

# Computersimulation von Hämatit

Quantenmechanische Berechnungen des eisenhaltigen Minerals liefern ein besseres Verständnis seiner Oberflächeneigenschaften.

David Scholz

In der Debatte zur Energiewende spielen Lithium-Ionen-Akkus eine wichtige Rolle. Hämatit gilt aufgrund seiner hohen Ladungskapazität als mögliches Anodenmaterial anstelle von Graphit. Seine vorteilhaften Materialeigenschaften, die niedrigen Kosten und die unproblematische Entsorgung machen das Mineral für weitere Anwendungsfelder interessant. Die aktuelle Forschung zielt darauf ab, die Eigenschaften unterschiedlicher Hämatit-Oberflächen besser zu verstehen und damit neue Anwendungen in der Sensorik und in der Katalyse zu ermöglichen.



Foto: Thomas Stirner

Natürlicher Hämatit

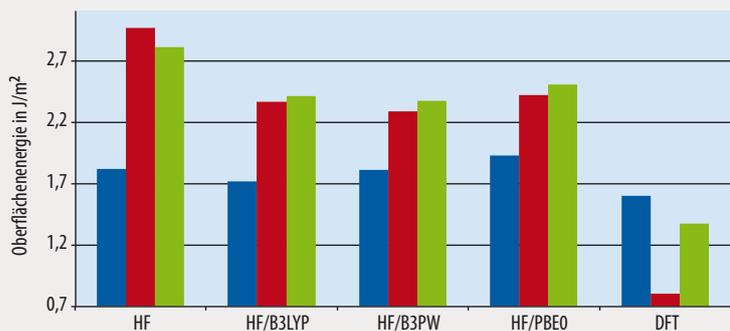
Bereits die Neandertaler verwendeten Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) in einer Mischung mit Ton in Form von rotem Ocker (Rötel) als Pigment. Die tiefrote Färbung gab dem eisenhaltigen Mineral Hämatit – auch Blutstein genannt – seinen Namen. Hämatit kristallisiert in der Korundstruktur, es ist also ebenso wie Korund ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) im trigonalen Kristallsystem aufgebaut, das durch eine hexagonale Elementarzelle beschreibbar ist. Neben Magnetit ist Hämatit das wichtigste Eisenerz. Hämatit ist antiferromagnetisch. Oberhalb der sog. Néel-Temperatur von 960 K wird es paramagnetisch. Darunter weist Hämatit einen schwachen Ferromagnetismus auf, da seine magnetischen Momente leicht verkippt sind. Dieser schwache Ferromagnetismus geht unterhalb der Morin-Temperatur von 260 K verloren. Die hohe spezifische Oberfläche von Hämatit-Nanokristallen sowie die Korrosionsbeständigkeit bieten Vorteile für technologische Anwendungen. Zudem ist Hämatit kostengünstig und nicht giftig.

Vor allem in der Katalyse, der lichtinduzierten Spaltung von Wasser, als chemischer oder magnetischer Sensor

und als Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien kommt Hämatit infrage [1, 2]. In einer aktuellen Arbeit wurden kristalline Hämatit-Oberflächen mit verschiedenen Millerschen Indizes mittels Hartree-Fock-Methode und einer a-posteriori-Berechnung der Korrelationsenergie simuliert. Die Millerschen Indizes geben die Orientierung einer Oberfläche im Kristallgitter an. Für alle Simulationen kam die Software „Crystal 2014“ zum Einsatz [3]. Um die stabilsten Hämatit-Oberflächen zu ermitteln, galt es, deren Energie und Struktur zu berechnen und zu vergleichen.

