

Robert Beikler

## **Untersuchung der Oberflächensegregation geordneter Legierungen mittels Ionenstreuung am Beispiel CuAu(100)**

Investigation of the Surface Segregation  
of Ordered Alloys using Ion Scattering  
exemplified with CuAu(100)

**MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK**  
Boltzmannstraße 2, D-85748 Garching bei München

**Untersuchung der Oberflächensegregation geordneter  
Legierungen mittels Ionenstreuung am Beispiel CuAu(100)**

Investigation of the Surface Segregation of Ordered Alloys using Ion  
Scattering exemplified with CuAu(100)

**Robert Beikler**

Dieser IPP-Bericht ist als Manuskript des Autors gedruckt. Die Arbeit entstand im Rahmen der Zusammenarbeit zwischen dem IPP und EURATOM auf dem Gebiet der Plasmaphysik. Alle Rechte vorbehalten.

This IPP-Report has been printed as author's manuscript elaborated under the collaboration between the IPP and EURATOM on the field of plasma physics. All rights reserved.

Juni 2001

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Oberflächensegregation bei Legierungen mittels niederenergetischer Ionenstreuung (Low Energy Ion Scattering, LEIS) am Beispiel von CuAu untersucht. Während der Arbeit wurden Methoden weiterentwickelt und insbesondere bei der Computersimulation neu entwickelt. Die Vorgehensweisen sind nicht auf das hier untersuchte System beschränkt, sondern können mit leichten Modifikationen auf andere übertragen werden. Ziel der Arbeit war es, die Au-Konzentration der ersten und zweiten Atomlage der (100)-Oberfläche der binären Legierung CuAu in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen.  $\text{Cu}_{1-x}\text{Au}_x$  ist ein in Bezug auf die Volumenverhältnisse bestens untersuchtes klassisches System mit einem Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang erster Ordnung. Zwei der drei wichtigsten stöchiometrischen Kompositionen, nämlich  $\text{CuAu}_3$  und insbesondere  $\text{Cu}_3\text{Au}$  sind auch hinsichtlich ihres Verhaltens an der Oberfläche eingehend untersucht. Für CuAu findet man wenig Information.

Es zeigt sich, daß die Analyse der zweiten Atomlage von besonderem Interesse ist. Hier unterscheiden sich (mit Ausnahme von idealen Lösungen) monotone und oszillatorische Kompositionsprofile, was Rückschlüsse auf die Art der Nachbarwechselwirkungen zuläßt (Legierungen mit Entmischungstendenz und ordnende Legierungen respektive). Die Auswertung der Ionenstreuintensitäten aus der zweiten Lage ist jedoch durch Fokussierungs- und Neutralisationseffekte kompliziert und konnte bisher nur modellartig über Parameterbestimmung behandelt werden. In dieser Arbeit wurde die quantitative Auswertung der Intensitätsverteilungen aus LEIS-Experimenten erstmals nur mit Hilfe von Computersimulationen durchgeführt. Damit wurde die Au-Konzentration der zweiten Atomlage bestimmt. Die notwendigen Eichungen der Streupotentiale und der thermischen Vibrationsamplituden der Oberfläche wurden an Eichproben der reinen Komponenten, Cu(100) und Au(110)( $1 \times 2$ ), durchgeführt. Die kritische Größe für die Potentiale ist die Abschirmlänge. Sie wurde für 1.5 keV  $\text{Na}^+$ -Streuung für Cu zu 77% und für Au zu 95% des Firsov'schen Wertes bestimmt. Diese Ergebnisse wurden durch Ausnut-

zung der Vielfachstreuung gewonnen und nicht, wie sonst üblich, mit Hilfe von sehr aufwendig zu simulierenden Polar-scans welche nur zu Kontrolle verwendet wurden. Die Variation der Vibrationsamplituden zeigte, daß sich für die Anpassung an LEIS-Resultate Übereinstimmung mit theoretischen Literaturwerten ergibt. Gleichzeitig zeigte sich, daß zur Anpassung bestimmter experimentellen Intensitäten eine Gitterrelaxation senkrecht zur Oberfläche von etwa 7% einbezogen werden muß, was mit den Literaturwerten hinsichtlich der tetragonalen Einheitszelle von geordnetem CuAu in Einklang steht. Mit dem so gewonnenen Datensatz und der direkt aus der He<sup>+</sup>-Streuung bestimmten Au-Konzentration der ersten Atomlage konnte durch Vergleich von Simulationsrechnungen mit Realraumkartierungen der gemessenen Intensitäten erstmals die Komposition der ersten und zweiten Atomlage von CuAu(100) bestimmt werden. Es zeigt sich Au-Segregation in Verbindung mit leicht gestörter idealer Volumenterminierung. Oberhalb der Übergangstemperatur des Phasenübergangs im Volumen fällt die Au-Konzentration von ursprünglich 95% in der ersten Lage auf 75% bei 750°C ab, gleichzeitig steigt sie in der zweiten Lage von 5% auf etwa 30% an. Eine rein statistische Gleichverteilung wird offenbar bis nahe an den Schmelzpunkt nicht erreicht. Für die Segregationsenergie wurde ein Wert von -0.3 eV ermittelt. Die Ergebnisse werden mit Simulationsrechnungen von Tersoff verglichen und zeigen sehr gute Übereinstimmung, was möglicherweise mit der guten Beschreibbarkeit der Segregation von CuAu mit Paarwechselwirkungspotentialen zusammenhängt. Ferner wurden die Computersimulationsmethoden verbessert: Der 3D-Code MARLOWE wurde hinsichtlich Simulationsleistung gesteigert: längere Variablen und Erweiterung zur Berücksichtigung unterschiedlicher Vibrationsamplituden für vertikale und parallele Auslenkungen. Es wurde eine neue Routine zur Analyse von Trajektorien entwickelt. Dabei zeigt sich, daß die hier vorangetriebene Trajektorienaufgelöste Analyse von LEIS-Spektren nützlich ist für: Die Interpretation von Spektren mit einem substantiellen Anteil an Vielfachstreubeiträgen, den Gebrauch von Neutralisationsmodellen in Streusimulationen, die Bestimmung von spezifischen Neutralisationsparametern und die Identifikation von Strukturrelevanten Streuprozessen (z.B. bei rekonstruierten Oberflächen und geordneten Legierungen).

\*Diese Arbeit ist identisch mit einer Dissertation gleichen Titels, die im Juni 2001 bei der Ludwig-Maximilians-Universität München eingereicht wurde.

June 2001

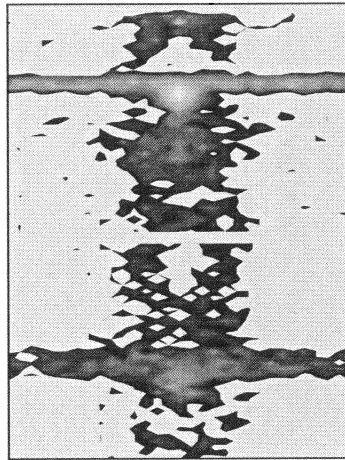
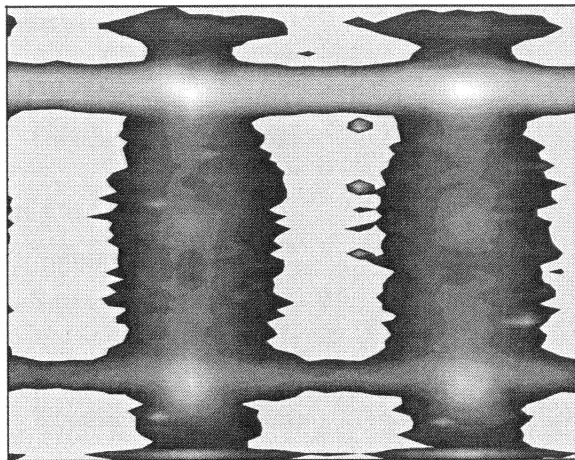
## Abstract

Low Energy Ion Scattering (LEIS) was used to investigate the phenomenon of surface segregation of alloys taking CuAu as a specific example. During these investigations the applied methods were improved and particular parts of the computer simulation newly developed. The procedures are not restricted to the system under consideration in this thesis, but are - after slight modifications - portable to others. The objective of this work was to determine the Au concentration of the first and second atomic layers of the (100)-surface of the binary alloy CuAu as a function of temperature. Regarding the bulk properties  $\text{Cu}_{1-x}\text{Au}_x$  is a well investigated classical system exhibiting a chemical order-disorder phase transition of first order. Two of the three most important stoichiometrical compositions, namely  $\text{CuAu}_3$  and more so  $\text{Cu}_3\text{Au}$  are have already been studied with respect to their surface properties. For CuAu only few information can be found in the literature.

It turns out that the analysis of the second layer is of particular interest in this context. It discerns between monotonic and oscillatory composition profiles (with except for the case of ideal solutions) and thus allow conclusions concerning the kind of neighbour interactions (segregating alloys and ordering alloys, respectively). However, the evaluation of the ion scattering intensities originating from the second atomic layer is complicated due to focusing and neutralization effects and the treatment up to now was achieved by applying model concepts depending on the used parameters. Here for the first time the quantitative evaluation of intensity distributions from LEIS experiments was performed solely with the aid of computer simulations. Thus the Au concentration of the second layer has been determined. The necessary calibrations of the scattering potentials and the thermal vibrational amplitudes at the surface were obtained by using samples of the pure elemental components Cu(100) and Au(110)( $1 \times 2$ ). The characteristic term of the interaction potential is the screening length. For 1.5 keV  $\text{Na}^+$ -scattering and Cu (Au) a value of 77% (95%) of the value calculated ac-

ording to Firsov was determined. The results were obtained by making use of the multiple scattering intensities in contrast to the common procedure based on polar scans which are very elaborate in terms of simulation. Those were only applied for checking-purposes. The variation of the vibrational amplitudes showed agreement with LEIS data if theoretical literature values are underlied for fitting. At the same time the fitting of special experimental intensities implies an inward lattice relaxation vertical to the surface of approximately 7%. This corresponds with literature data regarding the tetragonal distorted unit cell of ordered CuAu. Applying the extracted parameter set in combination with the results regarding the first layer Au concentration gained from He<sup>+</sup>-scattering model calculations were performed. By comparison with real space mappings of the measured intensities for the first time the first and second atomic layer compositions of CuAu(100) were determined. Au segregation accompanied by slightly distorted bulk termination was found. Beyond the transition temperature of the bulk the Au concentration decreases from a primary value of 95% in the first layer to 75% at 750 °C and rises in the second layer from 5% to approximately 30%. The statistical equally distributed state is obviously not reached even close to the melting point. For the segregation energy a value of -0.3 eV was determined. The results are compared with calculations by Tersoff and exhibit very good agreement. This can be ascribed to the fact that segregation phenomena in the case of CuAu can be well treated by pair interaction potentials. Additionally the simulation methods were upgraded: The 3D-code MARLOWE was improved with respect to simulation performance: enlarged variables and extensions for the implication of different vertical and parallel components of vibrational amplitudes were included. A new routine for trajectory analysis was developed. It appears that the trajectory analysis promoted in this work is useful for: the interpretation of spectra containing substantial multiple scattering contributions, the utilization of neutralization models in the scattering simulations, the determination of specific neutralization parameters and the identification of structure relevant scattering processes, e.g. for reconstructed surfaces and ordered alloys.

\*This report is identical with a thesis under the same title which was submitted to the Ludwig-Maximilians-Universität München in June 2001.



*Sein unsichtbares Wesen, das ist seine ewige Kraft und Gottheit, wird seit Erschaffung der Welt an den Werken durch Nachdenken wahrgenommen.*

Röm. 1, 20, Ps. 133

Auf der vorhergehenden Seite sind Intensitätsverteilungen in Falschfarbendarstellung der  $Na^+$ -Streuung an CuAu(100) abgebildet. Links: Messung, rechts: Simulation eines kleineren Bereiches.



# Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	xi
Tabellenverzeichnis	xv
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Oberflächensegregation</b>	<b>3</b>
2.1 Gleichgewichtstheorien . . . . .	4
<b>3 Zum CuAu-System</b>	<b>9</b>
3.1 Volumenverhältnisse . . . . .	9
3.2 Segregation bei CuAu . . . . .	11
<b>4 Zur niederenergetischen Ionenstreuung</b>	<b>17</b>
4.1 Klassische Streutheorie . . . . .	18
4.1.1 Kinematik . . . . .	18
4.1.2 Wechselwirkungspotentiale . . . . .	23
4.1.3 Trajektorien . . . . .	25
4.1.4 Wirkungsquerschnitte . . . . .	27
4.1.5 Vielfachstreuung . . . . .	29
4.1.6 Oberflächen-Gitterführung (Oberflächen-Channeling) . . . . .	31
4.1.7 Neutralisation . . . . .	32
4.1.8 Thermische Vibrationen . . . . .	35
4.2 Streugeometrien . . . . .	38
4.2.1 Energieaufgelöste Intensitätsverteilung . . . . .	38
4.2.2 Polare Intensitätsverteilung, ICISS . . . . .	39
4.2.3 Azimutale Intensitätsverteilung . . . . .	40
4.3 Computersimulationen . . . . .	42

4.3.1	Zum Code . . . . .	43
4.3.2	Analyse der Trajektorien­daten . . . . .	44
<b>5</b>	<b>Vorgehen bezüglich Experiment und Rechnung</b>	<b>50</b>
<b>6</b>	<b>Zum Experiment</b>	<b>56</b>
6.1	Komponenten im UHV-Bereich . . . . .	56
6.1.1	Rezipient . . . . .	56
6.1.2	Ionenquelle . . . . .	58
6.1.3	Targetmanipulation und Justierung . . . . .	60
6.1.4	Analyse der rückgestreuten Primärteilchen . . . . .	63
6.2	Datenerfassung und Experimentsteuerung . . . . .	65
6.2.1	Hardware-Komponenten . . . . .	65
6.2.2	Software-Komponenten . . . . .	66
<b>7</b>	<b>Probenpräparation</b>	<b>67</b>
7.1	Au(110) . . . . .	67
7.2	Cu(100) . . . . .	67
7.3	CuAu(100) . . . . .	67
7.4	Temperatureichung . . . . .	68
<b>8</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>70</b>
8.1	Eichproben . . . . .	71
8.1.1	Cu(100) . . . . .	71
8.1.2	Au(110)(1 × 2) . . . . .	75
8.1.3	Neutralisation . . . . .	79
8.1.4	Folgerungen . . . . .	80
8.2	Ergebnisse für CuAu(100): Messungen und Simulationen . . . . .	81
8.2.1	Qualitativer Überblick . . . . .	81
8.2.2	1. Lage $He^+$ -Streuung . . . . .	90
8.2.3	2. Lage $Na^+$ -Streuung . . . . .	91
8.2.4	Abschätzung der Segregationsenergie . . . . .	97
<b>9</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>99</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>105</b>

# Abbildungsverzeichnis

3.1	Phasendiagramm des CuAu-Systems. . . . .	9
3.2	Ideale Volumenordnungen wichtiger Stöchiometrien im CuAu-System. . . . .	10
3.3	Temperaturabhängigkeit der Au-Konzentration bei $Cu_3Au(100)$ von Buck. . . . .	12
3.4	Ergebnisse der Rechnungen zur temperaturabhängigen Lagenkonzentration für CuAu(100) von Tersoff. . . . .	14
4.1	Wichtige Größen in der Ionenstreuung . . . . .	18
4.2	Streugeometrie im Labor -und Schwerpunktsystem . . . . .	19
4.3	Energiespektrum der Streuung von 2 keV $He^+$ von CuAu . . . . .	20
4.4	Kinematischer Faktor für verschiedene Projektionsarten und Streuwinkel . . . . .	21
4.5	Schattenkegel bei $Na^+ \rightarrow Cu$ . . . . .	26
4.6	Gerechnete Trajektorienmodulationen in zwei Dimensionen. . . . .	29
4.7	$Ne^+$ -und $He^+$ -Streuung von polykristallinem Cu und Ni . . . . .	30
4.8	Die Hauptkanäle für den Ladungsaustausch. . . . .	33
4.9	$Na^+$ -Streuung von einer CuAu-Oberfläche bei $\theta = 90^\circ$ . . . . .	38
4.10	Verlauf typischer Trajektorien und Schattenkegelbildung bei einer CuAu(100)-Oberfläche . . . . .	39
4.11	Einfallswinkelspektrum einer Cu(100)-Oberfläche bei $\theta = 145^\circ$ und $Na^+$ -Projektilen. . . . .	40
4.12	Azimutpektrum einer Au(110)-Oberfläche bei $\theta = 45^\circ$ und $Na^+$ -Projektilen. . . . .	41
4.13	Experimentelle und gerechnete Daten zur Illustration von Neutralisations- und Fokussierungseffekten. . . . .	46
4.14	Experimentelle und gerechnete Daten der $Ne^+$ -Streuung an polykristallinem Cu zur Illustration von Neutralisationseffekten. . . . .	47
4.15	500 eV He Streuung von einem aus etwa 0.5 Monolagen Rh auf $TiO_2$ bestehenden Modellkatalysator. . . . .	48

5.1	Fcc-Struktur aus der Perspektive eines unter $45^\circ$ einfallenden Teilchens . . .	50
5.2	Gerechnete Spektren des Grenzfalles a). . . . .	52
5.3	Gerechnete Spektren des Grenzfalles b). . . . .	53
5.4	Gerechnete Spektren des Grenzfalles c). . . . .	54
6.1	Schema des UHV-Systems . . . . .	57
6.2	UHV-Teil des neuen Manipulators. . . . .	61
6.3	Der Probenhalter . . . . .	62
7.1	Typische LEED-Aufnahme der Cu(100)-Oberfläche nach der Präparation. . .	68
7.2	Typische LEED-Aufnahme der CuAu(100)-Oberfläche nach der Präparation. .	69
7.3	Temperatureichung . . . . .	69
8.1	Gemessenes und gerechnetes Cu(100)-Azimutpektrum. . . . .	70
8.2	Energiespektren zu den Azimuten in [001]-und [0 – 11]-Richtung, Experiment und Rechnung mit $a_{Firssov}$ . . . . .	71
8.3	Spektren für einige Werte der Vertikalkomponente der Oberflächenvibrationsamplituden. . . . .	72
8.4	Ergebnis der vorgenommenen Anpassung für $a$ und $\Theta_{D\perp}$ . . . . .	73
8.5	Gemessenes Einfallswinkelspektrum gegenüber dem mit neuer Abschirmlänge und $\Theta_{D\perp}$ berechneten. . . . .	74
8.6	ICISS-Spektren in den beiden relevanten Richtungen [001]-und [0 – 11]. . .	75
8.7	Geometrie der $(1 \times 2)$ -rekonstruierten Au(110)-Oberfläche. . . . .	76
8.8	Azimutpektrum bei $\psi = 5^\circ$ und $\theta = 40^\circ$ der $(1 \times 2)$ -rekonstruierten Au(110)-Oberfläche. . . . .	76
8.9	Temperaturabhängige azimutale Intensitätsverteilungen der Au(110)-Oberfläche. . . . .	77
8.10	Struktureller Phasenübergang $(1 \times 2) \rightarrow (1 \times 1)$ bei Au(110). . . . .	78
8.11	ICISS-Spektrum der $(1 \times 2)$ -rekonstruierten Au(110)-Oberfläche, gerechnet mit reduzierter Abschirmlänge. . . . .	79
8.12	Gemessene und gerechnete Au- und Cu-Spektren für die Streuung von 1,5 keV $Na^+$ an polykristallinen Au- und Cu-Proben . . . . .	80
8.13	Spektren der Grenzfälle. . . . .	82
8.14	Gemessene azimutale Intensitätsverteilungen an CuAu(100) bei $T = 489^\circ C$ . .	83
8.15	Gemessene azimutale Intensitätsverteilungen an CuAu(100) bei $T = 535^\circ C$ . .	84
8.16	Gemessene azimutale Intensitätsverteilungen an CuAu(100) bei $T = 585^\circ C$ . .	85

8.17 $Na^+$ -Energiespektren bei variiertem Temperatur zu den Azimuten in [001]- und [0 – 11]-Richtung. . . . .	86
8.18 $He^+$ -Energiespektren bei variiertem Temperatur in [001]-Richtung. . . . .	87
8.19 $Na^+$ -Azimutspektren bei variiertem Temperatur bei den Energien 690 eV (Cu) und 1155 eV (Au). . . . .	88
8.20 Ergebnisse der Au-Konzentration aus der Streuung von 1.5 keV $He^+$ -Ionen an CuAu(100) in Abhängigkeit der Temperatur . . . . .	91
8.21 Azimutverteilungen für verschiedene Au-Konzentrationen der 2. Lage bei 445°C . . . . .	92
8.22 Azimutverteilungen für verschiedene Au-Konzentrationen der 2. Lage bei 575°C . . . . .	93
8.23 Azimutverteilungen für verschiedene Au-Konzentrationen der 2. Lage bei 756°C . . . . .	94
8.24 Azimutverteilungen für verschiedene Au-Konzentrationen der 2. Lage bei 200°C . . . . .	95
8.25 Vergleich der experimentellen und gerechneten Energiespektren bei 450°C .	96
8.26 Ergebnisse für LT, MT und HT . . . . .	97
8.27 Abschätzung der Segregationsenergie von Au bei CuAu(100) . . . . .	98
9.1 Ergebnisse der Au-Konzentration der 1. Lage bei CuAu(100) aus der Streu- ung von 1.5 keV $He^+$ -Ionen im Vergleich mit Werten von Tersoff. . . . .	100
9.2 Ergebnisse der Au-2.Lage-Konzentration aus der Streuung von 1.5 keV $Na^+$ -Ionen und Vergleich mit Werten von Tersoff. . . . .	102
9.3 Gesamtüberblick der Ergebnisse der Au-Konzentration ersten und zweiten Atomlage der CuAu(100)-Oberfläche und Vergleich mit Werten von Tersoff.	103

# Tabellenverzeichnis

4.1	Oberflächen-Debye-Temperaturen . . . . .	37
6.1	Durchschnittliche Leistungsdaten der Ionenquelle . . . . .	64

# 1 Einleitung

Oberflächen und Grenzflächen von Legierungssystemen mit metallischen Komponenten sind sowohl in der Festkörperphysik als auch in der Metallurgie von grundsätzlichem und technischem Interesse. Etwa bei katalytischen Reaktionen an Metalloberflächen kann, in Folge der ausschließlich auf die äußerste Atomlage eingeschränkten Reaktionszone, die chemische Zusammensetzung an der Oberfläche bestimmend für die Wirkung des Katalysators (Aktivität und Selektivität) sein. Bezogen auf die Anordnung der Atome wird dies als Ensemble-Effekt klassifiziert und hinsichtlich elektronischer Wechselwirkungen als Liganden-Effekt [1]. Beispielsweise wurde gezeigt und erklärt wie selbst geringe Zusätze von Au das Vergiften von Ni-Katalysatoren zu verhindern vermögen [2]. In einem anderen Fall wird die katalytische Wirkung von Pd bei der Azetyltrimerisierung durch Au erhöht, während Au allein diese Reaktion nicht katalysiert [3].

Geordnete Legierungen vermitteln einen Zugang für die Untersuchung fundamentaler physikalischer Prozesse, wie Phasenübergänge und kritische Phänomene [4]. Das binäre Legierungssystem CuAu ist ein vielfach untersuchtes System, da es den klassischen Fall einer beliebig mischbaren Legierung repräsentiert. Es existieren drei geordnete Phasen,  $Cu_3Au$ ,  $CuAu$  und  $CuAu_3$ , die bei einer Übergangstemperatur  $T_0$  einen Phasenübergang erster Ordnung von der chemisch geordneten Struktur in die ungeordnete mit statistischer Gleichverteilung aufweisen. Der Effekt der Oberflächensegregation konkurriert dabei mit der entropischen Gleichverteilung in der Hochtemperaturphase insofern, als ein für die jeweiligen mikroskopischen Verhältnisse charakteristisches Ordnungsschema im Bereich der Oberflächen auch bei Temperaturen über  $T_0$  hinaus aufrechterhalten bleibt. Insbesondere wurde das System mit der Stöchiometrie  $Cu_3Au$  mit Ortsraummethoden [6] und Beugungsmethoden [7] eingehend untersucht. Ferner wurde Oberflächenordnung auch bei anderen Legierungen, z. B. für  $Fe_3Al(110)$  bis  $16^\circ\text{C}$  über  $T_0$  gefunden [8, 9]. Weit weniger Untersuchungen existieren für die symmetrische Komposition  $CuAu_3$  [10], da möglicherweise in Folge der relativ niedrigen Übergangstemperatur von etwa  $200^\circ\text{C}$  eine Equilibrierung in die geordnete Phase kinetisch gehemmt ist. Aus Ionenstrommessungen

konnten oberhalb von  $T_0$  jedoch Aussagen zum Desegregationsverhalten gemacht und die Segregationsenthalpie gestimmt werden [10]. Es zeigt sich, dass bzgl. der Größe des Effekts sowie der Segregationskinetik die Analyse der zweiten Atomlage von besonderem Interesse ist. Ferner unterscheiden sich an dieser Stelle (mit Ausnahme von idealen Lösungen) monotone und oszillatorische Kompositionsprofile, was Rückschlüsse auf die Art der Nachbarwechselwirkungen zuläßt (Legierungen mit Entmischungstendenz und ordnende Legierungen respektive). Die Auswertung der Ionenstreuintensitäten aus der zweiten Lage ist jedoch durch Fokussierungs- und Neutralisationseffekte kompliziert [11] und konnte bisher nur modellartig über Parameterbestimmung behandelt werden. Für die Oberflächen von CuAu findet man in der Literatur nur wenige Arbeiten. Tersoff [12] bestimmte im Rahmen von Monte Carlo Rechnungen mit vereinfachten empirischen Potentialen, deren Parameter über die Reproduktion wichtiger Volumeneigenschaften, wie Gitterkonstante, Elastizitätsmodul und Mischungsenthalpie, bestimmt wurden, die Temperaturabhängigkeit der obersten Atomlagen von CuAu(100). Eine experimentelle Bestätigung dieser Ergebnisse steht bisher noch aus. Es existieren noch unveröffentlichte Untersuchungen dieser Oberfläche mit oberflächensensitiver Röntgenbeugung [13]. Die Informationstiefe solcher Messungen ist durch die Eindringtiefe der evaneszenten Welle gegeben und beträgt etwa 50 bis 100 Å.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der Oberflächensegregation bei geordneten Legierungen am Beispiel der CuAu(100)-Oberfläche. Dazu soll die Zusammensetzung der obersten Atomlagen (selektiv erste und zweite Lage) als Funktion der Temperatur im Hinblick auf das Wechselspiel zwischen Volumenphasenübergang und Oberflächensegregation bestimmt werden. Dafür eignet sich in besonderem Maß die massensensitive und lagensensitive Ortsraummethode der niederenergetischen Ionenstreuung (Low Energy Ion Scattering, LEIS) [14, 15]. Die Interpretation und Auswertung der experimentellen Ergebnisse sollen mit Hilfe von numerischen Simulationen mittels des dreidimensionalen Rechnercodes MARLOWE [16] erfolgen, wobei die dafür nötigen Erweiterungen und Ergänzungen hinsichtlich der Trajektorienanalyse, Bestimmung der Wechselwirkungspotentiale, thermischen Vibrationsamplituden an der Oberfläche und Neutralisationswahrscheinlichkeiten vorzunehmen sind.



