Kreise) und dem Substratgitter (volle Kreise).

Abb. 13. a) Reflexanordnung der Abb. 12 (● Fe-Reflex, ○ FeO-Reflex, ● FeO_{def}-Reflex, × und × Mehrfachbeugungseffekte zwischen den FeO_{def}- und Fe- und zwischen den FeO- und FeO_{def}-Gittern). b) Geometrische Beziehungen zwischen den Gittern von Fe (●), FeO (○) und FeO_{def} (●).

Abb. 15. a) Reflexanordnung der Abb. 14 (● Fe-Reflex, ○ FeO-Reflex, ● FeO_{def}-Reflex, × und × Mehrfachbeugungseffekte zwischen den FeO- und FeO_{def}-Gittern). b) Geometrische Beziehungen zwischen den Gittern von Fe(●), FeO (○) und FeO_{def} (●).

beugungseffekte deuten lassen. Solche Effekte können dann beobachtet werden, wenn in zwei oder mehr übereinander angeordneten Gittern geringe Differenzen in den Atomabständen bestehen^{13, 15}. Diese Bedingungen sind sowohl bei der Kombination Eisengitter/angepaßtes FeO-Gitter, und zwar in [110]-Fe-Richtung, als auch bei der Kombination FeO-Gitter/angepaßtes FeO-Gitter, hier in [001]-Fe-Richtung, erfüllt. In der Abb. 13 a sind einige Beugungspunkte, die von solchen Mehrfachreflexionen herrühren, eingezeichnet. Die Beugungsbilder enthalten darüber hinaus noch schwache Reflexe, die sich durch aufeinanderfolgende Beugungen an allen drei Gittern deuten lassen.

Das Auftreten von Mehrfachbeugungspunkten in [001]-Richtung ist insofern besonders interessant, da es darauf hinweist, daß die Angleichung der Gitterkonstanten in einer Schicht vorliegen muß, die sich zwischen dem Fe- und dem FeO-Gitter ausgebildet hat. Es kann nicht entschieden werden, wie dick diese Schicht ist. Sie kann eine oder mehrere Atomlagen umfassen. — Ein solcher Effekt, d. h. also eine Angleichung von Gitterkonstanten einer epitaktisch aufgewachsenen Schicht an das Unterlagengitter wird in der Literatur als Pseudomorphismus bezeichnet. Diese Erscheinung beim epitaktischen Wachstum wurde von verschiedenen Autoren vorausgesagt, konnte aber bisher nicht beobachtet werden. (Es sei in diesem Zusammenhang auf eine von PASHLEY¹⁶ gegebene zusammenfassende Darstellung solcher Arbeiten hingewiesen.)

Wird die Temperatur des Kristalls weiter erhöht, dann beginnt sich oberhalb 300 °C die FeO-Schicht umzuordnen. Es bleibt die (111)-Orientierung erhalten, d. h. die (111)-Fläche von FeO liegt weiterhin parallel zur Unterlage, jedoch scheint die vorher einheitliche Schicht in einzelne Bereiche zu zerfallen, die sich um kleine Winkel um eine zur Schicht senkrechte Achse drehen, wobei man Drehungen sowohl im Uhrzeigersinn als auch entgegengesetzt dazu feststellen kann. Kurzzeitiges Heizen bei noch höheren Temperaturen (400 – 600 °C) kann wieder eine einheitlich orientierte Schicht erzeugen, d. h. alle Bereiche können sich wieder zueinander ausrichten, und die Schicht erscheint als Ganzes im Uhrzeigersinn oder entgegengesetzt dazu gedreht. Die Drehwinkel betragen ungefähr 5°.

Auf den Beugungsbildern der Abb. 14 beobachtet man die Reflexe solcher nahezu einheitlich ge-

drehter FeO-Schichten. Daneben treten zahlreiche zusätzliche Interferenzen auf. Abb. 14 a wurde nach kurzzeitigem Heizen bei 450 °C und Abb. 14 b nach 10 Minuten langem Heizen bei 550 °C erhalten. In der folgenden Abbildung (15 a) ist das etwas unübersichtliche Reflexsystem des Bildes 14 a schematisch dargestellt. Die Zeichnung enthält die reziproken Elementarzellen des Eisengitters (große schwarze Kreise) und des um ca. 5° (5,3°) gedrehten FeO-Gitters (große leere Kreise).