Die Oberflächenenergie beschreibt die Energie, welche für die Bildung einer neuen Oberfläche, beispielsweise durch Aufbrechen chemischer Bindungen, erforderlich ist. Sie beeinflusst das Kristallwachstum und hängt bei kristallinen Festkörpern von der Orientierung der Oberfläche ab. Messen lässt sich die Oberflächenenergie einer Probe indirekt über die Benetzbarkeit für Flüssigkeiten und aus dem Kontaktwinkel eines aufgetragenen Flüssigkeitstropfens mittels Youngscher Gleichung. Allerdings sind die Oberflächen dieser Proben meist nicht ideal, d. h. sie können Gitterfehler, Kontaminationen durch die umgebende Atmosphäre oder Bereiche unterschiedlicher Oberflächenorientierungen besitzen. Daher leitet sich die Oberflächenenergie einer bestimmten Kristallfacette üblicherweise aus quantenmechanischen Simulationen ab. Dabei wird jeweils aus einer Computersimulation die Gesamtenergie  $E_{\text{slab}}$  einer dünnen Schicht (Slab) im Vakuum mit der Orientierung der betrachteten Kristalloberfläche und  $N$  atomaren Monolagen sowie die Gesamtenergie des Bulk-Materials ermittelt. Die Oberflächenenergie  $\gamma$  (Energie pro Einheitsfläche) folgt anschließend aus

$$\gamma(N) = \frac{1}{2A} (E_{\text{slab}}(N) - N \cdot E_{\text{bulk}}),$$



**Abb. 1** Die mittels Hartree-Fock-Methode (HF) berechnete Oberflächenenergie der (001)-Oberfläche von Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , grün), Chromoxid ( $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , rot) und Korund ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , blau) [5] weicht zum Teil stark von Literaturwerten [6, 7] aus Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen (DFT) ab. HF/B3LYP, HF/B3PW und HF/PBE0 zeigen die Oberflächenenergien, die sich nach einer a-posteriori-Berechnung der Korrelationsenergie mit verschiedenem Hybridfunktional B3LYP, B3PW und PBE0 ergeben [5].

wobei  $A$  die Oberfläche des Slabs und  $E_{\text{bulk}}$  die Energie einer Lage im Bulk-Material ist. Diese Berechnung ist als Standardansatz bekannt. Die oberflächennahen Atome liegen energetisch ungünstiger als diejenigen im Bulk. Die Anzahl an atomaren Monolagen  $N$  wird daher schrittweise erhöht, bis das Innere des Slabs praktisch dem Bulk gleicht und sich die Oberflächenenergie nicht mehr signifikant ändert (Konvergenz). Der Standardansatz verursacht ein linear divergentes Verhalten, da zwei Werte aus unterschiedlichen Simulationen mit minimal unterschiedlichen numerischen Bedingungen verwendet werden.

Alternative Ansätze, die keine separate Simulation des Bulk-Materials erfordern, können Abhilfe schaffen. Der Vergleich verschiedener Ansätze zeigt, dass sie alle die Oberflächenenergien verschiedener Hämatit-Oberflächen in derselben Reihenfolge ergeben [4]. Der Standardansatz zeigt sich aufgrund seiner schnellen Konvergenz als sehr recheneffizient und liefert eine hinreichend genaue erste Abschätzung.

Gängige Verfahren für die quantenmechanische Simulation kristalliner Festkörper sind z. B. die Hartree-Fock-Methode und die Dichtefunktionaltheorie. Die Simulationen in der aktuellen Arbeit basieren auf folgendem Ansatz: Zunächst wird die Hartree-Fock-Methode angewandt, um die Gesamtenergie, Wellenfunktion und Kristallstruktur zu ermitteln. Anschließend dient die so berechnete Elektronendichte dazu, mittels Hybridfunktional einen Korrekturterm für die Gesamtenergie zu erhalten, der die Korrelationsenergie nachträglich ergänzt (a-posteriori-Berechnung).