## 2 Oberflächensegregation

Durch Erzeugung einer Oberfläche in Form eines mathematischen Schnittes, der die Bindungen der betreffenden Nachbaratome eines Festkörpers trennt, erhöht sich die freie Energie wegen der verringerten Koordinationszahlen, bzw. aufgebrochenen Bindungen. Häufig bleibt es nicht bei den "abgeschnittenen" Volumenverhältnissen, sondern das System minimiert seine Energie durch strukturelle Änderungen, den Rekonstruktionen oder Relaxationen. Im Falle von Legierungen besteht zusätzlich die Möglichkeit der Energie-minimierung durch Änderung der Zusammensetzung an der Oberfläche gegenüber dem Volumen. Dieser Effekt heißt Segregation. Zum Beispiel für eine binäre Legierung aus den Komponenten A und B:

$$\frac{X_A^{Of}}{X_B^{Of}} \neq \frac{X_A^{Vol}}{X_B^{Vol}} \quad (2.1)$$

- $X_A^{Of}$  : Konzentration der Komponente A an der Oberfläche
- $X_B^{Of}$  : Konzentration der Komponente B an der Oberfläche
- $X_A^{Vol}$  : Konzentration der Komponente A im Volumen
- $X_B^{Vol}$  : Konzentration der Komponente B im Volumen

Ein derartiges Verhalten kommt auch bei anderen Störungen der quasi unendlich ausgedehnten Volumensymmetrie, wie Grenzflächen, Korngrenzen, etc. vor. Bislang existieren vielfache Anstrengungen einer theoretischen Beschreibung dieses komplexen Gebietes [17, 18, 20], obwohl es soweit keine geschlossene Theorie für alle Facetten der Segregation gibt [5]. Eine der Schwierigkeiten besteht in der Berücksichtigung verschiedener, mit der Segregation konkurrierender oder sie fördernder Mechanismen: Ordnende Legierungen, Legierungen mit Tendenz zur Entmischung, stark verspannte Gitter, Gitter mit verschwindender Verspannung, Einfluß von magnetischen Komponenten. Dies führt insgesamt zu einer Fülle verschiedener Phänomene [7, 5].

## 2.1 Gleichgewichtstheorien

Gleichgewichtszustände sind durch ein absolutes Minimum in der freien Energie gekennzeichnet, sie sind also unabhängig von der Vorgeschichte oder dem Weg dorthin. Segregation ist neben Rekonstruktion und Relaxation bei mehrkomponentigen Systemen ein weiterer Effekt zu Minimierung der Gesamtenergie aufgrund der, im Vergleich zum Volumen, veränderten Potentiale an Oberflächen (und Grenzflächen). Es bestehen daher Korrelationen zu den anderen Oberflächeneffekten.

Bei einigen semiempirischen mikroskopischen Modellen wird die freie Energie nach Abschätzung der relevanten Parameter aus den reinen Komponenten durch Summieren aller Beiträge der elementaren elektronischen Wechselwirkungen bestimmt. In [21] konnte unter Verwendung einer tight-binding-Hamiltonfunktion für 90 Prozent der betrachteten Fälle die segregierende Komponente richtig vorhergesagt werden. Ein weiterer Ansatz auf Basis der Dichtefunktionaltheorie von Kohn et al. [22] ist die Berechnung der Gesamtenergie nach der "embedded atom"-Methode von Daw und Baskes [23, 23]. Grundidee: Jedes Atom des zu untersuchenden Systems wird als "eingebettet" in die sog. Wirtselektronendichte, gebildet aus den restlichen Atomen des Systems aus den Komponenten A und B, betrachtet.

$$E_{Ges} = F_{Z,R}[\rho_h(r)] \quad (2.2)$$

$Z$  : Kernladungszahlen

$R$  : Atomorte

$\rho_h(r)$  : Wirtselektronendichte am Ort  $r$

Die Energie einer "Verunreinigung" ist durch die Elektronendichte des Wirts vor dem Hinzufügen der "Verunreinigung" bestimmt. Das existierende, aber nicht bekannte Funktional 2.2 wird approximiert durch:

$$E_{Ges} = \sum_i F_i(\rho_{h,i}(R_i)) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \Phi_{ij}(R_{ij}) \quad (2.3)$$

mit:

$F_i$  : Einbettungsfunktion für das Atom  $i$

$\rho_{h,i}$  : Wirtselektronendichte ohne Atom  $i$

$R_i$  : Ort des  $i$ -ten Atoms

$\Phi_{ij}$  : Kurzreichweitiges elektrostatisches Paarpotential

$R_{ij}$  : Abstand der Atome i und j

Nun erfolgt eine Parametrisierung der Funktionen  $F_i$  und  $Z(R)$  derart, daß bekannte Grundzustandseigenschaften wie Sublimationsenergie, Gitterkonstante, elastische Konstanten, Leerstellenformationsenergie u.a. approximiert werden. Mit dem so gewonnenen Parametersatz wird  $E_{Ges} = E(F, \Phi)$  berechnet. Für Legierungen ist möglicherweise wegen der geänderten Gitterkonstante eine Erweiterung des Dichtebereichs erforderlich was mit einer Skalierung der Sublimationsenergie nach Rose et al. [25] angenähert wird. Die Energieberechnungen sind selbstkonsistent, die Minimierung erfolgt durch Monte Carlo-Methoden. So konnte z.B. die Segregationsumkehr bei PtNi von Ni-Segregation bei der (110)-Oberfläche zu Pt-Segregation bei der [111]-Oberfläche beschrieben werden. Im ersten Fall ist die geringere Oberflächenenergie von Ni die überwiegende Triebkraft, im zweiten der Effekt der unterschiedlichen Atomgröße [26].

Derartige Ansätze werden jedoch wegen der aufwendigen Methodik nicht standardmäßig verwendet. Es können auch nicht alle Übergangsmetalle auf diese Weise behandelt werden. Wegen der verwendeten radial-symmetrischen Potentiale sind die Aussagen bzgl. Systemen mit gerichteten Bindungen (z. B. Halbleiter) und Legierungen mit Komponenten aus dem mittleren Bereich der Übergangsmetallreihen nicht zufriedenstellend.

Häufiger werden thermodynamische Ansätze verwendet. Dabei wird der Energiegewinn durch die Segregation als Funktion der Lagenkonzentration der fraglichen Komponente betrachtet. Als treibende Kräfte gehen fehlende Bindungspartner und Gitterverzerrungen sowie Kombinationen aus beiden ein. Die so resultierende sogenannte Gibbs'sche freie Energie:

$$G_{Ges} = H_{Of} - TS_{Of} + H_{Vol} - TS_{Vol} \quad (2.4)$$

wird minimiert, wobei der Entropiebeitrag, welcher bei steigender Temperatur eine statistische Gleichverteilung favorisiert, durch die Verteilungsfunktion aus der statistischen Thermodynamik

$$Q = g \cdot \exp\left(\frac{H}{kT}\right) \quad (2.5)$$

mit:

$$g = \frac{N!}{N_A! N_B!} \quad (2.6)$$

gewonnen wird. In Sterling-Näherung ( $\ln(m!) \approx m \ln(m) - m$ ) ergibt sich somit:

$$G_{Ges} = -kT \ln Q \approx kT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + H \quad (2.7)$$

Die Minimierung des Ausdrucks 2.7

$$\frac{\partial(G_{Of} + G_{Vol})}{\partial X_A^{Of}} = 0 \quad (2.8)$$

liefert dann die Segregationsgleichungen. Einbeziehung der paarweisen Wechselwirkungen auf mikroskopischer Skala nach einem statistischen Modell der regulären Lösung, ursprünglich von Hildebrand [27] entwickelt, ermöglicht die Berücksichtigung der Kristallstruktur und somit die Modellierung verschiedener Oberflächen: Die Gesamtenergie wird durch Summation über die nächsten Nachbarwechselwirkungen,  $E_{AA}$ ,  $E_{BB}$ ,  $E_{AB}$  der zufällig auf die Gitterplätze in drei Dimensionen verteilten Atome A und B, gewonnen. Wynblatt und Ku [19] erhalten:

$$\begin{aligned} \Delta H = & \frac{1}{2}z_n E_{BB} - \frac{1}{2}z_n E_{AA} + \Omega[z_l(X_{B,Of}^2 - X_{A,Of}^2 + X_{A,Vol}^2 - X_{B,Vol}^2) + \\ & + z_n(X_{A,Vol}^2 - X_{B,Vol}^2)] \end{aligned} \quad (2.9)$$

mit:

$$\begin{aligned} \Omega &= E_{AB} - \frac{1}{2}(E_{AA} - E_{BB}) \\ z_n &: \text{vertikale Koordinationszahl} \\ z_l &: \text{laterale Koordinationszahl} \end{aligned}$$

Damit ist eine Abweichung von der Volumenkonzentration zunächst lediglich auf die erste Lage beschränkt. Die segregierende Komponente ist die mit den schwächeren Bindungen, was zu einer Abschwächung der Segregation bei Ordnungstendenz führt. Reale Segregationsprofile sind häufig nicht derartig limitiert. Williams und Nason [20] erlauben auch die Abweichung tieferer Lagen von den Volumenwerten und erhalten so ein in die Tiefe gedämpftes oszillierendes Konzentrationsprofil für Legierungen mit Ordnungstendenz: Die Anreicherung einer Komponente an der Oberfläche favorisiert, zum Aufbau möglichst vieler A-B-Bindungen, die der anderen in der zweiten Lage. Daraus folgt das entsprechende Verhalten für die dritte und weitere Lagen. Eine Komposition mit der Tendenz zur Entmischung ( $\Omega > 0$ ) dagegen korrespondiert mit einem monotonen Profil. Für eine ideale Lösung ( $\Omega = 0$ ) würde die zweite Lage bereits Volumenverhältnisse aufweisen. Hier zeigt sich die Bedeutung der Bestimmung der Zusammensetzung in der zweiten Lage. Eine Umformulierung von 2.9 mit  $X_B = 1 - X_A$  auf die leichter zugänglichen thermodynamischen Parameter Oberflächenspannung

$$-\gamma_{AA} = \frac{1}{2}(z_{Of} - z_{Vol})E_{AA} = \frac{1}{2}z_n E_{AA} \quad (2.10)$$

und Lösungswärme

$$\Delta H_l = \Omega z_{Vol} X_A^{Vol} X_B^{Vol} \quad (2.11)$$

liefert:

$$\Delta H = (\gamma_A - \gamma_B)A + \frac{2\Delta H_l}{z_{Vol} X_A^{Vol} X_B^{Vol}} [z_l(X_A^{Vol} - X_A^{Of}) + z_n(X_A^{Vol} - \frac{1}{2})] \quad (2.12)$$

2.12 eingesetzt in 2.7 ergibt nach Minimierung eine der klassischen Form der Langmuir-McLean-Gleichung ähnliche Beziehung die häufig das Temperaturverhalten der Segregation erfolgreich beschreibt [5]:

$$\frac{X_A^{Of}}{1 - X_A^{Of}} = \frac{X_A^{Vol}}{1 - X_A^{Vol}} \exp\left(\frac{-\Delta H}{kT}\right) \quad (2.13)$$

Die Beziehung 2.13 kann benutzt werden, um die Segregationsenergie aus experimentellen Daten der temperaturabhängigen Oberflächenzusammensetzung direkt abzuschätzen, was in 8.2.4 auf Seite 97 geschieht.

Alleine durch "bond breaking"-Modelle sind jedoch viele experimentelle Ergebnisse nicht vorhersagbar. Insbesondere bei verdünnten Lösungen und unterschiedlichen Atomradien können Gitterverzerrungen nicht mehr vernachlässigt oder als klein angesehen werden. Eine von McLean angenommene Näherung im Rahmen der elastischen Kontinuumstheorie, deren Gültigkeit allerdings auf atomistischer Skala fragwürdig ist [5], liefert für den Energiegewinn durch Segregation eines zu kleinen oder zu großen Atoms an den Korngrenzen einen zusätzlichen Beitrag :

$$\Delta H_{elast} = \frac{24\pi K G r^3 \epsilon^2}{3K + 4G} \quad \text{mit} \quad \epsilon = \frac{r_1 - r_0}{r_1} \quad (2.14)$$

Dabei wird die Verzerrung  $r_1$  einer Kugel mit ursprünglichem Radius  $r$  in einem Hohlraum mit Radius  $r_0$  eines kontinuierlichen Lösungsmediums beschrieben durch Kompressionsmodul  $K$  und Schermodul  $G$ , betrachtet.

Darüber hinaus existieren Kombinationen und Erweiterungen dieser Ideen hinsichtlich Relaxation und Rauigkeit [19] oder Chemisorption [20].

Zusammenfassend kann man feststellen:

Die konkurrierende Tendenz der Oberflächensegregation mit atomarem Ordnen bei metallischen Legierungen manifestiert sich in einer Vielzahl von Phänomenen, die deutlich

abweichen vom Segregationsverhalten rein statistischer Mischungen und von einer volumenähnlichen Oberflächenordnung. Langreichweitige Ordnung kann bei Legierungen mit Tendenz zur Mischung die Segregation hemmen und andererseits kann starke Segregationstendenz bei ungeordnetem Volumen zu verstärkter Ordnung an der Oberfläche führen [5].

Eine Vielzahl von Theorien beschränken sich hauptsächlich auf qualitative Vorhersagen. Exaktere Methoden, wie EAM und Monte Carlo-Rechnungen mit aufwendigeren Potentialen liefern detailliertere Aussagen [12, 26], sind aber wegen des rechnerischen Aufwandes eingeschränkt [5]. Eine einheitliche Theorie existiert jedoch bislang nicht.

Die experimentellen Untersuchungen der Oberflächensegregation wurden erst in den letzten 30 bis 40 Jahren mit der Entwicklung entsprechender oberflächensensitiver Techniken möglich. Häufig werden folgende Methoden angewandt:

- Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES): Die Informationstiefe beträgt etwa 10 bis 20 Å.
- LEED (Low Energy Electron Diffraction): Prinzipiell findet ebenfalls eine Überlagerung der Signale aus mehreren Lagen statt, wobei durch sehr aufwendige Analysen der Ergebnisse (Chemical Tensor LEED) Rückschlüsse auf die lagenweise Konzentration ermöglicht wird.
- Oberflächensensitive Röntgenbeugung: Die Eindringtiefe der evaneszenten Welle beträgt 50 bis 100 Å. Auf diese Weise wurden viele Aussagen über Korrelationen und im Fall von  $Cu_3Au$  das tiefreichende Konzentrationsprofil ermittelt.
- Niederenergetische Ionenstreuung: Sie ist gekennzeichnet durch Massensensitivität und Lagensensitivität hinsichtlich erster und zweiter Atomlage.

### 3 Zum CuAu-System

#### 3.1 Volumenverhältnisse

Das CuAu-System stellt den klassischen Fall eines beliebig mischbaren binären Legierungssystems dar. Das Phasendiagramm [35] in Abb. 3.1 zeigt drei Zonen im Bereich der Kompositionen  $Cu_3Au$ , CuAu und  $CuAu_3$ , innerhalb derer ein Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang erster Ordnung auftritt. Unterhalb der Übergangstemperatur  $T_0$  weisen die symmetrischen Kompositionen  $Cu_3Au$  und  $CuAu_3$  die  $L1_2$ -Struktur auf. Sie entsteht durch Besetzung der vier Untergitter einer fcc-Struktur mit jeweils einer Atomsorte gemäß

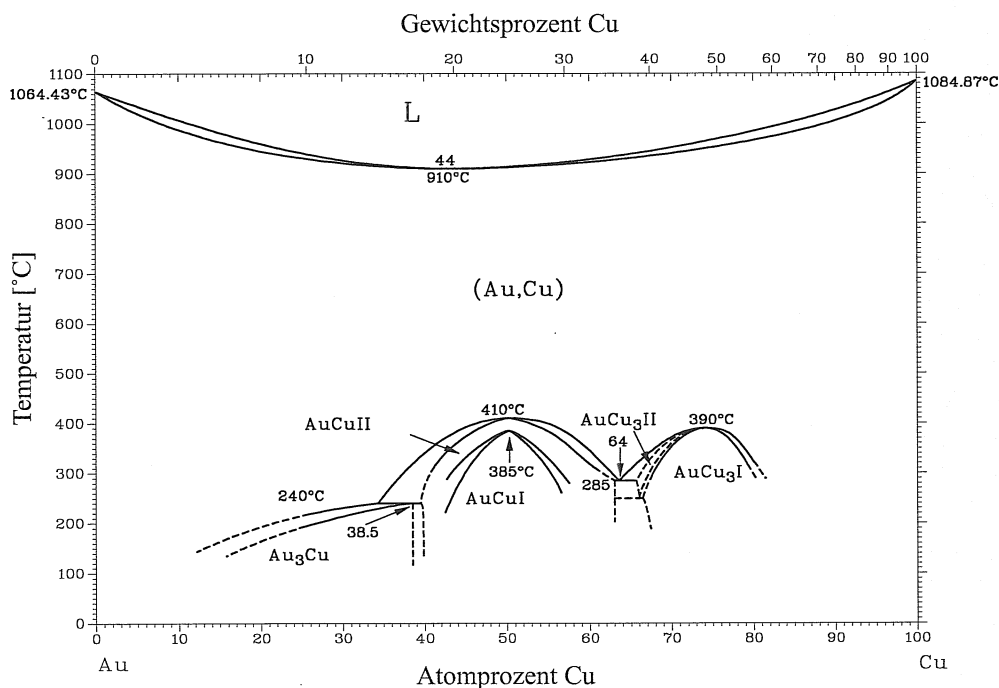


Abbildung 3.1: Phasendiagramm des CuAu-Systems aus [35].

der Stöchiometrie. Im Fall CuAu sind jeweils zwei Untergitter mit derselben Atomsorte besetzt, was der  $L1_0$ -Struktur entspricht. Daraus resultieren (bei perfekter Ordnung) zu (100)-Ebenen parallele Schichtstrukturen, die alternierende Ebenen mit abwechselnd gleichatomiger Komposition und ausschließlich der Überschusskomponente, für  $Cu_3Au$  und  $CuAu_3$ . Bei CuAu sind die alternierenden Schichten mit jeweils nur Au bzw. nur Cu besetzt. Diese Verhältnisse sind in Abb. 3.2 dargestellt. Beim Überschreiten der jeweiligen

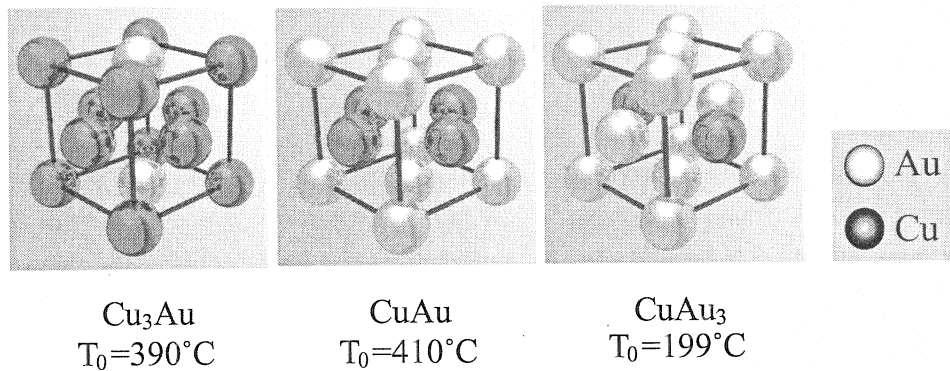


Abbildung 3.2: Ideale Volumenordnungen wichtiger Stöchiometrien im CuAu-System:  $Cu_3Au$ ,  $CuAu$ , und  $CuAu_3$ .

Übergangstemperaturen findet im Volumen eine Transformation zur A1-Struktur nach den Charakteristika eines diskontinuierlichen Phasenübergangs in die statistisch gleichverteilte Besetzung aller Gitterplätze statt. Das CuAu-System zählt zu den schwachordnenden Systemen mit negativer Mischungsenthalpie. Ein starkordnendes System ist beispielsweise NiAl. Die CsCl-Struktur bleibt bei  $Ni_1Al_1$  bis zum Schmelzpunkt erhalten, der zudem deutlich höher als der der reinen Komponenten liegt.

Die Volumeneigenschaften jeder der drei Stöchiometrien wurden bereits umfangreich untersucht [29, 30]. Die geordnete  $L1_2$ -Phase ist aus Symmetriegründen hinsichtlich des Gitterparameters isotrop, während dies ebenfalls aus Symmetriegründen für CuAu nicht gilt: Die alternierenden Ebenen bei CuAu mit homogener Besetzung ermöglichen, da jedes Atom acht nächste Nachbarn unterschiedlicher und vier nächste Nachbarn derselben Sorte besitzt, eine maximal Zahl ungleicher nächster-Nachbar-Bindungen. Diese Konfiguration führt aufgrund der negativen Mischungsenthalpie zu einem maximalen Energiegewinn und stellt bis  $385^\circ C$  die stabilste Phase dar. Gleichzeitig resultiert daraus eine Reduktion des Gitterparameters senkrecht zu den (100)-Ebenen von etwa sieben Prozent [31] und damit



eine tetragonalen Struktur, als CuAuI-Phase bekannt. Eine Erklärung allein aufgrund der unterschiedlichen Atomradien erscheint im Hinblick auf andere  $L1_0$ -Strukturen nicht angemessen [32].

Das CuAu-System ist ferner ein klassisches Beispiel für so genannte langperiodische Übergitter oder Antiphasendomänen, die ebenfalls ausgiebig untersucht sind [35]. Für  $Cu_3Au$  sind die Verhältnisse in [7] dargestellt. Es existieren zwei Typen von Antiphasendomänenwänden, die sich durch ihre Grenzflächenenergie unterscheiden. Beim Abkühlen in die geordnete Phase treten drei Regime auf: Nukleation, Ordnen und Vergrößerung der Domänenstruktur [36]. Das Zeitverhalten der Vergrößerung entspricht dem Lifschitz-Allen-Cahn-Gesetz:  $L(t) \propto t^{1/2}$  wobei L die mittlere Domänengröße kennzeichnet. Auch in der ungeordneten Hochtemperaturphase wird durch die Favorisierung ungleicher Nachbarn (negative Mischungsenthalpie) innerhalb der Volumenkorrelationslänge  $\xi$  eine Nahordnung aufrechterhalten, die mit Röntgenmethoden nachgewiesen wurde, z. B. [37].

CuAu zeigt neben dem erwähnten tetragonalen CuAuI-Übergitter ein weiteres, welches zwischen  $395^\circ\text{C}$  und  $410^\circ\text{C}$  existiert und orthorhombisch ist: CuAuII. Es entsteht durch Aneinanderreihen von zehn CuAuI-Zellen in b-Richtung verbunden mit einem Wechsel der Besetzung von Au zu Cu nach der fünften Zelle, was zu Antiphasendomänengrenzen Anlaß gibt, und mit einer Gitterverschiebung um  $1/2(a+c)$  an diesen Stellen in c-Richtung verbunden ist. Es wurde gezeigt, dass sich diese Phase aus der ungeordneten kubischen durch langsame Nukleation und Wachstum, jedoch in Form von pyramidenförmigen Platten, bildet. Die Formation dieser Strukturen ist von der Entstehung eines Oberflächreliefs begleitet und vergleichbar mit martensitischen Transformationen [32].