Außerdem ist noch eine weitere Grundzelle aufgeführt (kleine schwarze Kreise), deren Reflexe ebenfalls auf den Beugungsbildern zu sehen sind. Die übrigen meist sehr schwachen Interferenzen lassen sich wieder auf Mehrfachbeugungseffekte zurückführen, wobei besonders deutlich die Mehrfachbeugungspunkte auftreten, die anscheinend auf das Zusammenwirken des FeO- und des bisher nicht näher bekannten Gitters zurückgehen. Einige von diesen Interferenzen sind in der Abb. 15 a eingezeichnet.

Die Annahme liegt nahe, daß das dritte Gitter wieder ein deformiertes FeO-Gitter ist, das sich zwischen dem Eisen- und dem FeO-Gitter ausgebildet hat. Die Abb. 15 b zeigt die Orientierung dieses und des FeO-Gitters bezüglich der Unterlage. Die deformierte Gitterzelle kann man sich durch eine Scherung aus der in Abb. 13 b dargestellten FeO_{def} -Zelle hervorgegangen denken, wobei die Seitenlängen der Gittereinheit erhalten geblieben sind. Der Scherungswinkel ist genauso groß wie der Winkel, um den sich die FeO-Schicht gedreht hat. Eine Grundrichtung des deformierten Gitters verläuft parallel zur [001]-Fe-Richtung, die andere liegt parallel zur [110]-Richtung des FeO-Gitters.

Die Abb. 14 b zeigt den Effekt einer Temperung bei 550 °C. Die Orientierungen der Schichten sind erhalten geblieben. Jedoch werden mit zunehmender Heizzeit die Oxidreflexe schwächer, und es erscheint die Struktur, die bereits von der Abb. 8 d her bekannt ist. Es ist anzunehmen, daß bei diesen hohen Temperaturen Sauerstoff in das Innere des Kristalls diffundiert. Die FeO-Bereiche werden dabei zunehmend kleiner und der auf der Oberfläche zurückbleibende Sauerstoff reicht aus, um die bereits bekannte Überstruktur zu erzeugen. Führt man dem System wieder Sauerstoff zu, dann werden die FeO-Reflexe wieder stärker, während die Beugungspunkte der langperiodischen Überstruktur schwächer werden

¹⁵ N. J. TAYLOR, Surface Sci. 4, 161 [1966].

¹⁶ D. W. PASHLEY, Adv. Phys. 5, 173 [1956].

und schließlich ganz verschwinden. Auf den Bildern treten dann deutlich die Mehrfachbeugungseffekte auf, die sich durch ein Zusammenwirken des Fe-, des FeO und des modifizierten FeO-Gitters erklären lassen (Abb. 16 a, $2,1 \cdot 10^{-4}$ Torr·sec O₂ bei 550 °C). Die Abb. 16 b zeigt eine Konstruktion dieses Reflexsystems.

4. Erzeugung einer FeO- und Spinellschicht durch sukzessive Oxidation bei 200 °C

Bei 200 °C Kristalltemperatur erzeugt eine Sauerstoffdosis von $3 \cdot 10^{-5}$ Torr·sec zunächst die in Abb. 8 d dargestellte Überstruktur. Diese Struktur erscheint auch noch, wenn man die Oberfläche nahezu 100 sec lang einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ Torr aussetzt (Abb. 17a). Danach jedoch beginnen sich bald diffuse Reflexe auszubilden, die wieder einer (111)-orientierten FeO-Schicht zugeschrieben werden können. Sie nehmen bei weiterer Oxidation an Intensität zu, während die Überstrukturreflexe und auch die regulären Eiseninterferenzen schwächer werden. Schließlich bleiben nur noch die hexagonal angeordneten Beugungspunkte übrig [Abb. 17 b – d]. Die Expositionzeiten waren 400 sec (b), 600 sec (c) und 1800 sec (d)].