### Simulation am konkreten Beispiel

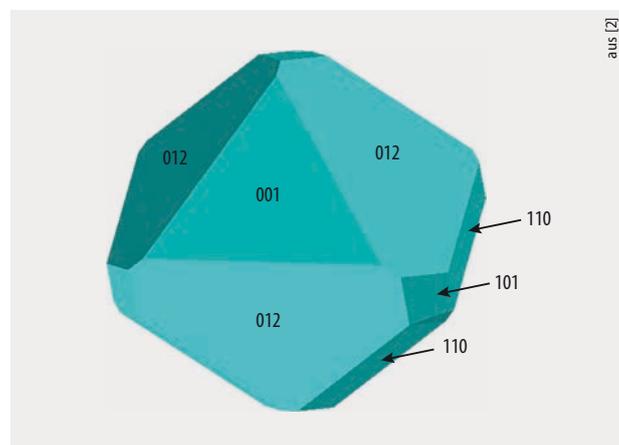
Vor der Untersuchung der Hämatit-Oberflächen simulierten wir zunächst das Bulk-Material. Dabei lieferte die Hartree-Fock-Methode ein magnetisches Moment von  $4,7 \mu_{\text{B}}$  (mit dem Bohrschen Magneton  $\mu_{\text{B}}$ ) für das Eisenatom im Hämatit-Bulk. Dieser Wert stimmt ebenso wie unsere

ermittelten Kristallstrukturparameter sehr gut mit experimentellen Literaturdaten überein. Anschließend widmeten wir uns der (001)-Oberfläche. Senkrecht zur untersuchten Oberfläche wechseln sich Ebenen mit einem Eisenatom und drei Sauerstoffatomen in der Stapelfolge Fe-3O-Fe periodisch ab [5].

Die mittels Hartree-Fock-Methode berechnete Oberflächenenergie für die (001)-Oberfläche ( $2,8 \text{ J/m}^2$ ) weicht signifikant von Literaturwerten aus Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen ab ( $1,4 \text{ J/m}^2$ ) [6]. Solche signifikanten Unterschiede traten auch bei Chromoxid ( $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ) auf, jedoch nicht bei Aluminiumoxid ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Da starke Elektronenkorrelationen für Übergangsmetalloxide (Metalloxide mit  $d$ -Elektronen) wie Hämatit und Chromoxid charakteristisch sind [6] und es sich bei Aluminiumoxid um kein Übergangsmetalloxid handelt, gilt die vernachlässigte Elektronenkorrelation in der Hartree-Fock-Methode als Ursache für diese Diskrepanzen.

Daher haben wir deren Einfluss auf die Oberflächenenergie näher untersucht (Abb. 1) [5]. Bei Aluminiumoxid liegen die berechneten Oberflächenenergien stets innerhalb der Spanne von Literaturwerten aus Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen ( $1,6 - 2,0 \text{ J/m}^2$ ) [7, 8]. Der Einfluss der Elektronenkorrelation scheint also gering zu sein. Bei Hämatit und Chromoxid sind die Korrelationseffekte dagegen nicht vernachlässigbar. Die Oberflächenenergie verringert sich bei beiden Materialien durch die a-posteriori-Berechnung der Korrelationsenergie und nähert sich so Literaturwerten aus Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen an. Nach wie vor fehlen jedoch experimentelle Vergleichswerte. Das Hybridfunktional B3LYP lieferte bereits gute Übereinstimmung mit der experimentellen Untersuchung der Polymorphie von Hämatit bei hohem Druck [9].

Zum Abschluss ermittelten wir die Oberflächenenergien und -relaxationen für die Kristalloberflächen von Hämatit mit den Millerschen Indizes 012, 001, 110, 101, 100, 102 und 116. Oberflächenrelaxationen bedeuten Änderungen der Abstände zwischen atomaren Monolagen, die in der Nähe einer Kristalloberfläche auftreten. Bei der (001)-Oberfläche von Hämatit verringerte sich der äußerste Schichtabstand um 56 % [5]. Dieser Wert stimmt sehr gut mit Literaturwerten aus Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen überein



**Abb. 2** Die Wulff-Gibbs-Konstruktion von Hämatit nach der Relaxation liefert die Gleichgewichtsform des Kristalls.

und liegt innerhalb des Schwankungsbereichs von experimentell ermittelten Werten. Messtechnisch lassen sich Oberflächenrelaxationen beispielsweise aus Beugungsexperimenten mit Elektronen bzw. Röntgenstrahlung ermitteln.