Bei den Experimente dieser Arbeit wurde durch schnelles Durchlaufen dieser Temperaturbereiche sowohl beim Heizen als auch beim Abkühlen, siehe Kap. 7 auf Seite 67 das Equilibrieren in derartige Strukturen hinausgezögert. Es konnte aber nach mehreren Zyklen ein Relief in der Niedertemperaturphase, auf mikroskopischer Skala mit Rastertunnelmikroskopie und auf makroskopischer Skala mit bloßem Auge, wahrgenommen werden. Beim Übergang zur Hochtemperaturphase entsteht wieder eine glatte Oberfläche. Nach vielen Zyklen nimmt diese Reversibilität ab, was hier nicht näher untersucht wurde.

## 3.2 Segregation bei CuAu

Generell kann für das CuAu-System im Hinblick auf die erste Lage unabhängig von Orientierung und Komposition die Segregation von Au in theoretischen Untersuchungen sowie experimentellen Ergebnissen einheitlich festgestellt werden [34, 33]. Hinsichtlich Segrega-

tion sind bisher  $Cu_3Au$  und  $CuAu_3$  gut untersucht. Für CuAu finden sich in Bezug auf einkristalline Oberflächen wenige Daten. Die frühesten Untersuchungen der  $Cu_3Au(100)$ -Oberfläche von Nielsen, Potter, Sundaram [38, 39, 40] mit RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) und LEED ergaben Hinweise auf Volumenterminierung. Die erste Antwort hierzu wurde von Buck [6] mit Hilfe von LEIS-Flugzeitdaten, ergänzt durch LEED und AES gegeben [41]. Es wurde ideale Volumenterminierung mit gleichen Anteilen von Cu und Au in der ersten Lage und reinem Cu in der zweiten Lage gefunden. Die Temperaturabhängigkeit der Konzentrationen der ersten und zweiten Atomlage ist in Abb. 3.3 dargestellt. Der Verlauf zeigt Au-reiche Terminierung mit etwa mit 50 Prozent Au und 50 Prozent Cu an der Oberfläche und 100 Prozent Cu in der zweiten Lage für niedrige Temperaturen. Da sich das System in der geordneten Phase befindet, kann nun das Vorliegen der Au-reichen Terminierungsvariante nicht notwendigerweise als Segregation angesehen werden. Erst bei Zerfall der Volumenordnung für  $T > T_0$  macht sich die Segregation von Au bemerkbar, indem eine kontinuierliche Verminderung der Au-Überschusskonzentration in der ersten Lage, die selbst bis in die Nähe des Schmelzpunktes nicht verschwindet, auftritt. Die Verarmung der zweiten Lage in Verbindung mit der Asymmetrie in den absoluten Werten deutet bereits auf die Möglichkeit eines in die Tiefe gedämpften oszillatorischen Konzentrationsprofils hin. Dass hier jedoch bei etwa 800° C Werte, die größer als die Volumenkonzentration sind, angenommen werden, könnte mit einer Überbetonung des Cu-Gehaltes der zweiten Lage durch Fokussierung in Verbindung gebracht werden. Buck spricht hier von der Notwendigkeit der Computer-Simulationen. Eine ausgedehnte Unter-

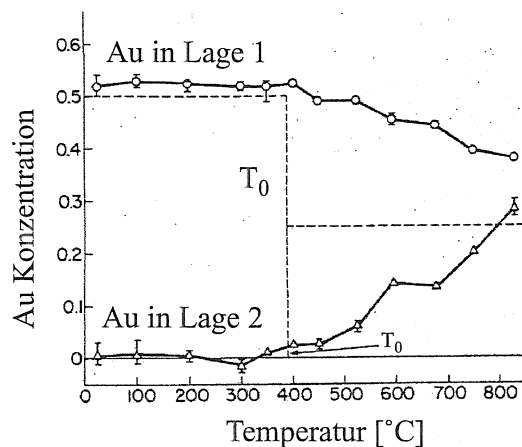


Abbildung 3.3: Temperaturabhängigkeit der Au-Konzentration der ersten und zweiten Atomlage bei  $Cu_3Au(100)$  aus den Messungen von Buck [6].

suchung mit oberflächensensitiven Röntgenmethoden wurde von Reichert vorgestellt [7]. Darin bestätigt sich die Annahme eines tiefreichenden oszillierenden Konzentrationsprofils. Die Amplituden sind exponentiell in die Tiefe gedämpft und weisen eine temperaturabhängige Zerfallslänge auf, die mit der Volumenkorrelationslänge  $\xi$  (Vgl. Kap. 3.1 auf Seite 9) in Verbindung gebracht wird. Weitergehende Untersuchungen [42, 43] zeigen einen allmählichen Zerfall der Ordnung parallel zur Oberfläche für  $T < T_0$  in Gestalt einer Schicht - ähnlich der bei Wetting(Benetzungs)-Phänomenen - erniedrigter Ordnung, deren Ausdehnung der Volumenkorrelationslänge entspricht. Im fortgeschrittenen Stadium kann sich diese Schicht von der Oberfläche lösen und ins Innere der Probe wandern während ihre Dicke weiterhin durch die Volumenkorrelationslänge bestimmt ist. Dies wird als oberflächen-induzierte Unordnung (SID) bezeichnet [45, 44, 4, 5]. Neuere Untersuchungen mit Röntgenreflektivität finden sich in [46]. Die symmetrische Variante  $CuAu_3$  wurde von Schömann mit LEIS untersucht [10]. Es zeigt sich ebenfalls Segregation von Au, d. h. man findet nahezu 100 Prozent Au in der ersten Lage. Die zweite Lage ist dagegen an Au verarmt. Die Untersuchung der entropischen Desegregation zeigte, dass auch hier die Volumenwerte nicht erreicht werden. Es wurde eine Segregationsenergie von etwa -0,5 eV im Sinne des Exponenten der Langmuir-McLean-Gleichung abgeleitet. Auch hier wird ein diskontinuierliches Verhalten angetroffen.

Für CuAu existieren außer Untersuchungen an gewachsenen dünnen Schichten in (111)-Orientierung [47] keine experimentellen Daten. Tersoff zeigt in [12] Rechnungen zur temperaturabhängigen Lagenkonzentration eines Testclusters mit 15 Lagen. Da die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit diesen Rechnungen verglichen werden (siehe Kap. 9 auf Seite 99) erfolgt nun eine kurze Erläuterung dazu: Anlaß der Untersuchung war die Frage nach einer Verbindung von geordneten Volumenphasen und oszillatorischen Segregationsprofilen. Qualitativ kann das Verhalten bei CuAu aus der Präferenz ungleichartiger Bindungen (vgl. Abschn. 3.1 auf Seite 9) verstanden werden: Segregiert Au zur Minimierung der Oberflächenenergie in die erste Lage, wird gleichzeitig Cu in der zweiten Lage favorisiert. Zum Aufbau ungleichartiger Bindungen wird Au somit wieder in der dritten Lage begünstigt usw. Die Stärke dieser Oszillationen sinkt in Folge entropischer Mischung mit steigender Temperatur. Die Zerfallslänge in die Tiefe ist dabei ein Indikator für die treibenden Mechanismen. Beispielsweise wird oszillatorische Segregation bei SiGe mit Gitterverspannungen in Verbindung gebracht. Daher ist die Zerfallstiefe durch das Spannungsfeld bestimmt, und nicht durch die Temperatur. Oszillatorische Segregation bei Metallen, hervorgerufen durch oszillatorische Relaxation nach einem Vorschlag von Ahmad und Tsong [48] sollte ebenso eine spezifische und begrenzte Tiefe aufweisen. Bei

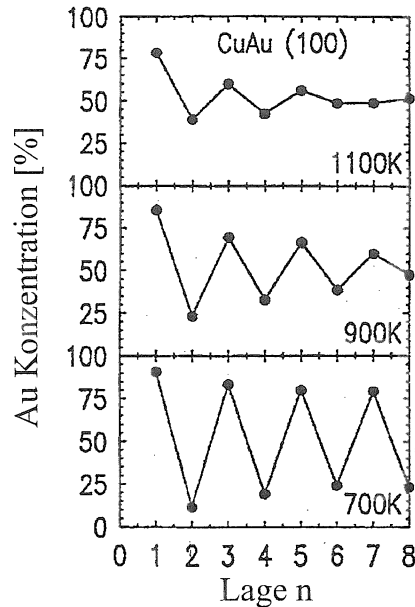


Abbildung 3.4: Ergebnisse der Rechnungen zur temperaturabhängigen Lagenkonzentration eines CuAu(100) Testclusters mit 15 Lagen von Tersoff [12].

CuAu zeigt sich ein Anwachsen der Zerfallslänge mit sinkender Temperatur. Bei  $T_0$  divergiert die Ordnung der Schichtstruktur schließlich ins Volumen.

Die Monte Carlo-Studien erlauben kleine atomare Auslenkungen und Platzwechsel von Cu und Au Atomen zur Equilibrierung der Komposition, die durch Testbewegungen nach dem Metropolis-Kriterium gewonnen wird. Es wurde ein vereinfachtes, d. h. dem zur Verfügung stehenden Satz an bekannten Materialkonstanten angepaßtes, empirisches Wechselwirkungspotential zur Energieberechnung verwendet: Dies ist ausreichend für die Anpassung der Kohäsionsenergie, Gitterkonstante, Kompressionsmodul und Leerstellenformationsenergie. So konnten Mischungsenthalpie, Kompressionsmodul und Atomvolumen auf fünf Prozent genau im Bezug auf die experimentellen Daten reproduziert werden. Die Ergebnisse der Rechnungen zur temperaturabhängigen Lagenkonzentration des CuAu-Testclusters sind in Abb. 3.4 gezeigt: Au-Segregation in der Hochtemperaturphase geht bei sinkender Temperatur im Bereich der Oberfläche kontinuierlich in die oszillierende Volumenordnung über. Die Rechnungen ergeben eine Übergangstemperatur von 800 K gegenüber dem experimentellen Wert von etwa 680 K.

Um etwas allgemeinere qualitative Aussagen zur Beziehung von Zerfallsverhalten und Volumenordnung, bzw. Art der atomaren Wechselwirkungen machen zu können, wurde

mittels eines Ising-Modells eine Rekursionsformel für die lagen -und temperaturabhängige Konzentration abgeleitet. Damit können analytische Ausdrücke für das Segregationsprofil in Abhängigkeit der Paarwechselwirkungen extrahiert werden: Für die Mischungsenthalpie gilt:

$$U = J \sum_{m \neq n} (1 - \delta_{\sigma_m \sigma_n}) \quad (3.1)$$

mit:

- $U$  : Mischungsenthalpie
- $\sigma_m$  : identifiziert die Atomart m
- $J$  : Paarwechselwirkung

Dies repräsentiert eine feste Paarwechselwirkung für ungleiche Atome und keine Wechselwirkung für gleiche Atome. Für den Fall einer ordnenden Legierung d.h.  $J < 0$  ergibt sich für  $Cu_{1-x}Au_x$  für die Lage n:

$$w_n \propto (-1)^n e^{-n/\nu} \quad (3.2)$$

mit:

$$\begin{aligned} w_n &= 1 - \frac{x_n}{x} \\ \frac{1}{\nu_{(100)}} &= \cosh^{-1} \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{T}{T_0} \right] \\ kT_0 &= -16Jx(1-x) \end{aligned}$$

Es folgt aus diesen Annahmen direkt ein oszillierendes Konzentrationsprofil dessen Zerfallslänge  $\nu$  wegen  $T \rightarrow T_0 \Rightarrow \nu \rightarrow \infty$  bei Annäherung an  $T_0$  ins Volumen divergiert. Dieselbe Rechnung auf eine (111)-Oberfläche angewandt ergibt eine sehr kurze Zerfallslänge mit geringer Anreicherung von Cu in der zweiten Lage sowie keine signifikanten Oszillationen in tieferen Lagen. Für eine Legierung mit Entmischungstendenz d.h.  $J > 0$  erhält man

$$w_n \propto e^{-n/\nu}, \quad (3.3)$$

also ein monoton zerfallendes Segregationsprofil. Durch diese Überlegungen wird die Verbindung von Segregationsprofil und Volumenordnung bei derartigen Systemen verdeutlicht.

Bei  $Cu_3Au$  wurde ein tiefreichendes oszillierendes Konzentrationsprofil gefunden und die

Zerfallslänge mit der Volumenkorrelationslänge  $\xi$  identifiziert. Details sind in [7] beschrieben.

Zusammenfassend ergibt sich aus den Simulationen folgendes Bild: Es besteht ein Zusammenhang von Volumenphasendiagramm und oszillatorischem oder monotonen Segregationsverhalten. Für CuAu sind Oberflächenbindungsenergie und Präferenz ungleichartiger Bindungen die treibenden Kräfte für Segregation von Au mit einem oszillierenden Konzentrationsprofil das oberhalb von  $T_0$  exponentiell ins Volumen zerfällt. Diese Ordnung (SIO, [5]) divergiert für  $T \leq T_0$  ins Volumen. Für Legierungen mit Entmischungstendenz erwartet man dagegen monotone Profile. Damit kommt der Bestimmung der Konzentration der zweiten Lage eine besondere Bedeutung zu.

## 4 Zur niederenergetischen Ionenstreuung

Die Streuung niederenergetischer Ionen (Primärenergien im Bereich von 100 eV bis 10 keV) ist in besonderem Maß zur Bestimmung der atomaren Massen und – hinsichtlich der kurzreichweitigen Ordnung – der Atompositionen einer Festkörperoberfläche, sowie der kristallinen Ordnung geeignet [49] - [55]. Sie zeichnet sich durch drei gravierende Merkmale aus: geringe Eindringtiefe, große Wirkungsquerschnitte und hohe Neutralisationsraten im Falle von Edelgasprojekten und Detektion geladener Teilchen. Hieraus ergeben sich wichtige Charakteristika der niederenergetischen Ionenstreuung: Die im Falle von Edelgasionen hohen Neutralisationsraten bewirken eine mitunter ausschließliche Sensitivität auf die oberste Atomlage. Gleichzeitig resultiert daraus eine starke Veränderung der Intensitäten und Dämpfung struktureller Information. Bei Verwendung von Alkaliionen (geringe Neutralisation) gewinnt man darüberhinaus Information aus 2. oder sogar 3. Lage. Fokussierungseffekte (s. u.) aufgrund der hohen Wirkungsquerschnitte können jedoch dabei in drastischen Intensitätsänderungen resultieren. Wird der Einfluß der Neutralisation in Flugzeitexperimenten (Detektion von Ionen und Neutralen) völlig umgangen, werden die Spektren u.U. durch Beiträge von Vielfachstreuereignissen verkompliziert (vgl. Kap. 4.3.2 auf Seite 44). Neutralisation kann somit je nach Projektil/Targetkombination und Aufgabe Vor- und Nachteile haben.

Im Folgenden werden wichtige elementare Ergebnisse der Mechanik klassischer Stöße und Plausibilitätserklärungen für deren Anwendbarkeit auf die betrachteten Systeme gegeben. Endgeschwindigkeiten und Energieüberträge der Kollisionspartner können durch Energie- und Impulserhaltung gefunden werden. Für dieses sogenannte asymptotische Bahnproblem existieren analytische Lösungen für abgeschirmte Coulombpotentiale zwischen den Wechselwirkungspartnern [60]. Dies repräsentiert die Basis für die Modellrechnungen (vgl. Kap. 4.1.2 auf Seite 23).

Im Anschluß werden die korrespondierenden Modellrechnungen, deren Ausgangspunkte und Weiterentwicklungen sowie wichtige Streugeometrien dargestellt.

## 4.1 Klassische Streutheorie

Im relevanten Energiebereich ( $E_0 > 100$  eV) und bei Massen in der Größenordnung von Nukleonenmassen sind erstens die De Broglie-Wellenlängen (rund  $10^{-3}$  Å) klein gegen Gitterkonstanten von Festkörpern und zweitens die Wechselwirkungszeiten (rund  $10^{-15}$  s) klein gegen die Phononenfrequenzen ( $\tau \approx 10^{-13}$  s). Daraus resultieren folgende Konsequenzen: Aus erstens: Es treten keine Beugungseffekte auf, die Betrachtungen finden im Realraum statt (im Gegensatz dazu z. B.: Thermische He-Streuung). Aus zweitens: Projektil- und Targetatome tauschen Impuls und Energie derart aus (der Energieübertrag ist meist groß im Vergleich zur Bindungsenergie), als ob es freie Atome wären, die nicht an ein Gitter gebunden sind. Somit trägt das rückgestreute Projektil im Fall eines Einzelstoßes unmittelbar die Information über die Masse des streuenden Atoms (der Impuls wird nicht auf das gesamte Gitter übertragen). Die Streuprozesse können somit als eine Sequenz von elastischen Zweierstoßereignissen beschrieben werden. [49, 60]. Diese Gegebenheiten

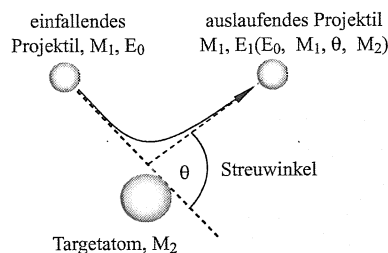


Abbildung 4.1: Wichtige Größen in der Ionenstreuung;  $E_{0,1}$  : Energien  $M_{1,2}$  : Massen

erlauben die Betrachtung im Rahmen der klassischen Mechanik in Zweierstoßnäherung (Binary Collision Approximation, BCA). Eine Skizze zu wichtigen Größen findet sich in Abbildung 4.1. Ferner entsteht eine Sensitivität auf thermische Vibrationen: die einfallenden Ionen sehen eine "Momentaufnahme" des gegenwärtigen Ortszustandes (örtliche Verteilung) der Atome im Festkörper.

### 4.1.1 Kinematik

Ein einzelnes elastisches Stoßereignis wird durch den Energieübertrag bei der Kollision für einen gegebenen Streuwinkel  $\theta$  bestimmt. Für den klassischen nichtrelativistischen Fall gelten im Laborsystem folgende Beziehungen für Energie- und Impulserhaltung [60, 61], siehe Abbildung 4.2 auf der nächsten Seite, wobei das Targetatom  $M_2$  als zu Beginn ruhend angenommen wird.



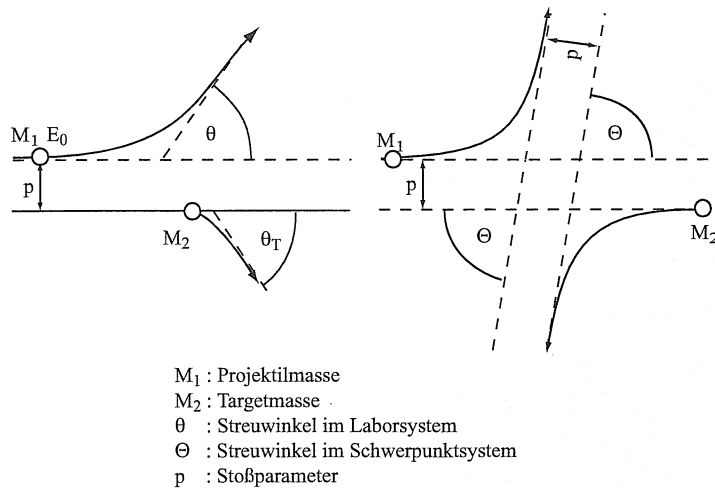


Abbildung 4.2: Streugeometrie im Laborsystem (links) und Schwerpunktsystem (rechts)

Energieerhaltung:

$$E_0 = \frac{1}{2} M_1 v_0^2 = \frac{1}{2} M_1 v_1^2 + \frac{1}{2} M_2 v_2^2 \quad (4.1)$$

Impulserhaltung:

$$M_1 v_0 = M_1 v_1 \cos(\theta) + M_2 v_2 \cos(\theta_T) \quad (4.2)$$

$$0 = M_1 v_1 \sin(\theta) - M_2 v_2 \sin(\theta_T) \quad (4.3)$$

mit den Bezeichnungen:

$M_1$  : Projektilmasse

$M_2$  : Targetmasse

$v_0$  : Anfangsgeschwindigkeit

$v_1$  : Endgeschwindigkeit des Projektils

$v_2$  : Endgeschwindigkeit des Targetatoms

Eliminierung von  $v_2$  und  $\theta_T$  führt mit  $A = M_2/M_1$  auf

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \frac{(\cos(\theta) \pm \sqrt{A^2 - \sin^2(\theta)})^2}{(1 + A)^2}, \quad (4.4)$$

Wobei für  $M_2 > M_1$  das positive Vorzeichen, für  $M_2 < M_1$  beide Vorzeichen relevant

sind. Bei ein und dem selben Streuwinkel existieren dann im letzten Fall ein oder zwei K-Faktoren. Für  $\theta = 90^\circ$  und  $\theta = 180^\circ$  ergeben sich besonders einfache Ausdrücke:

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \frac{A-1}{A+1} \quad \Leftrightarrow \quad \theta = 90^\circ \quad (4.5)$$

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left( \frac{A-1}{A+1} \right)^2 \quad \Leftrightarrow \quad \theta = 180^\circ \quad (4.6)$$

Die Betrachtung der rückgestreuten Targetatome nach 4.1 und 4.2 liefert:

$$\frac{E_2}{E_0} = \frac{4A \cos^2(\theta_T)}{(A+1)^2} \quad , \text{ falls } \theta_T \leq 90^\circ \quad (4.7)$$

Der kinematische Faktor K (4.4) ist in Abb. 4.4 auf der nächsten Seite für verschiedene Projektilmassen  $M_1$  in Abhängigkeit der Targetatommasse  $M_2$  bei festem Streuwinkel dargestellt.

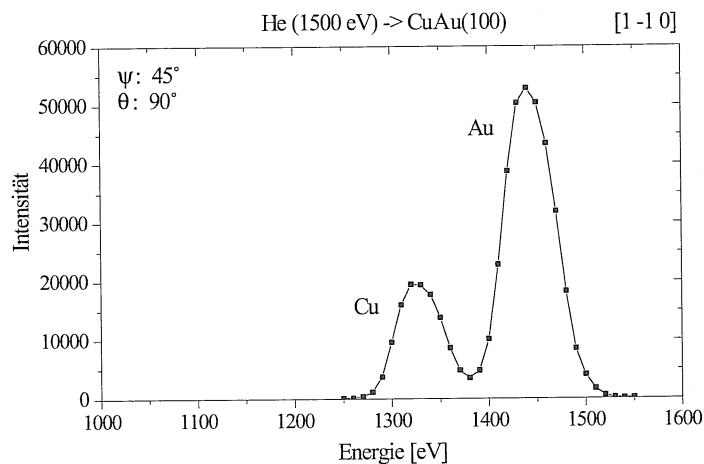


Abbildung 4.3: Energiespektrum der Streuung von 2 keV  $He^+$  - Ionen von einer CuAu-Oberfläche bei  $\theta = 90^\circ$ .

Infolge der Dispersion des Kinematischen Faktors für die betrachteten Systeme werden Projektile von Targetatomen unterschiedlicher Masse mit unterschiedlichen Energien in denselben Raumwinkel gestreut. Im Energiespektrum der rückgestreuten Primärteilchen erscheinen somit bei festgehaltenem Streuwinkel leichtere Elemente bei niedrigerer Energien als schwere. Abb. 4.3 zeigt ein gemessenes Energiespektrum der Streuung von 2 keV  $He^+$ -Ionen von einer CuAu-Oberfläche bei  $\theta = 90^\circ$ . Die zu den Massen 63,5 und 179 korrespondierenden Peaks sind getrennt registrierbar. Man erhält damit eine unmittelbare *Massensensitivität*. Diese hängt gleichzeitig von Projektil und Streuwinkel ab, siehe

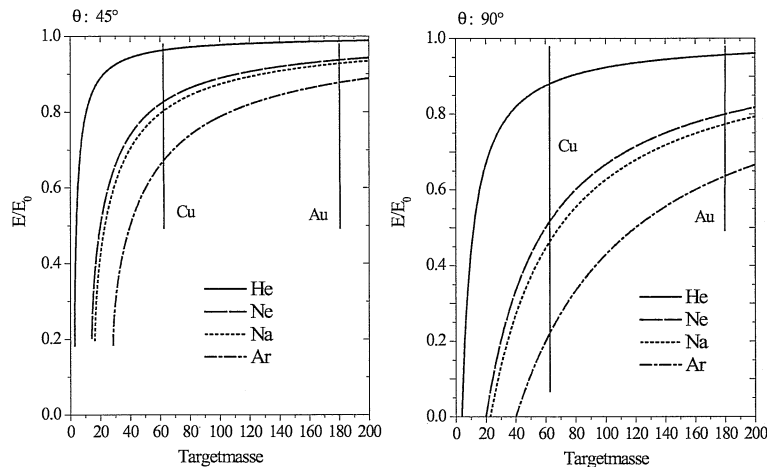


Abbildung 4.4: Kinematischer Faktor für verschiedene Projektilearten und Streuwinkel, links:  $\theta = 45^\circ$ , rechts:  $\theta = 90^\circ$ .