Die bei dieser sukzessiven Sauerstoffzufuhr entstehenden FeO-Reflexe sind stark verbreitert. Außerdem beobachtet man wieder diesen Interferenzen benachbarte Reflexe. Sie sind ebenfalls verbreitert und diffus, und sie gehen teilweise ohne scharfe Grenze in die erstgenannten über. Es ist anzunehmen, daß diese Nachbarreflexe von deformierten FeO-Gittern herrühren, die sich wieder zwischen der Fe- und der FeO-Schicht ausgebildet haben. Die Verbreiterung der Reflexe läßt vermuten, daß die FeO-Schicht aus zahlreichen kleinen Bereichen oder Kristalliten besteht, die nicht alle eine gleiche Orientierung bezüglich der Unterlage besitzen. Die Temperatur von 200 °C reicht offensichtlich nicht aus, um eine exakte Ausrichtung der Bereiche zueinander zu bewirken.

Es liegen neben der Parallelorientierung vorwiegend in entgegengesetzter Uhrzeigerrichtung gedrehte Bereiche vor, wobei wieder Drehwinkel bis zu etwa 5° auftreten können. — Bei dickeren Oxidschichten (Abb. 17 d) sind die von den deformier-

ten FeO-Gittern herrührenden Interferenzen schwächer. Das ist offenbar darauf zurückzuführen, daß die Elektronen infolge ihrer geringen Eindringtiefe an den an der Unterseite der Schicht befindlichen Gitterbereichen nicht mehr so zahlreich gestreut werden, um noch gut sichtbare Interferenzpunkte erzeugen zu können. Aus dem gleichen Grunde lassen sich auf diesen Bildern auch keine Mehrfachbeugungspunkte beobachten. Diese treten wegen der unvollkommenen Orientierung und des starken diffusen Untergrundes auch auf den übrigen Aufnahmen der Abb. 17 nicht deutlich auf.

Die FeO-Struktur bleibt zunächst bei weiterer Sauerstoffzufuhr erhalten. Es wird lediglich der Untergrund etwas heller. Erst eine Oxidation mit sehr großer Sauerstoffmenge und bei Temperaturen zwischen 200 °C und 250 °C ergibt ein neues Beugungsbild (Abb. 18 a, $5 \cdot 10^{-4}$ Torr·Std. O₂), dessen Reflexanordnung mit der einer (111)-orientierten Spinellschicht übereinstimmt. Ihr Beugungsbild bleibt beim Tempern bei Temperaturen bis zu 300 °C unverändert. Höheres Heizen zerstört diese Schicht wieder (Abb. 18 b, nach kurzzeitigem Heizen bei 360 °C). Sie beginnt sich umzuwandeln, und man erhält nach kurzem Heizen bei 550 – 600 °C oder höheren Temperaturen ein Beugungsbild, das mit großer Wahrscheinlichkeit wieder von einer FeO-Schicht herrührt (Abb. 18 c). Eine solche Strukturumwandlung bei vergleichbaren Temperaturen und bei dünnen, in Berührung mit der Eisenoberfläche befindlichen Oxidschichten wurde u. a. bereits von HAASE¹⁷ gefunden. Er beobachtete den Übergang Spinell – FeO bei einer Temperatur von 350 °C. Das ist nahezu der gleiche Wert, bei dem auch hier die Umwandlung einsetzte. Bei kompaktem Oxid sind für die Umwandlung Spinell – FeO höhere Temperaturen erforderlich¹⁴.

Herrn Prof. Dr. K. MOLIÈRE gilt mein Dank für viele Hinweise und anregende Diskussionen, ebenso den Herren Dr. G. LEHMPFUHL und Dr. K. KAMBE für wertvolle Ratschläge. — Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung durch Sachmittel und der Max-Planck-Gesellschaft für die Gewährung eines Stipendiums.

¹⁷ O. HAASE, Z. Naturforsch. 11 a, 46 [1956].