Die berechneten Oberflächenenergien zeigen, dass die (001)- und (012)-Oberflächen die stabilsten Kristallfacetten von Hämatit sind. Diese Oberflächenorientierungen treten auch als dominierende Wachstumsfacetten bei natürlichen Hämatit-Funden auf. Anhand der berechneten Oberflächenenergien haben wir eine Wulff-Gibbs-Konstruktion durchgeführt (Abb. 2). Dabei wird eine eingeschlossene Form aus verschiedenen Oberflächenorientierungen so konstruiert, dass die Überschussenergie der gesamten einhüllenden Oberfläche des Kristalls minimal ist und somit die Gleichgewichtsform eines Hämatit-Kristalls bestimmt. Die (001)-, (012)- und (110)-Oberflächen bedecken den größten Anteil der Gesamtoberfläche.

Insgesamt gelang es in der aktuellen Arbeit zu zeigen, dass sich die Hartree-Fock-Methode mit a-posteriori-Berechnungen der Korrelationsenergie eignet, um Metalloxide mit starker Elektronenkorrelation wie Hämatit effizient zu simulieren [2, 5]. Als nächstes gilt es, die Adsorption von Atomen oder Molekülen an den stabilsten Hämatit-Oberflächen sowie die Einlagerung von Lithium-Ionen in Hämatit zu simulieren, um potenzielle Anwendungen in der Katalyse, Sensorik und für Lithium-Ionen-Akkus zu untersuchen.

#### Literatur

- [1] R. M. Cornell und U. Schwertmann, *The Iron Oxides*, Wiley, Weinheim (2003)
- [2] T. Stirner, D. Scholz und J. Sun, *Surf. Sci.* **671**, 11 (2018)
- [3] *Crystal 2014*, [www.crystal.unito.it/index.php](http://www.crystal.unito.it/index.php)
- [4] T. Stirner, D. Scholz und J. Sun, *J. Phys.: Condens. Matter* **32**, 185002 (2020)
- [5] T. Stirner, D. Scholz und J. Sun, *Comput. Mater. Sci.* **137**, 340 (2017)
- [6] A. Rohrbach, J. Hafner und G. Kresse, *Phys. Rev. B* **70**, 125426 (2004)
- [7] C. Ruberto, Y. Yourdshahyan und B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **67**, 195412 (2003)
- [8] I. G. Batirev et al., *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1510 (1999)
- [9] N. C. Wilson und S. P. Russo, *Phys. Rev. B* **79**, 094113 (2009)

#### Der Autor



**David Scholz** absolvierte an der Technischen Hochschule Deggendorf den Bachelorstudiengang Physikalische Technik und den Masterstudiengang Elektro- und Informationstechnik. Die Ergebnisse dieses Artikels entstanden im Rahmen der Bachelorarbeit mit nachfolgender Tätigkeit als studentische Hilfskraft an der TH Deggendorf. Aktuell arbeitet David Scholz am Technologie Campus Teisnach Sensorik als wissenschaftlicher Mitarbeiter. In seiner Freizeit ist er ein leidenschaftlicher Gitarrist, sportbegeistert und geht gerne wandern.

**David Scholz, M.Sc.**, Technische Hochschule Deggendorf, Technologie Campus Teisnach Sensorik, Technologiecampus 3, 94244 Teisnach

Deutsche Physikalische Gesellschaft  DPG

Physik im Kopf?



DPG  
Schüler-  
tagung



Jetzt anmelden!

München: 12.09.2020

Heidelberg: 07.11.2020

Göttingen: 21.11.2020

[schulertagung.dpg-physik.de](http://schulertagung.dpg-physik.de)