Abbildung 4.4. Man erkennt deutlich die verschiedenen Projekteigenschaften in Bezug auf Massenauflösung an der Steigung von K: kleine Projektillmassen gestatten z.B. hohe Auflösung für leichtere Targetmassen. Allgemein betrachtet ist die Massenauflösung umso besser, je ähnlicher sich Projektil- und Targetmasse sind. Je nach Aufgabe sind somit Projektilsorte und Streuwinkel geeignet zu wählen (weitere Kriterien wie Targetschädigung, Neutralisation etc. s. u.) Eine Abschätzung [14] zeigt, dass die Massenauflösung auch bei günstigster Geometrie ( $\theta = 180^\circ$ ) und Apparatur durch den Impulsübertrag von Phononen limitiert ist. Apparatebedingte Gesamtenergieauflösungen von einem Prozent sollten demnach ausreichen. Zur Quantifizierung der Intensitäten benötigt man die Wahrscheinlichkeit der Streuung in einem bestimmten Raumwinkel. Diese Wahrscheinlichkeit ist über den Wirkungsquerschnitt durch das Wechselwirkungspotential ( $V(r)$ ) bestimmt. Zur Bestimmung des differentiellen Wirkungsquerschnitts müssen Details der Trajektorien bei der Kollision ausgewertet werden. Die wesentliche Vereinfachung liegt an dieser Stelle in der Annahme ausschließlich auf der Verbindungslinie von Projektil und Target wirkenden Kräfte. Dies impliziert ein zentrales und damit konservatives Kraftfeld, so dass ein Potential existiert. Durch Einführung des Schwerpunkt-Koordinatensystems und der reduzierten Masse  $1/\mu = 1/M_1 + 1/M_2$  ist dann die Reduktion des Zweikörperproblems auf ein Einkörperproblem möglich. Eine detaillierte Betrachtung findet sich in [61]. Wegen der Drehimpulserhaltung (Konstante der Bewegung) ist die Bewegung auf eine Ebene eingeschränkt. Im Schwerpunktsystem ("Center of Mass", CM) ergibt sich aus der Ener-

gieerhaltung in Polarkoordinaten  $(r, \varphi)$ :

$$\frac{\mu}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2) + V(r) = E_{CM} \quad (4.8)$$

und Drehimpulserhaltung:

$$r^2\dot{\varphi} = -v_0 p \quad (4.9)$$

$p$  : Stoßparameter

Für  $\dot{r}$  folgt:

$$\dot{r} = \pm v_0 \sqrt{1 - \frac{V(r)}{E_{CM}} - \frac{p^2}{r^2}} \quad (4.10)$$

Der Vorzeichenwechsel kennzeichnet eine im folgenden wesentliche, die Kollision charakterisierende Größe, die so genannte Apsis  $R$ , den kleinsten Abstand der Partner während der Kollision (distance of closest approach). Das negative Vorzeichen gilt bis zum Erreichen dieses Punktes. Er ist durch

$$\dot{r} = 0$$

bestimmt. Aus 4.9 und 4.10 folgt:

$$\frac{d\varphi}{dr} = \frac{\dot{\varphi}}{\dot{r}} = \mp \frac{p}{r^2 \sqrt{1 - \frac{V(r)}{E_{CM}} - \frac{p^2}{r^2}}}$$

und damit:

$$d\varphi = \mp \frac{p dr}{r^2 \sqrt{1 - \frac{V(r)}{E_{CM}} - \frac{p^2}{r^2}}} \quad (4.11)$$

Integration entlang der gesamten Bahnkurve liefert den Streuwinkel  $\Theta$  ( $r \geq R$ ):

$$\int_{\pi}^{\Theta} (d\varphi) = 2 \cdot \int_{\infty}^R \frac{p dr}{r^2 \sqrt{1 - \frac{V(r)}{E_{CM}} - \frac{p^2}{r^2}}} \quad (4.12)$$

$$\Theta = \pi - 2 \cdot \int_R^\infty \frac{p dr}{r^2 \sqrt{1 - \frac{V(r)}{E_{CM}} - \frac{p^2}{r^2}}} \quad (4.13)$$

mit :

$$\varphi(r \rightarrow -\infty) = \pi$$

$$\varphi(r \rightarrow \infty) = \Theta$$

Dies ist das klassische Streuintegral. Die Transformation in Laborkoordinaten erfolgt über die Beziehung:

$$\tan(\theta) = \frac{A \sin \Theta}{1 + A \cos \Theta} \quad (4.14)$$

Ein Maß für den Ort des Schnittpunktes der ein- und auslaufenden Asymptoten ist das Zeitintegral  $\tau$  :

$$\tau = \sqrt{R^2 - p^2} - \int_R^\infty \left[ \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{V(r)}{E_{CM}} - \frac{p^2}{r^2}}} - \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{p^2}{r^2}}} \right] dr \quad (4.15)$$

Der Name Zeitintegral hat seinen Ursprung in der Tatsache, dass der Wert  $2\tau/v_0$  die Flugzeitdifferenz eines wechselwirkenden und eines nicht wechselwirkenden Teilchens ist [61]. Die Koordinaten des Schnittpunktes im Laborsystem ergeben sich dann zu [61]:

$$x = \frac{1}{1 + A} (p(A - 1) \tan \frac{\Theta}{2} + 2\tau) \quad (4.16)$$

$$y = p \quad (4.17)$$

Die nächste zu bestimmende Größe ist das Wechselwirkungspotential.

#### 4.1.2 Wechselwirkungspotentiale

Die wesentliche Wechselwirkung bei der Streuung zwischen zwei Ionen ist durch die Coulombabstoßung der Kerne gegeben. Die Beschreibung durch reine Coulombkräfte ist bei Energien im MeV-Bereich möglich, versagt aber im niederenergetischen Bereich wegen der elektronischen Abschirmung. Die deutlich schneller als ein  $1/r$  abfallenden Potentiale werden i.a. durch Multiplikation des reinen Coulombpotentials mit einer Abschirmfunktion modelliert:

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \cdot \Phi\left(\frac{r}{a}\right) \quad (4.18)$$

$r$  : Abstand von Projektil- und Targetatom

$\epsilon_0$  : Dielektrizitätskonstante

$Z_1, Z_2$  : Kernladungszahlen von Projektil- und Targetatom

Dabei wird  $a$  als die "Abschirmlänge" bezeichnet. Meist wird  $\Phi(r/a)$  approximiert durch [61]:

$$\Phi\left(\frac{r}{a}\right) = \sum_{i=1}^n c_i \exp(-d_i \frac{r}{a}) \quad (4.19)$$

mit:  $\sum_{i=1}^n c_i = \Phi(0) = 1$

Gebäuchliche Beispiele sind die Molière-Approximation auf ein Thomas-Fermi-Modell angewandt (TFM) [62, 63]:

$$\Phi(x) = 0.35 \exp(-0.3x) + 0.55 \exp(-1.2x) + 0.1 \exp(-6.0x) \quad (4.20)$$

mit:  $x = \frac{r}{a}$

oder Ziegler-Biersack-Littmark (ZBL)[60]:

$$\Phi(x) = 0.0281 \exp(-0.2616x) + 0.2802 \exp(-0.4029x) + 0.5099 \exp(-0.9423x) + 0.1818 \exp(-3.2x) \quad (4.21)$$

mit:  $x = \frac{r}{a}$

Die Abschirmlänge  $a$  hängt von  $Z_1$  und  $Z_2$  ab lautet für das ZBL-Potential:

$$a_{ZBL} = 0.4685 \frac{1}{(Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23})} [\text{Å}] \quad (4.22)$$

Für das TFM-Potential wird entweder die Firsov [64]- oder Lindhard [65]- Abschirmlänge benutzt:

$$a_{\text{Firsov}} = 0.4685 \frac{1}{(\sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2})^{2/3}} [\text{\AA}] \quad (4.23)$$

$$a_{\text{Lindhard}} = 0.4685 \frac{1}{\sqrt{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})}} [\text{\AA}] \quad (4.24)$$

Bei den in der niederenergetischen Ionenstreuung verwendeten Energien werden die Abschirmlängen oftmals um eine multiplikative Konstante ( $C = 0,6$  bis  $0,8$ ) korrigiert, um eine Anpassung an die Daten zu erreichen. Eine derartige Korrekturmaßnahme musste auch in dieser Arbeit angewandt werden (Kap. 8.1 auf Seite 71). Eine andere Konstante der Form:

$$C = 0.54 + 0.045(\sqrt{Z_{\text{Proj}}} + \sqrt{Z_{\text{Target}}}) \quad (4.25)$$

wurde bei [68] verwendet. Für quantitative Betrachtung sind die exakten Potentiale in der Ionenstreuung oft nicht ausreichend bekannt. Dies macht eine Kalibrierung unumgänglich (siehe Kap. 8.1 auf Seite 71). Für Energien  $< 100$  eV ist möglicherweise ein attraktiver Teil des Potentials zu addieren.

Mit den Beziehungen 4.12 auf Seite 22 und 4.15 auf Seite 23 ist es nun möglich, einzelne Trajektorien darzustellen.

### 4.1.3 Trajektorien

Abb. 4.5 auf der nächsten Seite zeigt den Verlauf der unter obigen Voraussetzungen (BCA, TFM- Potential) gerechneten Trajektorien von links einfallender  $1.5$  keV  $\text{Na}^+$ -Projektilen auf ein Cu-Atom, das zur Illustration festgehalten wird. Durch die mit zunehmendem Stoßparameter  $p$  abnehmende Ablenkung der Teilchen formiert sich eine scharf begrenzte flussfreie Zone in Flugrichtung hinter dem Streuer: der so genannte Schattenkegel. Die Intensitätsüberhöhung am Rand des Schattenkegels, dessen genaue Gestalt durch Energie, Potential und die beteiligten Massen bestimmt wird, spielt eine wesentliche Rolle für strukturelevante Streuprozesse (hier drückt sich das Ortsraumregime aus). Eine Abschätzung der Flussverteilung  $F(r_s)$  vertikal zur Flussrichtung im Abstand  $a$  für ein reines Coulombpotential in Kleinwinkelnäherung (Ablenkwinkel  $\phi = Z_1 Z_2 e^2 / 4\pi\epsilon_0 E p$ ) [66] liefert mit:

$$r_s = p + \phi a = p + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_1 Z_2 e^2}{E p} a$$

$$r_s = p + \frac{r_c^2}{4p}$$

$$r_c = 2\sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_1 Z_2 e^2 a}{E}}$$

$a$  : Abstand vom streuenden Atom in Flussrichtung

$r_c$  : coulomb'scher Schattenkegelradius

Flussverteilung im Abstand  $a$ :

$$F(r_s)2\pi r_s dr_s = F(p)2\pi p dp$$

Für einen auf 1 normierten Teilchenfluss folgt:

$$F(r_s) = \frac{p}{r_s} \frac{dp}{dr_s} \quad (4.26)$$

Mit der analytischen Lösung:

$$F(r_s) = 0 \quad , \text{ falls } r_s < r_c$$

$$F(r_s) = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\sqrt{1 - r_c^2/r_s^2}} + \sqrt{1 - r_c^2/r_s^2} \right) \quad , \text{ falls } r_s > r_c \quad (4.27)$$

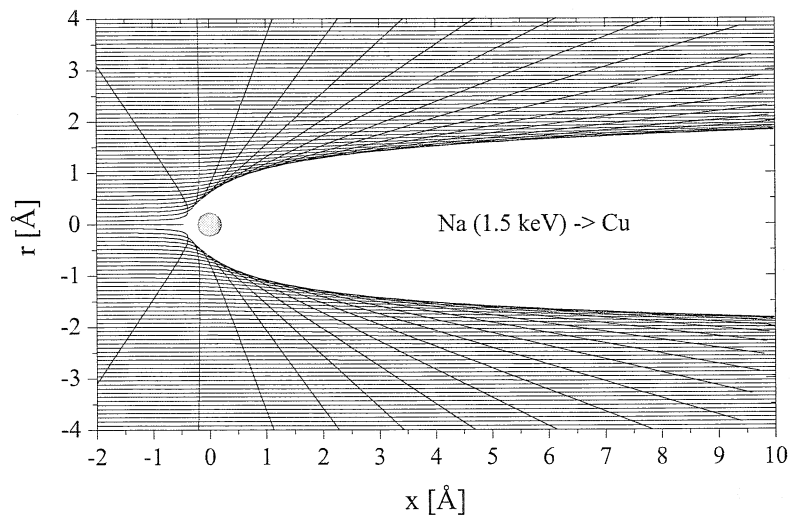


Abbildung 4.5: Ausbildung eines Schattenkegels beim Einfall eines zur  $x$ -Richtung parallelen Strahls von  $\text{Na}^+$ -Ionen auf ein ortsfestes  $\text{Cu}$ -Atom als Streuzentrum.



Die Singularität in der Flussverteilung führt, falls der Schattenkegelrand durch geeignete Manipulation der Streugeometrie auf ein Nachbaratom fällt, zu einer Intensitätsüberhöhung an diesem Ort und damit zu charakteristischen Peaks in den sogenannten ICISS (Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy)-Spektren. Die hohe Ortsempfindlichkeit impliziert gleichzeitig eine Sensitivität auf thermische Vibrationen, die so zu einer Verbreiterung dieser Maxima führen. Schwierig zugängliche Oberflächen-Debye-Temperaturen sind auf diese Weise – mitunter sogar nach Komponenten aufgelöst - abschätzbar.

#### 4.1.4 Wirkungsquerschnitte

Die quantitative Bestimmung der Zusammensetzung der obersten Atomlagen gelingt im Prinzip durch die Messung der nach Kap. 4.1.1 auf Seite 18 für verschiedene Massen im Energiespektrum getrennten Intensitäten bei festem Streuwinkel  $\theta$ . Der einfallende Teilchenfluss mit gleichverteilten Stoßparametern  $p$  ist über den Streuquerschnitt  $\sigma(\theta)$  mit der auslaufenden angularen Intensitätsverteilung  $\Omega(\theta)$  verknüpft [66]:

$$2\pi p dp = -\frac{d\sigma}{d\Omega_\theta} 2\pi \sin\theta d\theta \quad (4.28)$$

Der mit zunehmenden Streuwinkel abnehmende Wirkungsquerschnitt drückt sich durch das negative Vorzeichen in 4.28 aus. Bei kleinen Streuwinkeln registriert man hohe Intensitäten für den Preis einer geringen Massenauflösung, (vgl. Kap. 4.1.1 auf Seite 18) und umgekehrt. Der exakte Ausdruck für den über 4.28 bestimmten differentiellen Wirkungsquerschnitt  $d\sigma/d\Omega$  hängt von der Gestalt des Potentials ab und ist nur in einigen Fällen analytisch darstellbar. Für ein reines Coulombpotential ergibt sich:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_\Theta} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{16\pi\epsilon_0 E_{CM}} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\Theta/2)} \quad (4.29)$$

im Schwerpunktsystem. Man sieht den starken Abfall mit der Energie ( $\propto E^{-2}$ ) und dem Streuwinkel ( $\propto \sin^{-4}(\Theta/2)$ ). Die Transformation ins Laborsystem erfolgt im Falle rein elastischer Kollisionen über [61]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_\theta} = \frac{d\sigma}{d\Omega_\Theta} \cdot \frac{(1 + 2A \cos(\Theta) + A^2)^{3/2}}{A^2(A + \cos(\Theta))} \quad (4.30)$$

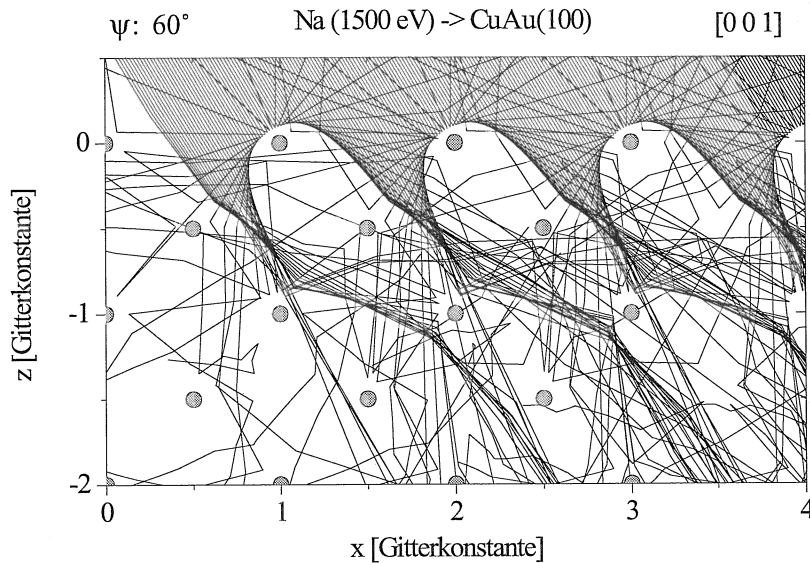
Insgesamt ergibt sich für die Intensitäten:

$$I_i(E_0, \theta) = d\sigma_i/d\Omega(E_0, \theta) I_0 N_i S P_i^+ T \Delta\Omega \quad (4.31)$$

mit:

- $I_0$  = Primärintensität [Ionen /  $cm^2$  s]
- $N_i$  = Anzahldichte der Spezies i [Atome /  $cm^2$ ]
- $P_i^+$  = Überlebenswahrscheinlichkeit der Spezies i
- $S$  = Faktor zur Beschreibung der Struktureinflüsse
- $T$  = Transmission des Analysators und Detektionseffizienz

Neben dem Wirkungsquerschnitt sind die Primärintensität, die Anzahldichte einer Atomsorte Ni, der "Strukturfaktor" S bezüglich der atomaren Anordnung im Realraum (s. u.), die Überlebenswahrscheinlichkeit als Ion der i-ten Spezies  $P_i^+$ , Transmission des Analysators und Detektionseffizienz T sowie der Raumwinkel  $\Delta\Omega$  die intensitätsbestimmenden Größen. Die Primärintensität  $I_0$  absolut mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen, ist meistens nicht möglich. Als Maßstab zur Skalierung für den Vergleich von Daten dienen häufig Strommessungen oder Vergleich über Referenzproben. T und  $\Delta\Omega$  sind bei festgehaltenen  $\theta$  und Detektoröffnungswinkel Apparateparameter, die zusammen mit der Primärenergiebreite als Apparatefunktion (siehe Kap. 5 auf Seite 50) berücksichtigt werden.  $N_i$ , S, - und in dieser Arbeit überdies  $P^+$  - sind gerade die Größen, über die man durch Auswertung der Intensitätsverteilungen Informationen gewinnen will. Die Anzahldichte  $N_i$  einer bestimmten Spezies kann durch Messung der Intensität bei fester Energie  $E_i$  und festem Streuwinkel ( $E_i = E_i(M_i, \theta_i, E_0\dots)$ ), falls S und  $P^+$  bekannt sind, direkt bestimmt werden. Der Faktor S steht für Intensitätsmodulationen aufgrund von Streuprozessen, die durch das räumliche Arrangement der Atome ermöglicht werden. Die Schattenkegelbildung hinter Streuzentren führt zu strukturelevanten Flussüberhöhungen oder unterdrückt die Teilchenausbreitung in bestimmte Richtungen. Abb. 4.6 auf der nächsten Seite zeigt Trajektorienmodulationen in zwei Dimensionen. Man erkennt die Flusseinschnürung zwischen Atomen oder am Rand der Schattenkegel, wodurch gewisse Stoßparameter selektiert werden. Dieser so genannte Fokussierungseffekt führt genauso wie Abschattung bestimmter Raumwinkel (Blocking Effekt) zu drastischen Intensitätsänderungen. Diese, für strukturelle Untersuchungen sehr bedeutsamen Effekte, sind jedoch was eine allgemeine quantitative Auswertung der Intensitäten angeht, schwer zu fassen [14]. Die Quantifizierung derartiger Intensitätsänderungen mit Hilfe von 3D- Trajektorienimulationen



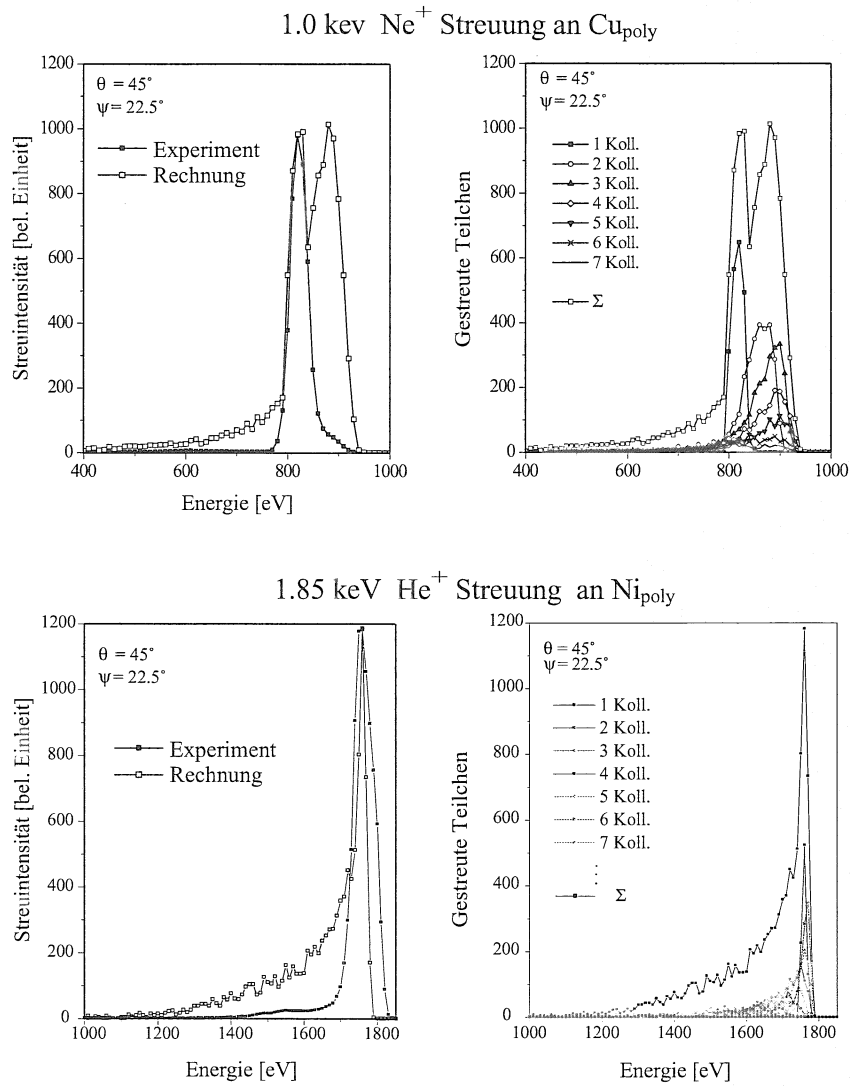
*Abbildung 4.6: Gerechnete Trajektorienmodulationen in zwei Dimensionen eines unter dem Winkel von  $60^\circ$  einfallenden Strahls von  $\text{Na}^+$ -Ionen auf eine  $\text{CuAu}(100)$ -Oberfläche.*

ist einer der Gegenstände dieser Arbeit (siehe Kap. 4.3 auf Seite 42) Ein bisher ebenfalls generell nicht bekannter Faktor (falls  $P^+ < 1$ , z.B. bei  $\text{He}^+ \text{Ne}^+$ -Streuung) ist die Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit  $P^+$ . Sie spielt bei der Detektion ausschließlich geladener Teilchen eine entscheidende Rolle. In numerischen Simulationen der Streuintensität wird sie bisher praktisch nicht berücksichtigt ([14], S. 225). Ansätze dazu, unter der Voraussetzung einfacher Modelle, werden in Kap. 4.3 auf Seite 42 vorgestellt. Hierbei wurden die, je nach Überlebenswahrscheinlichkeit, modifizierten Anteile von Vielfachstreubeiträgen im Energiespektrum ausgenutzt.

#### 4.1.5 Vielfachstreuung

Infolge der großen Wirkungsquerschnitte kann es in der niederenergetischen Ionenstreuung zu einem substantiellen Beitrag von Intensitäten aufgrund von Vielfachstreueignissen kommen. Da der Energieübertrag nicht linear mit dem Streuwinkel skaliert, (beispielsweise ist der gesamte Energieverlust für zwei Stöße mit  $\theta = 45^\circ$  geringer als für einen Stoß mit  $\theta = 90^\circ$ ), sind die mit zwei-, drei-, vierfach-Streueignissen korrespondierenden Intensitäten in Bezug auf das Einzelstreueignis bei höheren Energien zu finden. Dies ist in Abhängigkeit der Projektil-Target-Kombination mehr oder wenig ausgeprägt. Abb. 4.7

auf Seite 30 zeigt die Verhältnisse für  $Ne^+$ -Streuung an polykristallinem Cu (oben) und



**Abbildung 4.7:**  $Ne^+$ -Streuung von polykristallinem Cu (oben) und  $He^+$ -Streuung von polykristallinem Ni (unten). Rechts sind jeweils gerechnete (siehe Kap. 4.3 auf Seite 42) Energiespektren und deren Dekomposition nach Beiträgen von  $n$ -fach-Streuereignissen ( $n = 1, 2, \dots$ ) dargestellt, links die entsprechenden experimentellen Daten im Vergleich mit den Rechnungen. Die verbleibenden Unterschiede sind vorwiegend auf Neutralisationseffekte zurückzuführen. Aufgrund des geringen Massenunterschiedes können die verschiedenen Atomsorten hier vernachlässigt werden. (Teile aus [11])

$He^+$ -Streuung an polykristallinem Ni (unten). Ni und Cu sind in diesem Zusammenhang wegen der geringen Massendifferenz austauschbar. Rechts sind gerechnete Energiespektren und deren Dekomposition nach Beiträgen von  $n$ -fach-Streuereignissen ( $n = 1, 2, \dots$ ) dargestellt. Die Beiträge mit kleinem  $n$  sind bei der  $He^+$ -Streuung wegen der kinematischen Verhältnisse deutlich weniger vom Einzelstoßbeitrag separiert als bei  $Ne^+$ . Da für  $n > 1$  die Trajektorien nicht notwendigerweise in einer Ebene (der Streuebene) liegen müssen und es zudem eine wachsende Anzahl an Streukombinationen gibt, die in den selben Raumwinkel führen, weisen die Mehrfachstreuintensitäten einen niederenergetischen Schwanz auf. Dieser ist bei leichteren Projektilen ausgeprägter. Auf der linken Seite von Abb. 4.7 auf der vorherigen Seite sind die entsprechenden experimentellen Daten dargestellt. Die verbleibenden Unterschiede sind vorwiegend auf Neutralisationseffekte zurückzuführen und werden in Kap. 4.3.2 auf Seite 44 gerade zu deren Abschätzung verwendet. Vielfachstreubeiträge erschweren somit die Auswertung hinsichtlich der Elementenzusammensetzung, sind aber essentiell zur Gewinnung struktureller Information. Durch Selektion geeigneter Projektilen ist es in gewissen Grenzen möglich, über Neutralisationscharakteristika die Empfindlichkeit dem Zweck anzupassen. Sollen Vielfachstreueignisse unterdrückt werden, um z.B. die elementare Zusammensetzung der ersten Lage bestimmen, ist ein Sondenion mit geringer Überlebenswahrscheinlichkeit wie  $He^+$  oder  $Ne^+$  möglicherweise von Vorteil. Dies gilt nur eingeschränkt, da die Neutralisation natürlich berücksichtigt werden muss. Primärteilchen wie  $Na^+$  ermöglichen die Beobachtung struktureller Modulation der Streuintensitäten aufgrund ihrer hohen Überlebenswahrscheinlichkeit. Direkte Information über die elementare Komposition ist aber häufig durch Fokussierungseffekte unterdrückt. Lösungsmöglichkeiten durch 3D-Simulation und Berücksichtigung der Neutralisation werden in Kap. 4.3.2 auf Seite 44 diskutiert.

#### 4.1.6 Oberflächen-Gitterführung (Oberflächen-Channeling)

Eine weitere Auswirkung der Schattenkegelbildung, die zur Gewinnung struktureller Information führt, ist die Streuung von unter kleineren Winkeln (typisch  $3^\circ - 15^\circ$ ) einfallenden Teilchen an Atomreihen oder Ebenen: man spricht von axialer oder planarer Gitterführung (Oberflächen-Channeling). Diese Art von Vielfachstreuung ist gekennzeichnet durch die Beschreibbarkeit der Streuung mit einem linearen oder planaren Potential. Die Trajektorien werden senkrecht zur Flugrichtung durch hintereinander liegende Schattenkegel begrenzt. Es kommt zu einer Führung der Teilchen zwischen den Reihen oder Ebenen in Verbindung mit der Erhaltung der senkrechten Impulskomponente. Das "Einfädeln" der

Projektile in derartige "Kanäle" gelingt nur unterhalb eines kritischen Winkels [67]:

$$\psi_{c1} = \sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Z_1Z_2e^2}{d_{[hkl]}} \frac{1}{E}} \quad (4.32)$$

mit:

$Z_1, Z_2$  = Ordnungszahlen von Projektil und Target

$E$  = Energie des Projektils

$d_{[hkl]}$  = Atomabstand benachbarter [hkl]-Reihen

Unterhalb dieses kritischen Winkels sind kleinere Stoßparameter unzugänglich, so dass bei Streuwinkeln die mit solchen korrespondieren, niedrige, oder im Idealfall kleine Intensitäten registriert werden. Es entstehen bei einkristallinen Oberflächen unter flachem Einfall (z. B.  $3^\circ - 15^\circ$ ) ausgeprägte Minima in der azimutalen Intensitätsverteilung, wenn die Streuebene in Richtung von Atomreihen verläuft, siehe Abb. 8.8 auf Seite 76. Diese sind niedrig indizierte kristallographische Richtungen. Stufenkanten und andere Störungen stellen eine Quelle für kleine Stoßparameter dar und verursachen nicht verschwindende Intensitäten in Minimapositionen. Man gewinnt damit Informationen zum kristallinen Typ und zur Perfektion der Oberfläche, sowie zu den thermischen Vibrationen etc. (siehe Kap. 8.1.2 auf Seite 75). Experimentell wird die angulare Halbwertsbreite des Minimums angegeben [14].

$$\psi_{1/2}^{radial} = C' \psi_c \quad (4.33)$$

Bei niedrigen Energien, falls  $E < e^2 Z_1 Z_2 d_{[hkl]} / a^2$ :

$$\begin{aligned} \psi_{c2}^{radial} &= \sqrt{C'' a \psi_{c1} / d_{[hkl]}} \\ C'' &= C''(V_i, u_{vib}) \end{aligned} \quad (4.34)$$

mit:

$V_i$  = Potentialparameter

$a$  = Abschirmlänge

$u_{vib}$  = Thermische Vibrationsamplituden

#### 4.1.7 Neutralisation

Geladene Teilchen, die sich einer Oberfläche nähern, treten mit ihr in Wechselwirkung. Es kommt zu Anregungen des elektronischen Systems und Ladungsverschiebungen. Dies

hat umgekehrt Auswirkungen auf ein einfallendes Teilchen. Handelt es sich um schnellere Teilchen (z. B. im Vergleich zur thermischen Energie), so ist die Geschwindigkeit nicht mehr vernachlässigbar. Je nach Energie und Ladungszustand treten Anregungen auf, die bis zur Modifikation in der Struktur führen können. Dabei sind hauptsächlich zwei Effekte von Bedeutung: Energieverlust und Ladungsaustausch. Hagstrum stellt in seiner Pionierarbeit [69, 70] ein adiabatisches Modell auf, das auch auf niedrigere Energien anwendbar ist. Wesentliche Aspekte sind in Abb. 4.8 gezeichnet. Links ist der Potentialtopf einer

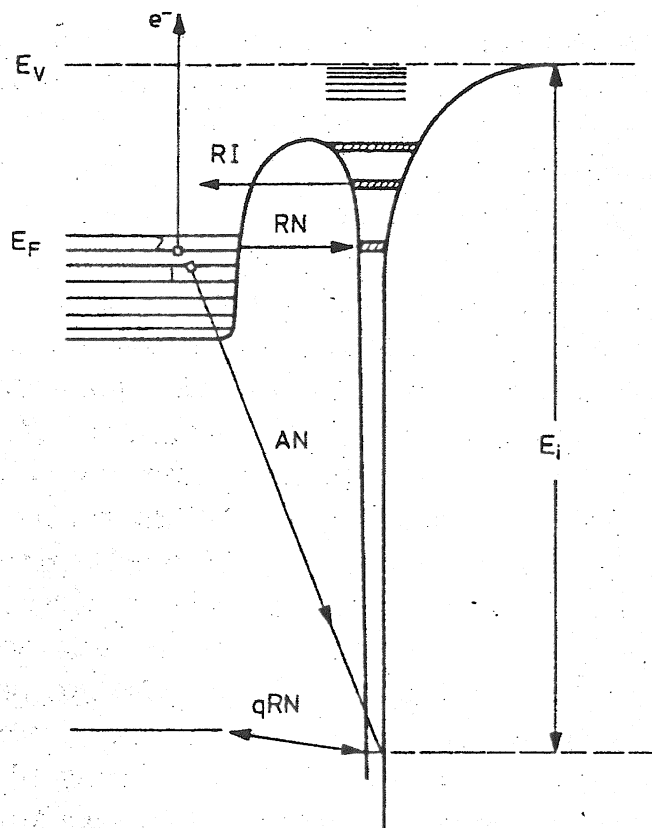


Abbildung 4.8: Die Hauptkanäle für den Ladungsaustausch in dem hier relevanten Energiebereich: resonante Ionisation und Neutralisation RI und RN, quasiresonante Neutralisation qRN und Auger-Neutralisation AN (aus [14]).

Metalloberfläche dargestellt, der bis zum Fermi-niveau  $E_F$  gefüllt ist und um den Betrag der Austrittsarbeit  $e\phi = E_V - E_F$  unter dem Vakuumniveau  $E_V$  liegt. Das wechselwirkende Atom ist durch die diskreten Niveaus des Potentials einer punktförmigen Ladung

charakterisiert. Das Grundzustandsniveau liegt um die Ionisierungsenergie  $E_i$  unter dem Vakuumniveau. Die angeregten Zustände sind verbreitert eingezeichnet. Die Hauptkanäle für den Ladungsaustausch in dem hier relevanten Energiebereich sind resonante Ionisation und Neutralisation RI, RN, quasi resonante Neutralisation qRN und Auger-Neutralisation AN. Bei Alkaliatomen liegt die Ionisierungsenergie in der Nähe des Fermi-Niveaus, so dass nur RI und RN in Betracht kommen. Falls  $E_i > 2 e\phi$  kann Neutralisation durch Auger-Anregung stattfinden, wobei ein Elektron vom anregenden Ion eingefangen und das zweite emittiert wird. Quasiresonanter Ladungsaustausch existiert für eine Reihe von Projektil-Targetkombinationen (z. B.  $He^+ - Pb$ ). Dabei kommt es bei Variation der Ionenenergie zu Oszillationen in der Intensität, den sogenannten Stueckelberg-Oszillationen [71, 73]. Die Theorien gehen mittlerweile über das Hagstrum-Modell hinaus, indem man z. B. Erweiterungen zur Berücksichtigung zwischenatomarer Korrelationseffekte einführt, die für die relative Besetzung der atomaren Niveaus über Resonanz- oder Auger-Einfang wichtig sind [61]. Berücksichtigt werden müssen zum einen die Verschiebung der Energieniveaus und ihre Verbreiterung beim Herannahen eines Ions aufgrund der Wechselwirkung mit den Elektronen an der Oberfläche und zum anderen die Zeitabhängigkeit sowie der Vielteilchencharakters des Problems. Trotzdem findet man in einer Vielzahl von Fällen eine qualitative Übereinstimmung von vereinfachten Modellrechnungen mit experimentellen Daten. Es stellt sich heraus, dass die Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit  $P^+$  in adiabatischer Approximation exponentiell von der Vertikalkomponente der Teilchengeschwindigkeit  $v_{\perp}$  abhängt:

$$P^+ = \exp(-v_c/v_{\perp}) \quad (4.35)$$

Die Geschwindigkeit  $v_c$  ist charakteristisch für eine Projektil-Target-Kombination und besagt, wie langsam ein Projektil sich einer Oberfläche nähern muss, damit seine Überlebenswahrscheinlichkeit auf  $1/e$  absinkt [69, 70, 74]. Die Größenordnung beträgt etwa  $10^7$  cm/s. Diese Näherung ist relativ grob, besitzt aber eine gewisse Gültigkeit für Auger- und Resonanz-Neutralisation. Eine bessere Übereinstimmung bieten Ansätze bei denen Mehrfachladungsaustausch-Ereignisse bzw. Sequenzen eingeführt werden [75]. Die Gesamtüberlebenswahrscheinlichkeit ergibt sich dann als Produkt der Einzelprozesswahrscheinlichkeiten, die Neutralisation und Ionisation enthalten können. Die verschiedenen Neutralisationsprozesse hängen von der Projektil-Target-Kombination, den auftretenden Energien und der Weglänge des Projektilpfades im Target ab [61]. In manchen Fällen reicht eine grobe Abschätzung der Überlebenswahrscheinlichkeit für eine Abschätzung der chemischen Zusammensetzung aus. In komplexeren Systemen, oder falls wegen störender Fokussierungseffekte nicht auf Alkalistreuung oder Flugzeitmethoden zurückgegriffen wer-



den kann, oder das Studium des Ladungsaustausches an sich im Vordergrund steht, ist eine entsprechende Berücksichtigung der Neutralisation unumgänglich. Erste quantitative Ansätze werden in dieser Arbeit 4.3 auf Seite 42 gemacht. Ohne dabei den genauen Vorgang des Ladungsaustausches zu kennen, aber den Pfad der Teilchen auf atomistischer Skala mit Hilfe von 3D-Trajektorienimulationen verfolgend, können Aussagen, die hilfreich zur Interpretation experimenteller Daten sind, gemacht werden. Die wichtigen physikalischen Kriterien hinsichtlich Neutralisation sind dabei: Anzahl der Stöße, Abstand des Umkehrpunktes ("distance of closest approach"), Flugzeit und Weglänge. Dadurch, dass entlang der gesamten gerechneten Trajektorie jedes Streueignis verfolgt wird, können im Prinzip verschiedene, von der jeweiligen Art der Kollision abhängige Modelle selektiv eingesetzt werden. Solche Kriterien sind z. B.: Welche atomaren Spezies bei mehrkomponentigen Systemen beim Stoß in Wechselwirkung treten, welche Verweilzeit in welcher Entfernung verbracht wurde, wie klein der geringste Abstand war, Umgebung des gestoßenen Targetatoms, Weglänge im Target oder in bestimmten Bereichen, tiefste erreichte Streulage u.a. Hier finden die Betrachtungen hinsichtlich Anzahl an Stößen, kleinstem Abstand und tiefster Streulage statt. Es ist ebenfalls möglich, der Gleichung 4.35 Rechnung zu tragen, da Trajektorien bei kleinem Einfallswinkel ( $\Rightarrow v_{\perp}$  klein) vor dem Hauptstoß mehrere andere Atome mit kleinem Abstand passieren müssen. Diese Ereignisse fließen entsprechend in die Änderung der Gesamtüberlebenswahrscheinlichkeit ein.

Zur Untersuchung tieferer Lagen oder zur Vermeidung zur Matrixeffekten sind Alkaliionen aufgrund ihrer hohen Überlebenswahrscheinlichkeit geeignet. Ihre Ionisationsniveaus befinden sich in der Nähe der Fermiveaus von Metallen. Die Tunnelwahrscheinlichkeit für Elektronen vom Leitungsband ist damit die bestimmende Größe. Dies ist theoretisch von Nørskov et al. [76, 61] mit folgendem Resultat behandelt worden:

$$P^+ \propto \exp[-pC_1(E_i - e\phi + C_2)/C_3v_{\perp}] \quad (4.36)$$

Die Konstanten  $C_i$  beschreiben die Verschiebung der Position und die Breite der Energieniveaus während Annäherung und Entfernung des Ions in Bezug auf die Oberfläche.  $E_i$  ist die Ionisationsenergie und  $\phi$  die Austrittsarbeit der Oberfläche.

#### 4.1.8 Thermische Vibrationen

Obwohl die Gitterdynamik besser durch die Messung von Phonendispersionskurven, z. B. mit TEAS (Thermal Energy Atom Scattering) analysiert werden kann, ist die Ionenstreuung sensitiv auf thermische Vibrationen, da eine räumliche Umverteilung der Trajektorien erfolgt [80, 81]. Aufgrund der, in Bezug auf Phononenfrequenzen ( $\tau \propto 10^{-13}$ s) kleinen

Stoßzeit ( $10^{-15}$  s), werden die thermischen Vibrationen im allgemeinen durch statische Auslenkungen der Targetatome, die als unabhängig angenommen werden, berücksichtigt. Es wurden ebenfalls Korrelationseffekte diskutiert [82]. Wegen der starken Lokalisierung der Flussverteilung am Schattenkegelrand ist die relative Atomposition, sobald Mehrfachstreuung auftritt, entscheidend für die gemessenen Intensitäten. Bei Einfallswinkelspektren wird dieser Effekt gerade dazu ausgenützt. Ein Atom im Schattenkegel kann durch Auslenkung mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in den Schattenkegelrand eintauchen und somit Stoßparameter zugänglich machen, die zu einer Intensitätserhöhung führen. Ein Atom mit Ruhelage im Schattenkegelrand besitzt durch thermische Auslenkung nun eine nichtverschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Schattenkegel selbst und erniedrigt seinen Beitrag zur Gesamtintensität. Eine Abschätzung der Wahrscheinlichkeit für das zweite Atom eines Atompaars sich aufgrund thermischer Vibrationen außerhalb des Schattenkegels des ersten zu befinden wird in [78] gegeben. Bei den meisten Computersimulationen werden thermische Auslenkungen durch zufallsverteilte, unkorrelierte Vergabe von Atompositionen innerhalb einer vorgegebenen Zone im Sinne einer Standardabweichung modelliert. Die während der Berechnung einer Trajektorie festgehaltenen Positionen werden für jedes weitere Primärteilchen neu gezogen. Meist ist die räumliche Verteilung der Vibrationsamplituden isotrop. Die Größe der mittleren quadratischen Auslenkungen  $\langle \Delta u^2 \rangle$  kann nach dem Debye-Modell [79] in Hochtemperaturnäherung berechnet werden:

$$\langle \Delta u^2 \rangle = \frac{3\hbar^2 T}{M_2 k_B \Theta_D^2} \quad (4.37)$$

mit:

- $\hbar$  : Planck-Konstante
- $M_2$  : Masse des vibrierenden Atoms
- $k_B$  : Boltzmann-Konstante
- $T$  : Temperatur
- $\Theta_D$  : Debye-Temperatur

$\Theta_D$  ist ein Maß für die mittleren quadratischen Auslenkungen eines Atoms einer bestimmten Sorte in einer bestimmten Umgebung hinsichtlich der Bindungskräfte in Abhängigkeit von der Temperatur. Somit ist das Schwingungsverhalten ein und desselben Atoms und damit seine Debye-Temperatur abhängig von der Geometrie und dem Potential bezüglich

der Nachbarn. Insbesondere an der Oberfläche ändert sich die Debye-Temperatur relativ zum Volumen aufgrund des Kräfteungleichgewichts und einer möglicherweise eintretenden Umordnung durch Rekonstruktion. Es werden deshalb für unterschiedliche Atomsorten an Gitterplätzen unterschiedlicher Symmetrie eigene Debye-Temperaturen angegeben. Dabei muss zwischen verschieden indizierten Oberflächen unterschieden werden. Die unterschiedliche Freiheit äußert sich in räumlich anisotropen Werten für die Oberflächen-Debye-Temperatur: Ein Oberflächenatom kann sich z.B. in vertikaler Richtung mit größerer Amplitude bewegen als lateral. Man gibt somit Debye-Temperaturen senkrecht, parallel - und bei komplizierteren Symmetrien - längs bestimmter Kristallrichtungen an: z. B. bei (110)-Oberflächen flächenzentrierter Kristalle. An der Streuung der Literaturwerte lässt sich die Schwierigkeit der Bestimmung erkennen. Für Cu(110) werden Werte zwischen 260 K und 112 K bei einem Volumenwert von 315 K angegeben [61]. In dieser Arbeit wurde der MARLOWE-Code (siehe Kap. 4.3 auf Seite 42) erstmals so modifiziert, dass mit getrennten Werten für vertikale und parallele mittlere quadratische Auslenkungen gerechnet werden kann. Die hier als Startwerte verwendeten Debye-Temperaturen sind von Jackson (1974) aus dem Morse-Potential berechnete Werte aus [83]. Ein Auszug ist in Tabelle 4.1 aufgeführt.

	$(100)_\perp$	$(100)_\parallel$	$(110)_\perp$	$(110)_\parallel^{[001]}$	$(110)_\parallel^{[0-11]}$	$(111)_\perp$	$(111)_\parallel$
Cu	192	292	191	303	181	196	328
Ag	142	203	142	209	137	147	226
Au	110	152	111	156	106	116	168

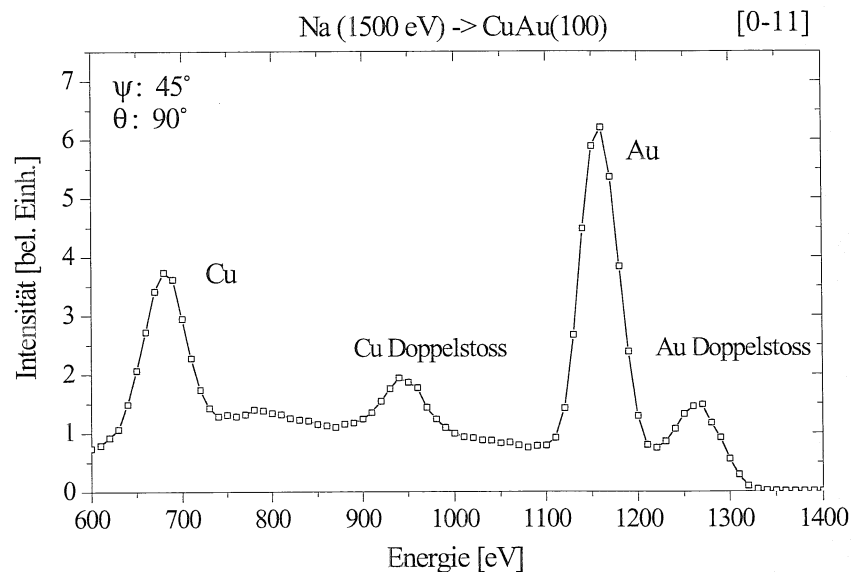
**Tabelle 4.1:** Oberflächen-Debye-Temperaturen in K für verschiedene Oberflächen und 3d-Übergangsmetalle aus [83].

## 4.2 Streugeometrien

Aus den theoretischen Betrachtungen, insbesondere der Kinematik, der Trajektorien und der Gitterführung resultieren typische Streugeometrien:

### 4.2.1 Energieaufgelöste Intensitätsverteilung

Der grundlegendste Spektrentyp, das Energiespektrum der rückgestreuten Projektile, erlaubt je nach kinematischem Faktor, die Untersuchung der elementaren Massenzusammensetzung des Targets. Abbildung 4.9 zeigt  $Na^+$ -Streuung von einer CuAu-Oberfläche



**Abbildung 4.9:** Energiespektrum: (Projektile mit geringer Neutralisation)  $Na^+$ -Streuung von einer CuAu-Oberfläche bei  $\theta = 90^\circ$ . Die Maxima bei 670 eV und 1160 eV korrespondieren mit den Massen von Cu und Au, Einzelheiten im Text.

bei  $\theta = 90^\circ$ . Die Maxima bei 670 eV und 1160 eV entsprechen den Massen von Cu und Au. Wegen der großen Überlebenswahrscheinlichkeit ist ein hoher Anteil an Vielfachstreuung messbar. Insbesondere die im Wesentlichen zu den Doppelstoß-Ereignissen gehörenden Intensitäten bei etwa 950 eV und 1260 eV (für Cu und Au). Die Peak-Intensitäten sind ein Maß für die Zusammensetzung der Probe.

### 4.2.2 Polare Intensitätsverteilung, ICISS

Durch Erhöhung des Einfallswinkels  $\psi$  bei festem Steuwinkel  $\theta$  wird die Neigung des Schattenkegels (siehe Kap. 4.1.3 auf Seite 25) gegenüber der Probenoberfläche erhöht. Damit streift die Intensitätsüberhöhung am Rand des Schattenkegels über die Nachbaratome (siehe Abb. 4.10). Bei kleinen Einfallswinkeln (bis etwa  $10^\circ$ ) sind Stoßparameter, die zur

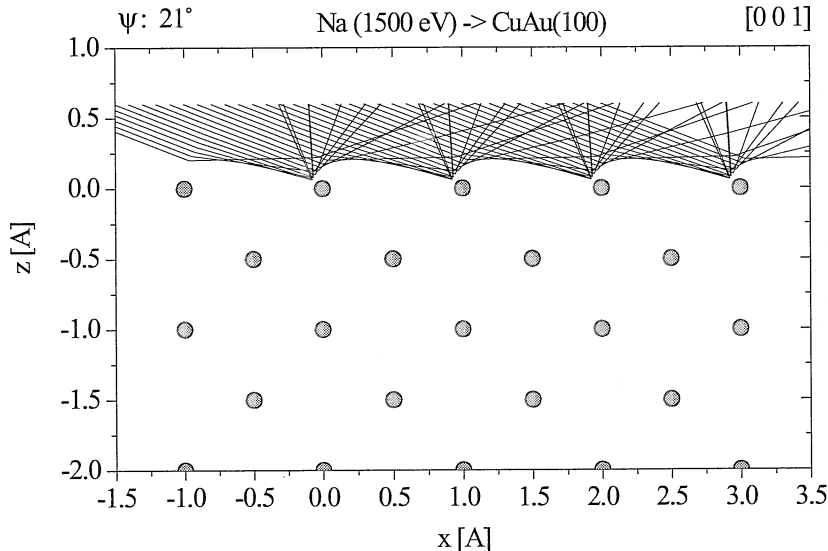
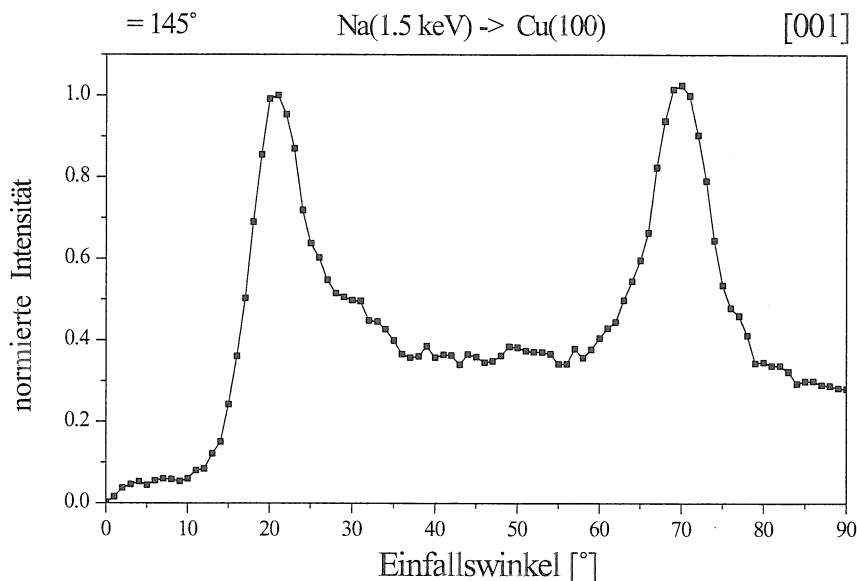


Abbildung 4.10: Verlauf typischer Trajektorien und Schattenkegelbildung bei einer CuAu(100)-Oberfläche;  $\psi = 21^\circ$ ,  $1,5 \text{ keV Na}^+$ -Projektile.

Rückstreuung in den typischerweise bei großen Streuwinkeln (in Apparaturen mit Neutralteilchendetektoren bis  $180^\circ$ ) positionierten Detektor, unzugänglich. Im Idealfall, d. h. bei perfekter Oberfläche, sinkt die Intensität dort auf null. Nicht verschwindende Intensitäten deuten auf Rauigkeit, thermische Vibrationen, etc. hin. Durch weitere Erhöhung des Winkels  $\psi$  wird der Schattenkegelrand schließlich beim kritischen Winkel  $\psi_c$  mit einem solchen Stoßparameter auf ein Nachbaratom gerichtet, dass die Flussüberhöhung in einem Intensitätsmaximum resultiert (siehe Abb. 4.11). In der Literatur wird für quantitative Auswertungen häufig der Winkel am Maximum oder Wendepunkte der aufsteigenden Flanke herangezogen. Der kritische Winkel ist bei gegebener Schattenkegelgestalt, Targeatomsorte, Energie und Streuwinkel eine Funktion des Atomabstandes. Umgekehrt ergibt sich die Möglichkeit, bei bekannten Atomabständen eine Eichung des Schattenkegels und somit eine Eichung der Abschirmlänge vorzunehmen (vgl. Kap. 8.1.1 auf Seite 73).

Die übliche Bezeichnung für Untersuchungen mit Hilfe von Einfallswinkelspektren ist



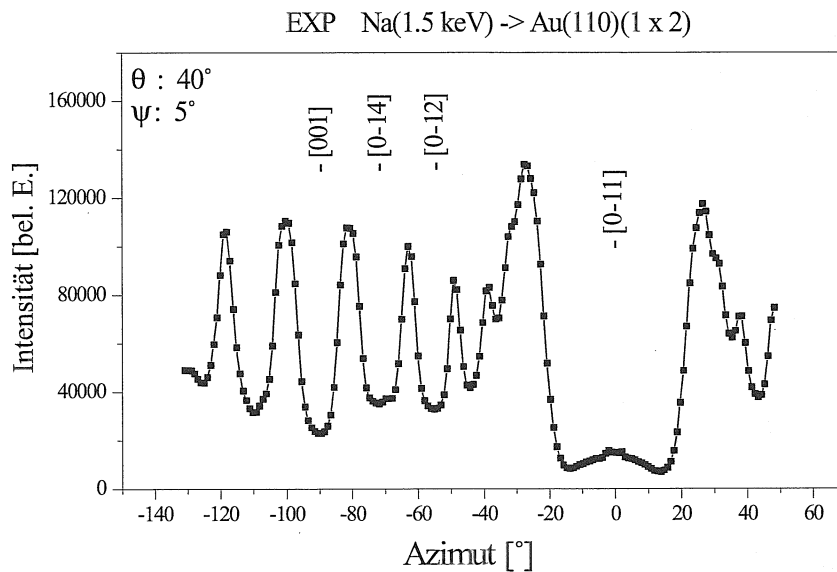
*Abbildung 4.11:* Einfallswinkelspektrum einer Cu(100)-Oberfläche bei  $\theta = 145^\circ$  und  $\text{Na}^+$ -Projektile in [001]-Richtung. Die Maxima bei  $21^\circ$  und  $69^\circ$  korrespondieren mit Streuung aus der ersten und dritten Atomlage

ICISS (Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy) und geht auf Aono [55] zurück. Bei Daley [86] wird das Konzept der "Hitting Probability" von Tromp et al. [57] für eine analytischen 2D-Lösung verwendet. Die zu betrachtenden Streu- und Blockierungskonfigurationen werden neben den restlichen Streuparametern eingegeben. Die berechneten Wahrscheinlichkeitsverteilungen der so vorher definierten Einzelereignisse werden anschließend zu einem Gesamtspektrum verknüpft. Dieser Code eignet sich ferner wegen der hohen Geschwindigkeit sehr gut zu Testzwecken auf dem PC [56].

### 4.2.3 Azimutale Intensitätsverteilung

Nach Kap. 4.1.6 auf Seite 31 kann durch geeignete Anpassung des Einfallswinkels  $\psi$  (etwa  $5^\circ - 15^\circ$ ), ähnlich dem Kleinwinkelregime der polaren Spektren (ICISS), die Zugänglichkeit von Stoßparametern, die mit mittleren Streuwinkeln (z.B.  $45^\circ$ ) korrespondieren, in einen Grenzbereich gebracht werden. Bei gleichzeitigem Unterschreiten des kritischen Winkels für Gitterführung werden solche Stoßparameter unzugänglich. Überstreicht die Streuebene durch Variation des Azimutwinkels  $\phi$  eine kristallographische Richtung der Oberfläche und wird dabei der Grenzwinkel für Gitterführung unterschritten, sinkt die Intensität wegen

der Wahrscheinlichkeit der axialen Gitterführung in dieser Richtung. Derartige Minima sind ein Maß sowohl für die Struktur, da ihre angularen Positionen mit Richtungen linearer oder planarer Ordnung verknüpft sind, als auch für die kristalline Perfektion der Oberfläche, da die Wahrscheinlichkeit der Dekanalisierung mit der Unordnung wächst. Abb.



**Abbildung 4.12:** Azimutspektrum einer Au(110)-Oberfläche bei  $\theta = 45^\circ$  und  $\text{Na}^+$ -Projektile. Das breite Minimum bei  $0^\circ$  korrespondiert mit den "Gräben" der "missing-row"-Rekonstruktion in der kristallographischen Richtung [0-11].

4.12 zeigt die azimutale Intensitätsverteilung der Natriumstreuung bei  $\psi = 12^\circ$  und  $\theta = 40^\circ$  an einer Au(110)(1 x 2)-Oberfläche. Die Gräben der "Missing Row"-Rekonstruktion in [0-11]-Richtung sorgen für ein ausgeprägtes Minimum in dieser Richtung. Umgekehrt resultieren nach Überschreiten des kritischen Winkels Maxima.

### 4.3 Computersimulationen

Die Erkenntnis, dass der Verlauf der Trajektorien energiereicher Ionen eng mit der Kristallstruktur verknüpft ist, hat eine intensive Beschäftigung mit der Berechnung von Teilchentrajektorien hervorgerufen. Im Gegensatz zu RBS (Rutherford Back Scattering Spectroscopy) und MEIS (Medium Energy Ion Spectroscopy) war man bei der Interpretation von LEIS-Daten weniger stark auf Simulationen angewiesen [14]. Es wurden auch ohne Simulationsaufwand bedeutsame Resultate erzielt. Für weitergehende Betrachtungen jedoch, wie kleine Änderungen von Atompositionen, etwa bei Rekonstruktionen, oder um tiefere Einblicke in Streugeometrien und Mechanismen zu erhalten, sind Computersimulationen notwendig [14, 11, 91],

In dieser Arbeit wurden Computersimulationen erstmals zur quantitativen Bestimmung der Elementzusammensetzung (zweite Atomlage bei CuAu(100), siehe Kap. 8.2.3 auf Seite 91) sowie allgemein als tragendes Element für die Auswertungen eingesetzt.

Folgende, für die quantitative Interpretation von Intensitäten aus der niederenergetischen Ionenstreuung, kritische Punkte sollen mit Hilfe von Computersimulationen behandelt werden. Sie resultieren direkt aus den Konsequenzen der theoretischen Betrachtungen. Veränderungen der Intensitäten durch:

- Fokussierung und andere substanzielle Beiträge von Vielfachstreuereignissen, resultierend aus den hohen Wirkungsquerschnitten.
- Neutralisation von Edelgasprojektilen bei Detektion ausschließlich geladener Teilchen.

Ziel war das betrachtete Ion-Target-System nicht als ganzes analytisch zu beschreiben, sondern die Geschichte eines jeglichen in einen bestimmten Raumwinkel gestreuten Teilchens auf atomarer Skala zu verfolgen und so physikalische Effekte (z. B. Fokussierung, Neutralisation) am Ort ihres Auftretens zu berücksichtigen. Somit müssen also die Trajektorien für alle simulierten Primärteilchen generiert werden und die im fraglichen Detektor (Raumwinkelement) registrierten anschließend für Analysezwecke zur Verfügung stehen. Wegen der in Kap. 4.1.1 auf Seite 18 erläuterten Voraussetzungen (kleine Stoßzeiten, sequenzielle Behandlung der Einzelstöße) eignet sich dazu ein 3D-BCA-Code. MARLOWE [16] ist das erste und ein gegenwärtig weit genutztes leistungsfähiges Monte Carlo-Programm, das 3D-Streuung an kristallinen Target-Systemen in der erforderlichen Weise modellieren kann.



### 4.3.1 Zum Code

MARLOWE enthält eine Anzahl von Routinen zur Target-Generierung, Suche nach Kollisionspartnern, Berechnung des eigentlichen Stoßes durch Auswertung des Streuintegrals und des Zeitintegrals mittels einer Vierpunkt-Gauss-Mehler-Quadratur, Erzeugung der Stoßkaskaden, Einbindung verschiedener Potentiale sowie zur Analyse. Je nach Anforderungen wird nur der benötigte Satz von Komponenten zu einem lauffähigen Code verbunden. Es existieren zwei Hauptmodi:

- Volle Kaskadenerzeugung, d. h. alle Folgeereignisse nach einem Primärstoß werden berechnet.
- Nur Primärteilchen: Es werden ausschließlich die Trajektorien des Projektils erzeugt.

Beide unterscheiden sich erheblich in Laufzeit und zur Verfügung stehender Variablenkapazitäten, z. B. der Menge an erlaubten simultanen Kollisionen. Da die Rechenzeiten erheblich sind (je nach Target-Komplexität, Projektil und Streugeometrie) müssen, um genügend Statistik zu erhalten, etwa  $10^6$  bis  $10^7$  Teilchen für ein Energiespektrum berechnet werden. Dazu werden Rechenzeiten auf RISC-Workstations oder sehr schnellen PCs von mehreren Stunden benötigt. Für ICISS oder Azimut-Spektren müssen zwischen 16 und 90 Energiespektren berechnet werden, was oft eine Rechenzeit von Tagen bis Wochen, selbst bei Parallelbetrieb mit maximal 6 RISC-CPU's (eines Clusters am IPP-Rechenzentrum) bedeutet. Wegen der häufig langen Wartezeiten wurde im Lauf der Arbeit ein PC mit zwei 800 MHz CPU's eigens für Simulationen aufgestellt. Dort wurde MARLOWE mit gewissen Modifikationen implementiert. Nach der ersten Test- und Anpassungsphase bzgl. einiger numerischer Größen, die für Entscheidungszwecke benötigt werden und auf die Maschine abgestimmt sein müssen, wurde ein stabiler Lauf erreicht. Um den Geschwindigkeitsvorteil des Nur-Primär-Modus nützen zu können, ohne auf die damit fehlenden Ressourcen verzichten zu müssen, musste verschiedenen Variablen im Quellcode deutlich mehr Speicherplatz zugewiesen werden. Dennoch benötigt ein angulares Spektrum von  $0^\circ$  bis  $90^\circ$  in 3-Grad-Schritten auf zwei CPU's und zwei  $2 \cdot 10^6$ -Primärteilchen etwa 15 bis 20 h.

Zur Bestimmung der Aufgabe wird eine Eingabedatei editiert und dem Programm übergeben. Der Kristall wird durch die Symmetrie-Elemente beschrieben, es werden Einheitszellen definiert, Oberflächen festgelegt und bei mehrlagigen Targets Schichten beschrieben. Das Programm macht Gebrauch von der Translationssymmetrie und erzeugt Nachbarlisten, aus denen nach gewissen Kriterien vor jedem Stoß neue Kollisionspartner selektiert

werden. So sind auch relativ komplizierte Targets beschreibbar. Details finden sich in [16, 61]. Weitere wesentliche physikalische Größen, die gezielt ausgewählt werden müssen, sind das Wechselwirkungspotential und die Vibrationsamplituden.

#### Vibrationsamplituden

(vgl. Kap. 4.1.8 auf Seite 35) Jedem in der Eingabedatei aufgelisteten Gitterplatz kann eine Vibrationsamplitude für eine bestimmte Atomsorte zugewiesen werden. Korrelationen werden nicht berücksichtigt. Die resultierende Verteilung der mittleren Auslenkungen war bislang gaussianisch-isotrop in  $x$ ,  $y$  und  $z$ . Um den verschiedenen Schwingungsmöglichkeiten von Oberflächenatomen Rechnung zu tragen, wurde der Quellcode so modifiziert, daß zur Oberfläche vertikale und laterale Komponenten der Vibrationsamplituden verschieden sein können. Die jeweiligen Werte werden innerhalb eines hier erstellten externen Steuerprogramms vorher aus den korrespondierenden Oberflächen- und Volumendebyetemperaturen in Hochtemperaturnäherung berechnet und automatisch in die Eingangsdatei übertragen. Die fast ohne Korrekturen verwendeten Debye-Temperaturen finden sich in Tabelle 4.1 auf Seite 37.

#### Potential

Hier wurde das Thomas-Fermi-Molière-Potential (vgl. Theorie, Wechselwirkungspotentiale) verwendet. Die Wahl der Abschirmlänge  $a$  stellte sich als sehr kritisch heraus und wurde mit Hilfe von Eichproben bestimmt, siehe Kap. 8.1 auf Seite 71.

Inelastische elektronische Verluste werden von MARLOWE berücksichtigt. Auf Details soll hier jedoch nicht eingegangen werden. Bei manchen Spektren könnte eine Verschiebung der Peaks möglicherweise mit einer Überbetonung zusammenhängen, Einzelheiten wurden nicht verfolgt.

#### 4.3.2 Analyse der Trajektorien

Durch 3D-Modellierung mit dem Programm MARLOWE wird die Fokussierung natürlicherweise simuliert, nicht aber die Neutralisation. Es wurde mit Unterstützung durch [87] eine Analyseroutine entwickelt, die die Auswertung der Trajektorien aller in einem bestimmten Raumwinkel detektierten Teilchen gestattet. Dies ermöglicht die Zerlegung eines Spektrums hinsichtlich seiner Beiträge in Abhängigkeit von der Zahl der Stöße, der "distance of closest approach", der Flugzeit, der Weglänge und der tiefsten Streulage. Zur

Berücksichtigung der Neutralisation werden die Spektren nach Anwendung einfacher Neutralisationsmodelle entsprechend der obigen Zerlegung wieder zusammengesetzt. Durch Vergleich mit experimentellen Ergebnissen sind die so gewonnen numerischen Daten hilfreich für die Interpretation von Vielfachstreubeiträgen, zur Charakterisierung des Einflusses der Neutralisation, zur Gewinnung charakteristischer Neutralisationsparameter und zur Oberflächenstrukturanalyse. Die von MARLOWE erzeugten Trajektorien- und Asymptoten-Schnittpunkte, vgl. 4.1.1 auf Seite 18, die Koordinaten der Gitterplätze der Kollisionspartner sowie den aktuellen Streuwinkel und die aktuelle Energie. Diese Datensätze existieren für jede Kollision des betreffenden Projektils. Damit sind sämtliche wichtigen Kollisionsparameter und die Trajektorien als Polygonzug von Asymptotenschnittpunkt zu Asymptotenschnittpunkt bekannt. Diese Daten können sehr umfangreich sein (40 MB pro Spektrum und virtuellem "Detektor"). Bei einem Durchlauf des Analyseprogramms werden aus Geschwindigkeitsgründen zuerst alle Daten eingelesen. Anschließend werden entlang der Trajektorie die Daten jeder einzelnen Kollision abgefragt und diese nach beliebig wählbaren Kriterien wieder aufgesammelt. Dieses wird für alle Projektile wiederholt und die so modifizierten Spektren werden ausgegeben.

Als Beispiele dienen einkristallines Cu(100), polykristallines Cu, ein  $Rh/TiO_2$ -Modellkatalysator und die rekonstruierte Au(110)( $1 \times 2$ )-Oberfläche. Das erste Beispiel, Cu(100), soll als Illustration zur Fokussierung und Neutralisation dienen. Gezeigt sind graustufenkodierte Intensitäten bei symmetrischem Ein- und Ausfall (jeweils  $45^\circ$ ) der Primärteilchen  $Na^+$  und  $Ne^+$  unter Variation des Azimutwinkels  $\phi$  und der Energie. In der Abbildung 4.13 zeigt Fig. 1  $Na^+$ -Streudaten. Da die Oberfläche nur aus Cu besteht, befindet sich das Hauptmaximum (Einzelstoß) an der durch die Kinematik bestimmten Stelle ( $\approx 690\text{eV}$ ). Weitere Maxima resultieren aus Mehrfachstreueignissen, die aufgrund kinematischer Nichtlinearitäten auch bei höheren Energien liegen können. Nach rechts ist die azimutale Drehung der Streuebene gegenüber einer [010] Richtung ( $= 0^\circ$ ) dargestellt. Hier treten strukturelle Aspekte in Erscheinung, insbesondere das Fokussierungsmaximum bei  $45^\circ$  sowie die ebenfalls durch Fokussierung verstärkte Doppelstoßintensität bei etwa 950 eV. Da  $Na^+$ -Ionen eine hohe Überlebenswahrscheinlichkeit haben, sind die genannten Charakteristika deutlich erkennbar und stimmen im wesentlichen mit der Rechnung ohne Neutralisation in Fig. 2 überein. Berücksichtigt man bei denselben Simulationsdaten eine konstante Überlebenswahrscheinlichkeit von 20% bei jedem Stoß (s.u.), so erhält man die Verteilung in Fig. 4. Der Fokussierungspeak ist nun verschwunden und das Mehrfachstremuster dra-

stisch verändert. Fig. 3 zeigt zum Vergleich Meßdaten von  $Ne^+$ -Ionen die einer starken Neutralisation unterliegen. Bis auf Abweichungen in der Energieskala wegen der geringeren

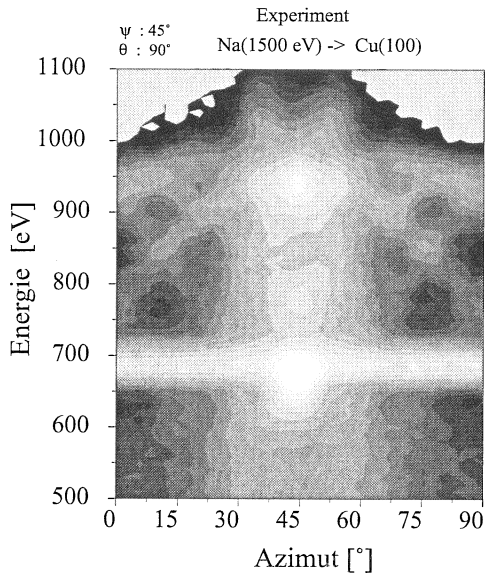


Fig. 1

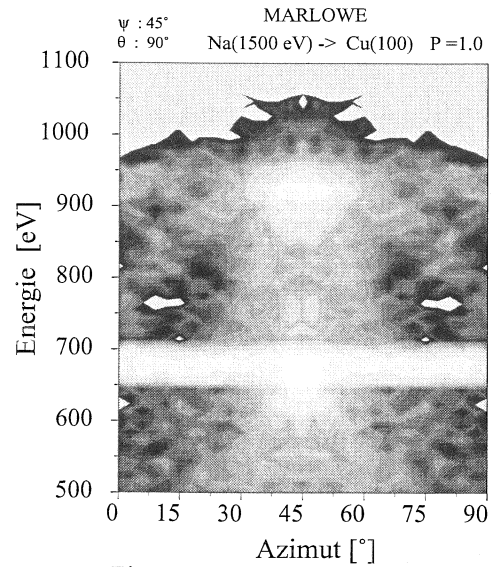


Fig. 2

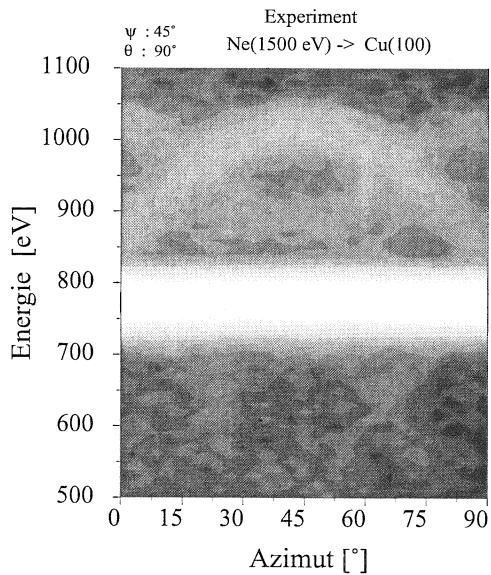


Fig. 3

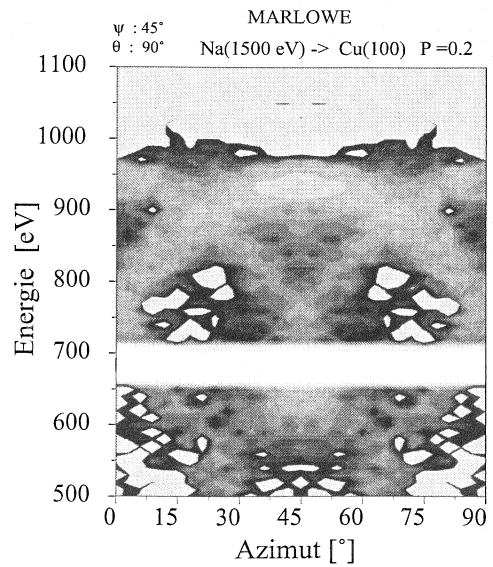


Fig. 4

Abbildung 4.13: Fig. 1 - 4: Experimentelle und gerechnete Daten zur Illustration von Neutralisations- und Fokussierungseffekten. Erklärung im Text.  $\psi = 45^\circ$  und  $\theta = 90^\circ$ .

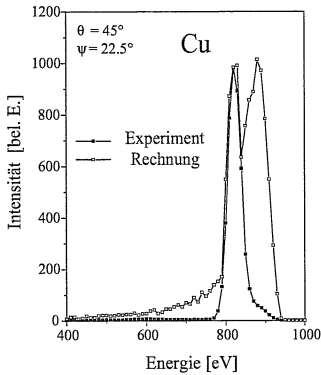
1.0 keV  $\text{Ne}^+$ -Streuung an  $\text{Cu}_{\text{poly}}$ 

Fig. i): Vergleich der experimentellen und gerechneten Intensitäten ohne Berücksichtigung der Neutralisation

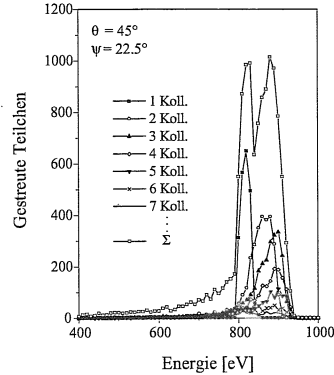


Fig. ii): Beiträge der Kollisionskaskaden nach Anzahl von Kollisionen

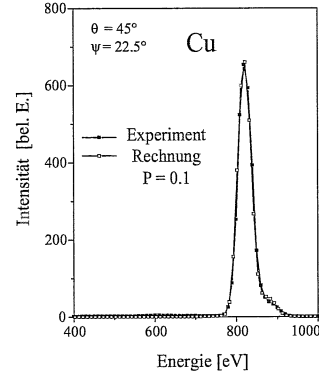


Fig. iii): Vergleich der experimentellen und gerechneten Intensitäten mit Berücksichtigung der Neutralisation und Energieauflösung

Abbildung 4.14: Experimentelle und gerechnete Daten der  $\text{Ne}^+$ -Streuung an polykristallinem Cu zur Illustration von Neutralisationseffekten.

Masse von Ne werden die Hauptbestandteile der Fig. 3 durch Berücksichtigung der Neutralisation in Fig. 4 reproduziert. Nun folgen Beispiele zur Behandlung der Spektren nach folgenden Trajektorienklassen: a) Anzahl an Kollisionen, b) „distance of closest approach“ und c) tiefste Streulage. a) In Fig. i) der Abbildung 4.14 ist die Intensität über der Energie aus Experiment und Rechnung von  $\text{Ne}^+$ -Streuung an polykristallinem Cu dargestellt. Der Vielfachstreuanteil zeigt sich auf der Hochenergieseite des Einzelstreupeaks und ist in der Simulation aufgrund der nicht berücksichtigten Neutralisation viel stärker ausgeprägt als in der Messung. Fig. ii) zeigt die entsprechende Zerlegung  $I_N(E)$  nach Anzahl  $N$  an Kollisionen, wobei eine Kollision durch ein Ablenkung um einen Minimalwinkel von  $4^\circ$  definiert wurde. Wird jede Kollision mit einer konstanten Überlebenswahrscheinlichkeit behaftet, so ergibt sich die Gesamtüberlebenswahrscheinlichkeit zu  $P(N) \propto P^N$  und die Rekombination des gesamte Energiespektrums wird gemäß

$$I(E) = \sum I_N(E) \cdot P^N \quad (4.38)$$

durchgeführt. So erhält man neben einer guten Anpassung an die Daten, dargestellt in Fig. iii) (gaußförmige Apparatfunktion mit  $\sigma \sim 11\text{eV}$  berücksichtigt), einen Neutralisationsparameter für die jeweilige Projektil /Targetkombination. (Hier:  $P = 0.1$

für  $Ne^+ \rightarrow Cu$ ). Er hat in diesem Fall die Bedeutung einer konstanten Einzelstoß-Überlebenswahrscheinlichkeit unter obigen Voraussetzungen. Dies ist ein erster einfacher Ansatz. b) Ein physikalisch bedeutungsvolleres Selektionskriterium ist die "distance of closest approach". Als Beispiel dient hierzu  $He^+$ -Streuung an nominell 0.5 Monolagen Rh auf  $TiO_2$  - einem Modellkatalysator [90]. Das Experiment in Abbildung 4.15 (rechts) zeigt gut aufgelöste Peaks für die Streuung von Rh, Ti und O. Die Simulation in Abb. 4.15 links, offene Symbole, jedoch zeigt eine breite, unstrukturierte Verteilung im niederenergetischen Teil des Spektrums, der in dieser Form nur schwerlich für analytische Zwecke zu gebrauchen wäre. Hier wird ein Modell verwendet, in dem die Überlebenswahrscheinlichkeit für eine Kollision mit der streuenden Spezies  $i$  bei kleinstem Abstand  $d_n$  durch  $P_i(d_n) = \exp(-d_i/d_n)$  gegeben ist. In Abbildung 4.15 links, geschlossene Symbole, ist gezeigt, daß durch ein derartiges Vorgehen die experimentellen Spektren ebenfalls gut reproduziert werden können. Die bemerkenswerten Vielfachstreubeiträge

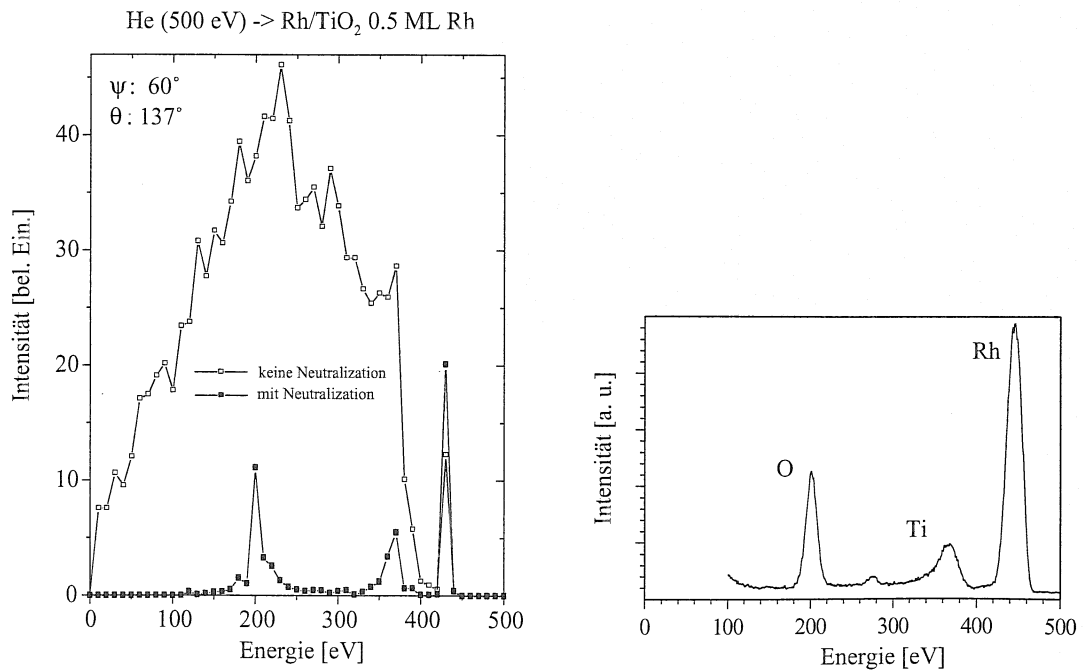
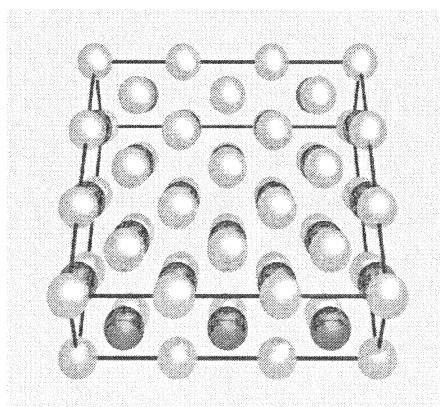


Abbildung 4.15: 500 eV He Streuung von einem aus etwa 0.5 Monolagen Rh auf  $TiO_2$  bestehenden Modellkatalysator. Links: Simulierte Spektren mit (geschlossene Symbole) und ohne (offene Symbole) Neutralisation. Rechts: Experimentelles Spektrum.

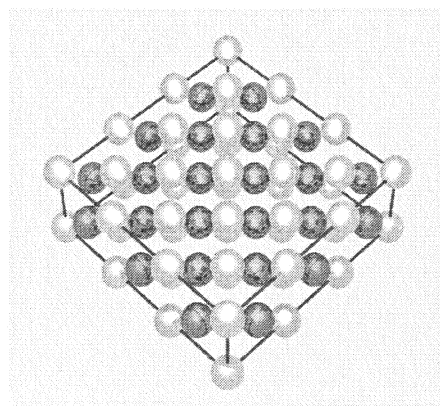
müssen um etwa einen Faktor 5 reduziert werden um die experimentelle Situation zu erreichen. Dies impliziert etwa 10 Kollisionen bei charakteristischen Abständen  $d_i$ , die Einzelstoßüberlebenswahrscheinlichkeiten unter der herrschenden Streugeometrie zwischen 0.7 und 0.8 entsprechen. Die für die Anpassung der Rechnung ans Experiment verwendeten charakteristischen Abstände für Sauerstoff, Titan, und Rhodium sind:  $d_O = 0.04 \text{ \AA}$ ,  $d_{Ti} = 0.125 \text{ \AA}$ ,  $d_{Rh} = 0.085 \text{ \AA}$ . Aspekte der Trajektorienzerlegung nach tiefster Streulage finden sich in Kap. 8.1.2 auf Seite 75.

## 5 Vorgehen bezüglich Experiment und Rechnung

Im Folgenden werden die Streugeometrie und das Vorgehen für die Bestimmung der Konzentration der ersten und zweiten Atomlage von CuAu(100) dargestellt. Aufgrund der speziellen Symmetrie der fcc-Kristallstruktur eignet sich eine Streugeometrie mit symmetrischem Ein- und Ausfall der Sondenteilchen bei jeweils  $45^\circ$ . Dies entspricht einem Einfallswinkel  $\psi$  von  $45^\circ$  und einem Streuwinkel  $\theta$  von  $90^\circ$ . Damit ist es möglich, durch Justierung der Streuebene entlang einer  $[001]$ -Richtung alle tieferen Lagen abzuschatten. Durch azimutale Drehung um  $\phi = 45^\circ$ , was einer Justierung parallel zur  $[0-11]$ -Richtung entspricht, wird die zweite Lage zugänglich. Dies ist in Abbildung 5.1 aus der Perspektive eines unter  $\psi=45^\circ$  einfallenden Teilchens dargestellt. Gemessen werden die Intensitäten



$[001]$



$[0-11]$

*Abbildung 5.1: Fcc-Struktur aus der Perspektive eines unter  $45^\circ$  einfallenden Teilchens dargestellt. Links: Streuebene parallel zu einer  $[001]$ -Richtung, rechts: Streuebene parallel zu einer  $[0-11]$ -Richtung. Die Farben kennzeichnen hier gerade und ungerade Atomlagen.*



---

in Abhängigkeit der Energie unter azimuthaler Variation:

$$I = I(E, \phi)_{\psi=45^\circ, \theta=90^\circ} \quad (5.1)$$

Dies liefert gleichzeitig eine Massen- und Lagensensitivität. Die Abbildungen 5.2 auf der nächsten Seite, 5.3 auf Seite 53, und 5.4 auf Seite 54 zeigen vollständige gerechnete Intensitätsverteilungen als Funktion von  $E$  und  $\phi$  für 1,5 keV  $Na^+$ -Ionen gestreut an fcc-Modellkristallen folgender Kompositionen (Die Rechnungen beinhalten bereits die gesamte durch die Eichproben gewonnene Information: Berücksichtigung anisotroper thermischer Vibrationen entsprechend einer Temperatur von 450° C und angepaßter Potentiale; wegen der langen Rechenzeit wurden die Spektren von 0° bis 45° erzeugt und anschließend an  $\phi = 45^\circ$  gespiegelt.):

- a) Erste Lage 100 Prozent Au, zweite Lage 0 Prozent Au.
- b) Erste Lage 0 Prozent Au, zweite Lage 100 Prozent Au.
- c) Erste Lage und zweite Lage statistische Gleichverteilung von Cu und Au.

Die Daten wurden mit einer gaussischen Apparatefunktion variabler Breite gefaltet. Sie wurde für die Energie, die mit Cu korrespondiert zu 22 eV Breite und für Au zu 34 eV Breite bestimmt. Dazwischen wird linear interpoliert. Dies trägt einem konstanten Anteil (Energiebreite des Primärstrahls) und einem variablen Anteil (energieabhängige Auflösung des Analysators) Rechnung.

Die jeweils unteren Abbildungen zeigen die Intensitäten bei den Energien 670 eV entsprechend der Masse für Cu und 1160 eV entsprechend der Masse für Au. Dieses Vorgehen stimmt mit der Gewinnung der experimentellen Daten überein. Wegen des alleinigen Vorhandenseins von Au an der Oberfläche im Fall a) findet man eine isotrope Intensitätsverteilung in  $\phi$ . Die Doppelstreueignisse sind ebenfalls sichtbar. Cu-Beiträge aus der zweiten Lage einschließlich Doppelstreuintensität existieren nur in [0-11]-Richtung (45°), wie erwartet. Im umgekehrten Fall b) ist das Cu-Signal nahezu isotrop in  $\phi$ . Au-Intensität wird ebenfalls nur in [0-11]-Richtung gefunden, der Betrag ist jedoch etwa doppelt so hoch und das Maximum etwas zu niedrigeren Energien verschoben. Diese Verhältnisse sind in c) gleichzeitig sichtbar: nahezu isotrope Intensitätsverteilungen, außer in [0-11]-Richtung, sowie erhöhte Peak-Intensitäten verbunden mit einer leichten Energieverschiebung. Eine Trajektorienanalyse zeigt, dass die anomalen Intensitäten durch eine Fokussierung der Atome der ersten Lage auf die nächsten flächenzentrierten Gitterplätze der zweiten Lage in Vorwärtsrichtung entstehen. Die Flusserhöhung taucht auf, da der

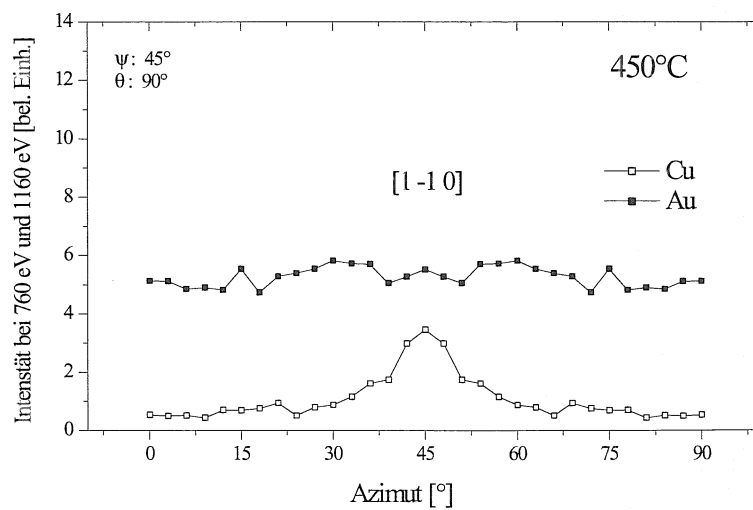
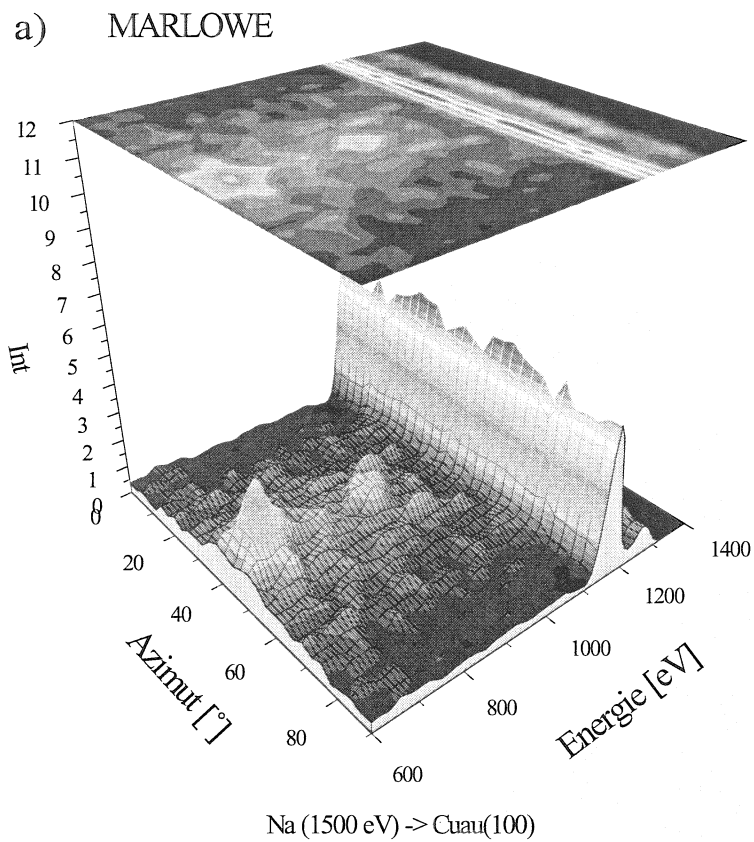


Abbildung 5.2: Gerechnete Spektren des Grenzfallles a) : 100% Au in der 1. Lage, 0% Au in der 2. Lage.

b) MARLOWE

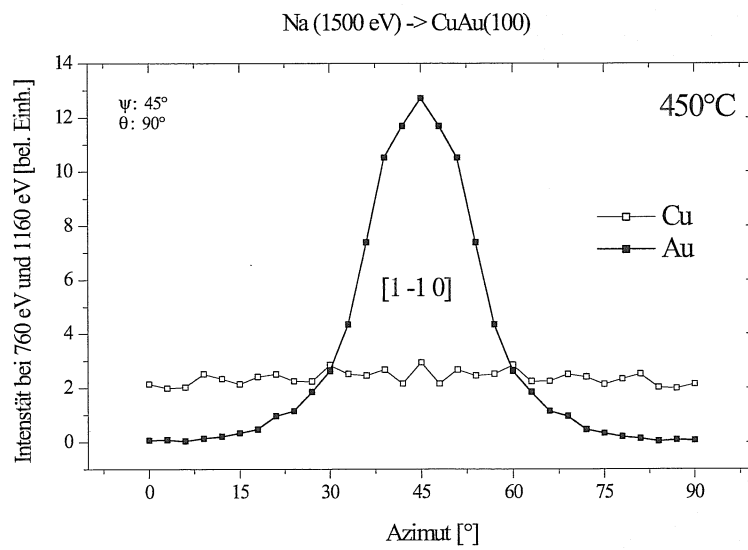
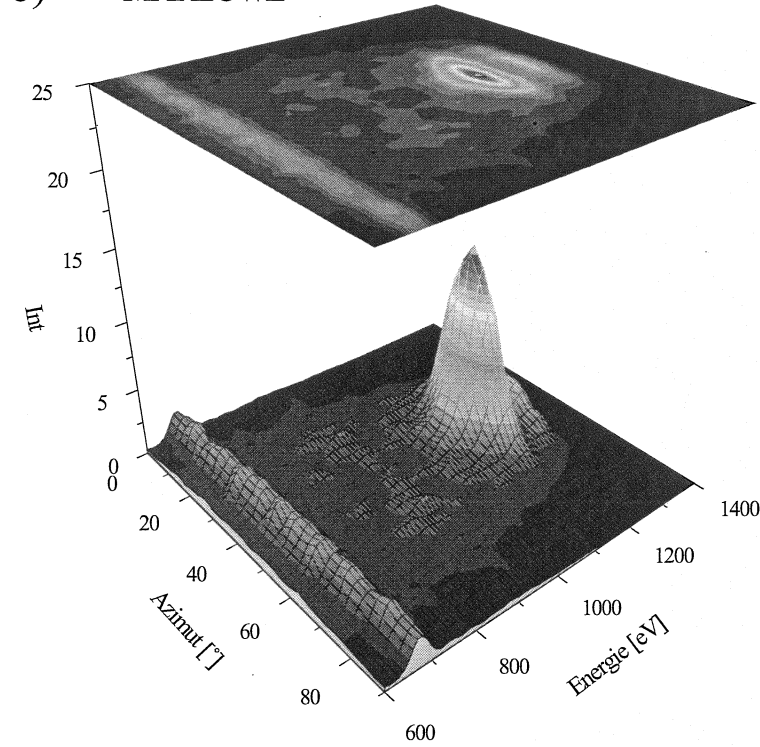


Abbildung 5.3: Gerechnete Spektren des Grenzfalles b) : 0% Au in der 1. Lage, 100% Au in der 2. Lage.

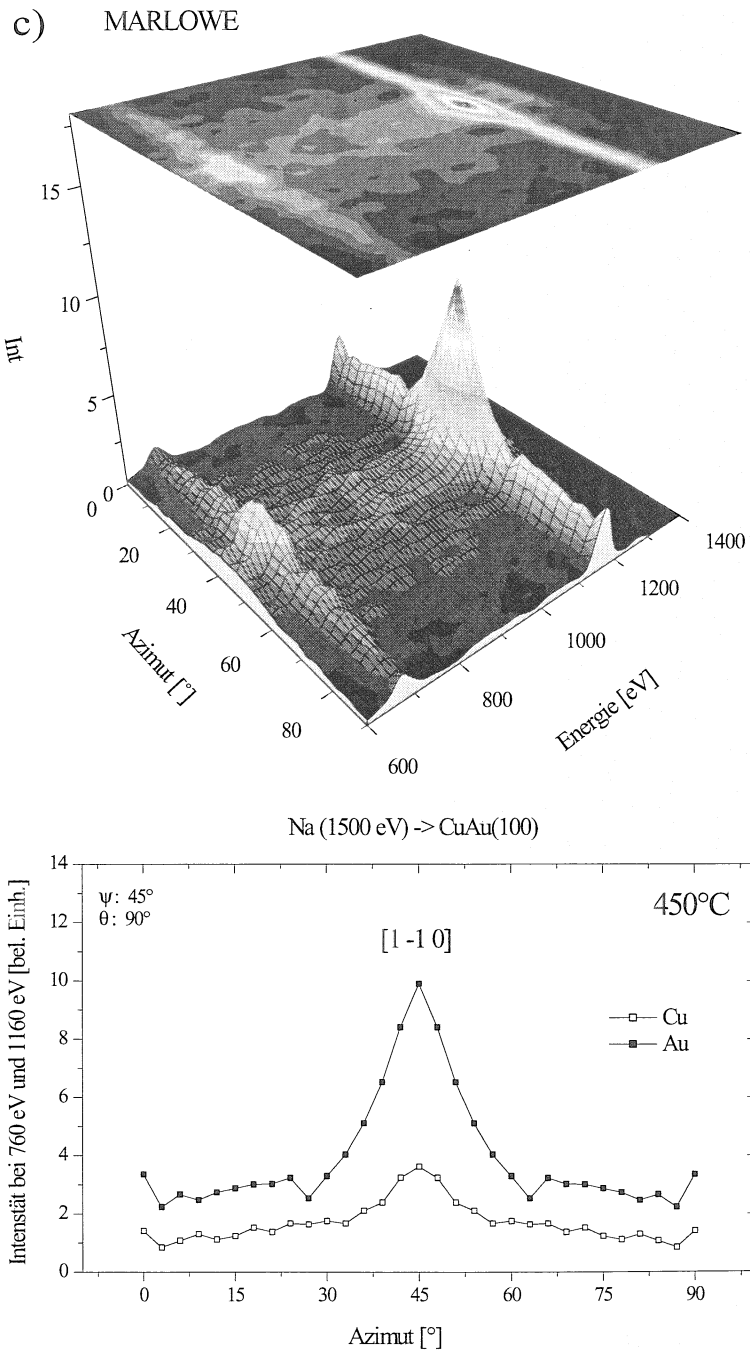


Abbildung 5.4: Gerechnete Spektren des Grenzfalles c) : 50% Au in der 1. Lage, 50% Au in der 2. Lage, statistisch gleichverteilt.

---

Rand des Schattenkegels in dieser Geometrie und chemischen Konstitution die genannten Atompositionen in zweiter Lage schneidet. Die Energieverschiebung ist ein Resultat des vorangehenden Kleinwinkelstoßes am betreffenden Atom der ersten Lage. Dies zeigt klar, dass bei der Bestimmung der chemischen Komposition dieses Systems Struktureffekte in Betracht gezogen werden müssen. Die Intensitätserhöhung durch Fokussierung ist bei Au viel stärker als bei Cu, wie man anhand der unteren Abbildungen erkennt (Schnitte bei Cu- und Au-Energien). Folgerungen: Diese Tatsache kann als ein sensitiver Indikator für die Au-Konzentration in der zweiten Lage, die nach den bereits untersuchten Systemen [6, 10] als gering erwartet wird, verwendet werden. Wegen Fokussierungseffekten muss das Potential geeicht und mit realistischen Vibrationsamplituden gearbeitet werden. Bemerkung: Für die Rechnungen a) bis c) flossen die im Verlauf der Arbeit gewonnenen Daten diesbezüglich ein. Diese sind in [89] noch nicht enthalten, was an der qualitativen Aussage nichts ändert, quantitativ jedoch eine Überbetonung der Fokussierung bei den Au-Intensitäten der zweiten Lage um einen Faktor 5 bis 6 bewirkt. Dadurch wird die Wichtigkeit dieser Gesichtspunkte nochmals unterstrichen. Die entsprechenden Eichmessungen finden sich in Kap. 8.1 auf Seite 71. Die Auswertung erfolgt durch Messung von Spektren der hier beschriebenen Art unter Vergleich mit korrespondierenden Rechnungen.

## 6 Zum Experiment

Die LEIS-Daten wurden an der Apparatur ALI der Abteilung für Oberflächenphysik am IPP gewonnen. Der experimentelle Aufbau zur Streuung niederenergetischer Ionen wurde hinsichtlich der Ionenquelle des Vakuumgefäßsystems sowie des Energie-Analysators und Detektors übernommen. Eine detaillierte Beschreibung findet sich in [93]. Alle anderen Komponenten wurden entweder verändert, ausgetauscht oder erstmals hinzugefügt. Dazu gehören sämtliche Gaseinlasssysteme und deren Steuerungen, die gesamte Elektronik sowie deren Stromversorgungen. Der Manipulator wurde komplett erneuert und mit Motoren in  $\psi$  und  $\phi$  versehen sowie modifiziert. Eine neue LEED-Diagnostik ist ebenfalls in Betrieb genommen worden. Zur Probenjustierung und Kontrolle wurde erstmals ein permanentes Kombinationssystem aus Lasern und einer Goldeinlage im Faraday-Becher verwendet. Die gravierendste Veränderung fand jedoch bei der Datenerfassung und Experimentführung statt. Es wurden vollständig neue Systeme aufgebaut und in Betrieb genommen. Dies ermöglichte die Automatisierung komplexer, mehrdimensionaler scans sowie deutlich verbesserte Signal-Rausch-Verhältnisse und Genauigkeiten. Im Folgenden werden die einzelnen System-Komponenten genauer erläutert.

### 6.1 Komponenten im UHV-Bereich

Abb. 6.1 auf der nächsten Seite zeigt das Schema des UHV-Systems, ein differentiell gepumptes Zweikammergefäß. Die Trennung befindet sich zwischen Ablenkmagnet und den strahlformenden Elementen und separiert die Kammern der Ionenquelle vom Rezipienten.

#### 6.1.1 Rezipient

Der Rezipient (120 L) wird über eine Standardkombination von Turbo- und Vorpumpe evakuiert. Sämtliche Pumpeneinheiten sind durch automatisch schließende Schieber von den Gefäßen getrennt, was ein beträchtliches Maß an Sicherheit beim Ausfall der

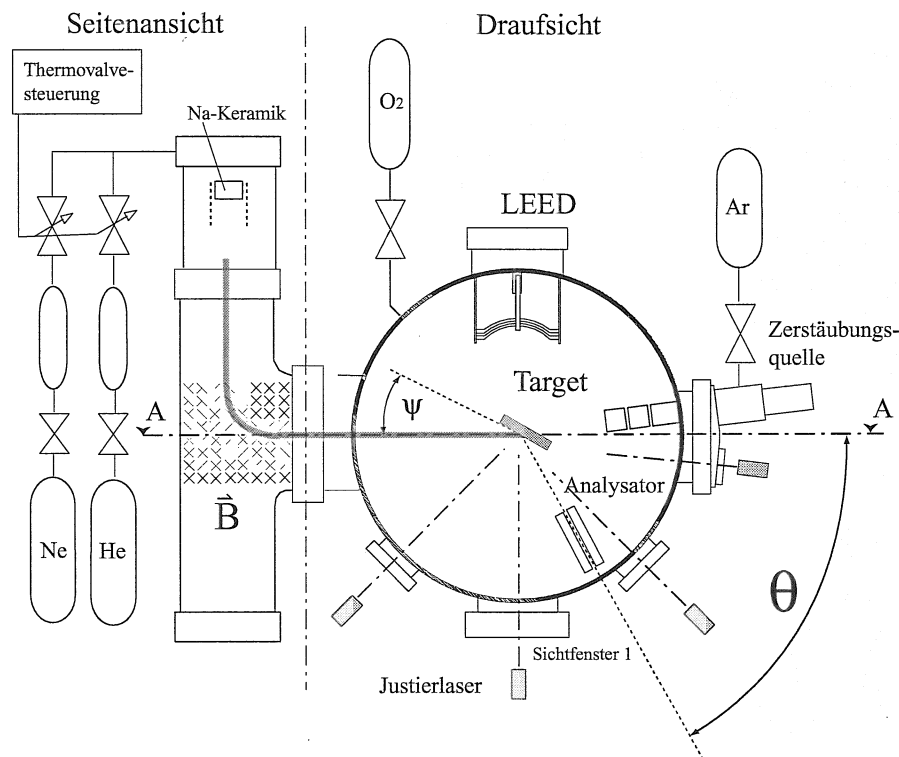


Abbildung 6.1: Schema des UHV-Systems mit Diagnostik-, Präparations- und Justiereinheiten. Grün: Einfallender Ionenstrahl.

Strom- bzw. Kühlwasserversorgung oder Lagerschäden und dergleichen gewährleistet. Nach etwa dreitägigem Ausheizen bei rund  $150^\circ\text{C}$  erreicht man nach Füllung des Baffles mit Flüssigstickstoff und kurzem Einschalten der Ti-Sublimationspumpe einen Basisdruck von etwa  $(3 - 5) \cdot 10^{-11}$  mbar. Dies konnte standardmäßig allerdings erst erreicht werden, nachdem der Manipulator ausgetauscht wurde und sämtliche Gasreservoirs direkt über neuartige Adapter (s. u.) angeflanscht wurden. Die Druckmessung erfolgt über ein Ionisationsmanometer mit automatischer Bereichsumschaltung. Bei einem Druck im Bereich  $10^{10} - 10^{11}$  mbar ist während der Meßzeit nicht mit einer Kontamination der Oberfläche durch das Restgas zu rechnen [10]. Die Zusammensetzung des Restgases wird mit einem Quadrupol-Massenspektrometer überprüft. Die Reinigung der Probenoberfläche ausschließlich mit dem Primärstrahl (was bei bereits präparierten Proben ausreichend sein mag) war für neue Targets unzureichend. Deshalb wurde die vorher stillgelegte Zerstäubungionenquelle wieder in Betrieb genommen. Um die Bewegungsfreiheit des Analysators minimal einzuschränken erfolgte die Positionierung zurückversetzt. Die

resultierende Dejustierung wurde durch geeigneten Betrieb der Ablenkplatten ausgeglichen. Aus der Verwendung der bereits erwähnten Adapter für die direkte Kupplung von Minican-Behältern an CF-Flansche resultierten folgende Verbesserungen:

- Vermeidung von teurem Edelgasverlust durch sonst aufgrund der zu erreichenden Reinheit nötigen mehrmaligen Spülungen des gesamten externen Gefäßes. Beim Füllen sind Minican und externes System druckgleich, die entsprechende Gasmenge geht ebenfalls verloren.
- Die durch das externe System entstehenden Verunreinigungen werden stark reduziert. Es ist kein langes Nachevakuiieren mehr erforderlich.
- Reduzierte Leckgefahr.
- Vollständige Gasmenge steht ständig zu Experimentierzwecken zur Verfügung.
- Großes Reservoir ermöglicht konstanten Fluß über längere Zeiten.

Es ist somit möglich, bei täglichem, mehrstündigem Betrieb der Zerstäubungsquelle bei  $P_{Ar} = 5 \cdot 10^{-5}$  mbar mit einer Füllung mehr als ein halbes Jahr zu arbeiten. Ein Wechsel des Minicanreservoirs erfordert zwar das Abpumpen des Ventilvolumens über dem Rezipienten, ist jedoch aufgrund der großen Kapazität meist mit einem Belüften, das aus experimentellen Gründen ohnehin notwendig wird, kombinierbar. Unter Anwendung folgender Parameter sind bei senkrechtem Einfall Targetströme von (10 - 15)  $\mu\text{A}$  gemessen worden: ( $U_{Be} : 1000$  V,  $I_{e^-} : 25$  mA,  $P_{Ar} : 5 \cdot 10^{-5}$  mbar, Target: CuAu).

Zu Experimentier- oder Reinigungszwecken kann Gas aus einem direkt mit dem Rezipienten verbundenen Reservoir angeboten werden. Die Regelung erfolgt über ein Feindosierventil, das direkt an den Glaskolben für hochreine Gase geflanscht ist. Hier wurde  $\text{O}_2$  zur Oxidation von Oberflächenkontaminationen angeboten.

### 6.1.2 Ionenquelle

Die Ionenquelle befindet sich in einem eigenen, durch eine Blende vom Rezipienten separierten, differentiell gepumpten Gefäßsystem. Der Druck im Rezipienten kann damit (typischer Arbeitsdruck  $4.5 \cdot 10^{-6}$  mbar) während des Betriebs mit Gasen etwa zwei Größenordnungen niedriger als in der Ionenquelle gehalten werden. Die Elektronenstoßionenquelle wurde von Grundner et al. entwickelt und ist in [94] beschrieben. Dieses Prinzip ist nach [94] für den hier relevanten Energiebereich von 0,5 keV bis etwa 2,0 keV am besten geeignet. Eine oder mehrere Glühkathoden erzeugen freie Elektronen, die durch eine



Spannungsdifferenz von etwa 200 V gegenüber des auf Beschleunigungspotential liegenden Gitters in den Anodenraum geschossen werden. Die hier durch Stoßionisation erzeugten Ionen werden mittels einer Extraktionsblende abgesaugt. Der Entstehungsort der Ionen ist nicht notwendigerweise in Gebieten die 100 Prozent Beschleunigungspotential aufweisen. Nach Durchlaufen der restlichen Beschleunigungsstrecke liegt das Intensitätsmaximum des Primärstrahls deshalb um Beträge von etwa 50 eV bei He ( $U_{Be} : 1500$  V) und etwa 70 eV bei Ne ( $U_{Be} : 1000$  V) niedriger als die Soll-Energie. Solche Offsets wurden durch eine Erhöhung der Beschleunigungsspannung derart kompensiert, daß die unter relativ kleinen Winkeln ( $\theta = 45^\circ$ ) gestreuten Projektile im Maximum Energien aufweisen, die mit den Simulationsrechnungen verträglich waren. Folgende Spannungen wurden z.B. gewählt: für 1 keV  $Ne^+$  :  $U_{Be} = 1073$  V, für 1,5 keV  $He^+$  :  $U_{Be} = 1550$  V. Für die Arbeit mit Alkali-Ionen (hier  $Na^+$ ) dient eine stationäre, koaxial am Eingang zum Anodenraum angeordnete, mit Natriumoxid angereicherte Keramik ( $\beta$ -Eukryptit-Keramik,  $m Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot n SiO_2$ ). Sie emittiert bei Temperaturerhöhung (ohmsche Heizung,  $\approx 9$  A, 1300 - 1400 K)  $Na^+$  Ionen. Ein auf 2 A reduzierter Filamentstrom ist nur noch zur Verhinderung der Adsorption von Na nötig. Die Heizung der Keramik muss auf ein - in Bezug zur Beschleunigungsspannung - geringfügig höheres Potential gehoben und somit isoliert aufgebaut werden. Da der effektive Entstehungsort direkt an der Keramikoberfläche ist, erfolgt die Kompensation der Primärenergie in negativer Richtung (für 1.5 keV  $Na^+$  :  $U_{Be} = 1490$  V).

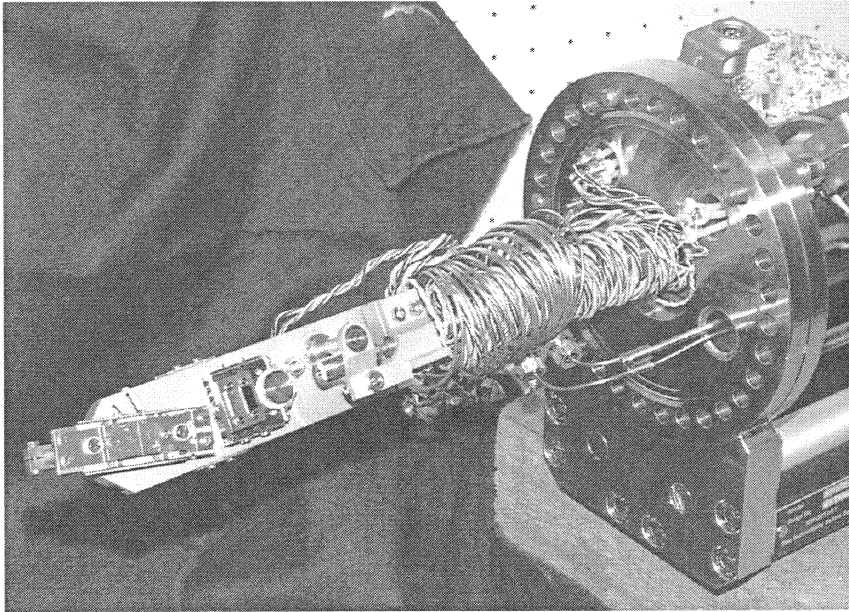
Die Ionen werden durch die Extraktionsblende aus dem Anodenraum abgesaugt und durchlaufen in der geerdeten Beschleunigungsstrecke das restliche Potentialgefälle. Eine Einzellinse mit anschließender Ablenkeinheit präpariert einen ersten Strahl dessen Intensität durch Strommessung an der Auffänger-Elektrode vor dem Magnetkrümmer abgeschätzt werden kann. Allerdings kann der dort gemessene Strom nur als Maß für die Intensität dienen, da Sekundärelektronenemission nicht berücksichtigt oder unterbunden wird. Die erzielten Werte sind in Tabelle 6.1 auf Seite 64 zu finden. Der Ionenstrahl enthält an dieser Stelle Restgasverunreinigungen und mehrfachgeladene Ionen (z. B. etwa 30 Prozent  $Ne^{2+}$  bei Ne-Betrieb), die beim Passieren des  $90^\circ$  Ablenkmagneten absepariert werden. Gleichzeitig findet eine Monochromatisierung, die durch feste Ein- und Austrittsblenden gegeben ist, statt. Die nächsten strahlformenden Elemente, bestehend aus Ablenkeinheit und Einzellinse, befinden sich im Rezipienten. Danach fällt der Strahl direkt auf das Target.

An dieser Stelle sollen die Änderungen und resultierenden Verbesserungen der Apparatur hinsichtlich der Strahlerzeugung erläutert werden: Wie schon bei der Zerstäubungsquelle angesprochen, wurden sämtliche Einlässe der Gasreservoirs mit Adaptern zur direkten

Verbindung mit Minican-Behältern (1L, 12 bar) ausgerüstet. Neue thermisch gesteuerte Feindosierventile sowie entsprechend einsetzbare Druckmessensoren im Einlasssystem und in der Quellenkammer gestatteten in Verbindung mit einem Regelkreis eine deutlich bessere Gesamtkontrolle. Dadurch konnte bei der Arbeit mit Edelgasen eine Druck- und damit Primärintensitätsstabilisierung erreicht werden, die Meßzeiten von 10 h bei der Arbeit mit He und 20 h bei Ne ohne Korrekturingriffe ermöglichten. Die ursprünglichen Korrekturintervalle betragen 0,5 - 1 h, was Langzeitmessungen und Datenvergleich erheblich erschwerte oder unmöglich machte. Im Bereich der elektrischen Versorgung wurden sämtliche Hochspannungsnetzteile durch neue mit großen Leistungsreserven ersetzt. Diese arbeiten nun nicht mehr im Grenzbereich und tragen damit zu einem stabilen Langzeitbetrieb bei. Insbesondere die Spannungsfestigkeit der erdfreien Stromversorgung der Heizung für die Na-Keramik wurde durch Umbaumaßnahmen in der Elektronikwerkstatt deutlich erhöht, was einen Langzeitbetrieb der Na-Quelle überhaupt erst ermöglichte. Dies ist von besonderer Wichtigkeit, da allein die thermische Stabilisierung - hier die kritische Größe für die Konstanz der Primärintensität - schon fünf bis acht Stunden dauert und Meßzeiten von zwölf Stunden anfielen. Ähnliche Maßnahmen wurden auch beim Steuergerät für die verschiedenen Potentiale innerhalb der Quelle durchgeführt. Resultate zeigten sich neben obigen Zeit- und Stabilitätsfaktoren ebenfalls in den Quellenausgangsströmen, gemessen am Auffänger: Gegenüber dem Anfangswert wurden Steigerungen um einen Faktor zwei bis drei erzielt.

### 6.1.3 Targetmanipulation und Justierung

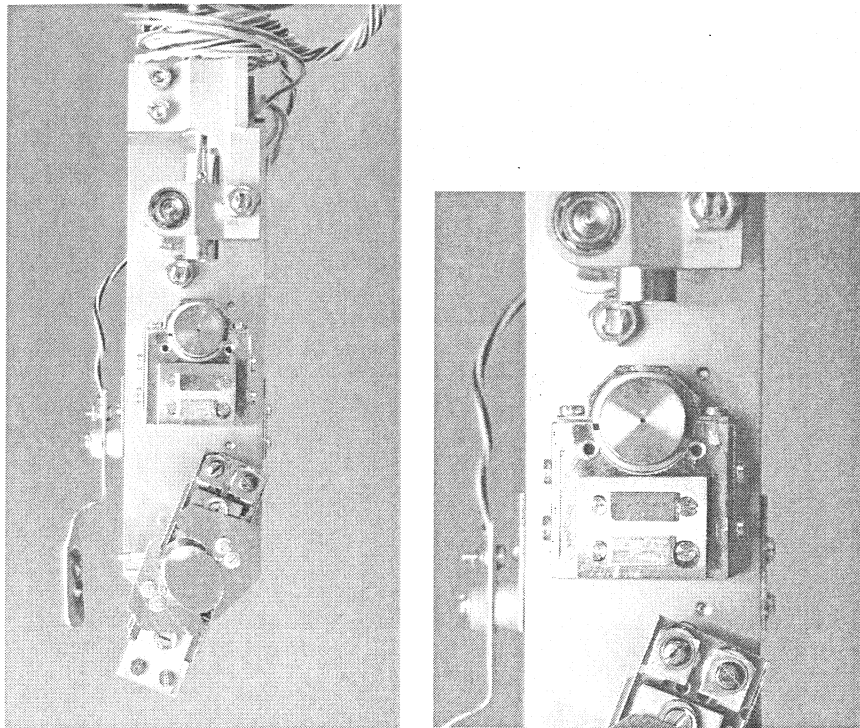
Wegen erheblicher Mängel des vorhandenen Manipulators in den Linearlagern und diversen Lecks sowie in einem stark eingeschränkten azimutalen Winkelbereich, wurde eine Neuanschaffung in Betracht gezogen. Das neue Modell (Vac.Gen. HPTWX, SH2), Abb. 6.2 auf der nächsten Seite, hat 150 mm Hub, x, y und z Positionen werden manuell verstellt, da in diesen Richtungen keine automatisierten Scans geplant sind. Die wichtigen Rotationen, Einfallswinkel  $\psi$  und Azimut  $\phi$ , sind motorisiert. Die Genauigkeit beträgt etwa  $0.25^\circ$ . Der Probenhalter in Abb. 6.3 auf Seite 62 ist in einer verlängerten Version zur Platzierung der Referenzproben und des Faradaybeckers montiert worden. Die axiale Verlegung der Thermoelement- und Heizungszuleitungen durch das Zentrum der azimutalen Rotation stellt einen Gewinn an Bewegungsfreiheit und Störungssicherheit dar. Die Elektronenstoßheizung ermöglicht Temperaturen im Dauerbetrieb bis  $1000^\circ\text{C}$  und kurzzeitig bis  $1200^\circ\text{C}$ . Die Probenaufnahme ist durch eine Cu-Litze (Durchmesser rund sechs bis acht Millimeter) über eine Saphirscheibe (kleiner Wärmewiderstand bei niedrigen Temperatu-



*Abbildung 6.2: UHV-Teil des neuen Manipulators.*

ren, großer bei hohen Temperaturen) mit dem Cu-Endstück der Flüssigstickstoff-Kühlung verbunden, was eine Abkühlung bis etwa  $-160^{\circ}\text{C}$  ermöglicht. Trotzdem war erst durch diverse Abänderungen des Probenhalters eine erfolgreiche Inbetriebnahme möglich. Kritisch bleiben nach wie vor die anisotropen Drehmomente durch die Cu-Litzen, die mitten im Meßbereich das Spiel umklappen und zudem eine ursprüngliche Schwankung der Probenoberflächennormale und bis zu  $4^{\circ}$  bewirken. Eine Reduzierung gelang durch Unterfütterung an geeigneten Stellen mit Distanzblechen.

Die Justierung der Probe auf dem Manipulator selbst erfolgte durch Kontrolle mit Lasern oder Laserdioden. Dazu wurde die Probe im azimuthalen Drehzentrum fixiert und die Abweichung der Oberflächennormale bei azimuthaler Rotation durch Unterlegen (s. o.) minimiert ( $< 0,5^{\circ}$ ). Abschließend wurde die Probenoberfläche durch eine Verschiebung des gesamten Probenhalters ins Drehzentrum der Einfallswinkelrotation ( $\psi$ ) gebracht. Hier ist eine exakte Positionierung insbesondere für ICISS-Spektren (Definition in Kap. 4.2.2 auf Seite 39) unumgänglich. Für die Justierung nach dem Einbau relativ zu Primärstrahl und Detektor wurden drei Diodenlaser stationär an den Sichtfenstern montiert sowie zeitweise ein Diaprojektor in Strahlrichtung durch ein Fenster und eine Justier-Bohrung im Joch des Ablenkmagneten verwendet. Die Festlegung der  $0^{\circ}$ -Position des Detektors geschah zu einem Zeitpunkt, an dem die Zerstäubungsquelle zum Zweck der Primärstrahl-



*Abbildung 6.3: Der Probenhalter in einer verlängerten Version zur Platzierung der Referenzproben und des Faradaybechers, rechts ist die Au-Einlage oberhalb der Bohrung im Faradaybecher zu erkennen.*

Charakterisierung demontiert und damit die Sichtlinie A (siehe Abb. 6.1 auf Seite 57) zugänglich war. Die Primärstrahlposition wurde mit Detektor und Faradaybecher bestimmt. Auswertung entsprechender Positionen an den Fadenkreuzen der restlichen Sichtfenstern ergab die Eichung des Zählwerkes der Analysator-Rotation ( $\theta$ ). Nun wird der Detektor bei  $\theta = 45^\circ$  positioniert und der Faradaybecher in den Strahl gefahren ( $\psi = 22,5^\circ$ ). In Abb. 6.3 erkennt man den eigens zu Justierzwecken oberhalb der Bohrung eingelegten Au Draht von 0,3 mm Durchmesser. Wenn dieser hinsichtlich maximaler Intensität positioniert ist, decken sich Strahl und Analysefleck bestmöglich. (Strahlparameter: Breite 0,5 mm, Höhe 0,7 mm, FWHM mit Faradaybecher gemessen). Die entsprechende Stelle wird mit zwei Lasern markiert, wovon einer durch die Analysatorbohrung leuchtet. Ebenso verfährt man mit den  $\theta$ -Positionen an den restlichen Sichtfenstern. Es zeigt sich, dass der Strahl nicht ganz genau durch das Rotationszentrum des Detektors läuft. Die Abweichung ist jedoch gering, zumal obige Justierung leicht für den jeweils relevanten  $\theta$ -Bereich neu

optimiert werden kann. Die so gewonnenen Positionen waren konsistent und veränderten sich kaum (0,1 mm Bereich). Die 0°-Probenposition wurde durch Autokollimation des Lasers bei Fenster 1 bestimmt und durch Reflexion des Laserstrahls (bei  $\psi = 45^\circ$ ) in die Austrittsblende des Primärstrahls kontrolliert. Abweichungen der Manipulatorachse von der Normalen auf die Streuebene sind durch Veränderung der "Tilt"-Justierschrauben im Bereich des x-y-Schlittens korrigierbar. Für ICISS-Spektren ist eine Justierung nach jeder azimutalen Veränderung durch Maximierung der Intensität bei verschiedenen Einfallswinkeln notwendig.

#### 6.1.4 Analyse der rückgestreuten Primärteilchen

Die Analyse der Intensitäten der rückgestreuten Teilchen hinsichtlich ihrer Energie und ihres Winkels erfolgt durch einen unter dem Streuwinkel  $\theta$  positionierten 90°-Kugelsegment-Analysator. Zwei sphärische konzentrische Metall-Segmente mit den Radien  $R_1$  und  $R_2$  erzeugen nach Anlegen einer Spannung folgender Symmetrie, ( $V_1, V_2$  gegen Erde)

$$V_1 = \frac{E_0}{z} \cdot \left(1 - \frac{R_2}{R_1}\right) \quad (6.1)$$

$$V_2 = \frac{E_0}{z} \cdot \left(1 - \frac{R_1}{R_2}\right) \quad (6.2)$$

ein radialsymmetrisches Feld, das Teilchen der Ladungszahl  $z$  und der Energie  $E_0$  auf einer Kreisbahn mit  $R_0 = (R_1 + R_2)/2$  durchlaufen. Die Energieauflösung ergibt sich nach [94]:

$$R = \frac{E}{\Delta E} = \frac{2R_0}{s} \quad (6.3)$$

mit:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \text{FWHM bei } E_0 \\ R_0 &= \text{Radius der Mittenbahn} \\ s &= \text{Breite des Objektspaltes} \end{aligned}$$

Aus den Geometriedaten ergibt sich:  $R = 100$ . Die Detektion der Teilchen am Ausgang des Segments erfolgt in einem Spiraltron der Firma Galileo. Vom Prinzip ist dieser Typ - im Gegensatz zur konventionellen Sekundärelektronen-Vervielfachern mit diskreten Dynoden - ein elektrostatisches Bauteil mit einer kontinuierlichen Dynodenfläche. Die

gesplittete Betriebsspannung (2200 V, 900 V) wird über ein festes Netzteil und einen externen Spannungsteiler geliefert. Die Strompulse infolge der detektierten Teilchen werden einem Impedanzwandler zugeführt. Die Verstärkung der resultierenden Spannungspulse, die Unterdrückung von Störeinflüssen, sowie die Signalaufbereitung (pulse shaping) für den Diskriminator erfolgt über mehrere Integrations- und Differentiationsstufen in einem Vorverstärker. Für die Entscheidung hinsichtlich der Wertung eines Ereignisses durch den Diskriminator wird kein Fenster gesetzt, sondern lediglich eine untere Schwelle. Alle höheren Pulse setzen seinen Ausgang auf eine logische Eins. Diese Ereignisse werden dem Zähler zur Datenerfassung und dem Ratemeter zur Sofortkontrolle zugeführt. Eine nicht geringe Schwierigkeit ergab sich durch das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis, das anfangs nur mit erhöhter Einstellung der Diskriminatorschwelle unterdrückt wurde und so natürlich zu erheblichen Signalverlusten führte. Durch eine Reihe von Maßnahmen konnten die Verhältnisse drastisch verbessert werden. Zuerst wurden sämtlich hochohmige Signalleitungen (Spiraltronausgang etc.) verkürzt und besser abgeschirmt. Vorverstärker und Diskriminator wurden überholt. Alle Hochspannungsleitungen, insbesondere die Versorgung des Spiraltrons und des Analysators sowie der Spannungsteiler, wurden mit abgeschirmten Leitungen und SHV-Kupplungen versehen. Die Vakuumdurchführungen wurden mit Aluminiumfolie abgeschirmt. Netzgeräte mit großen Strömen (Magnetversorgung, Motor-Controller) wurden räumlich getrennt und auf unterschiedliche Netze gelegt. Alte Geräte und blinde Kabel wurden aussortiert und entfernt. Erdschleifen konnten teilweise aufgehoben werden sowie neue günstigere Masseverbindungen hergestellt werden. Diese Veränderungen zusammen führten zu einer solchen Elimination von Störquellen, dass die Diskriminatorschwelle in günstigen Fällen nominell auf Null gesetzt wurde. Insgesamt

	$U_{Be}[V]$	$I_{Aufhänger}[\mu A]$	$I_{Target}[nA]$	Strahldim. v / h [mm]	$\Delta E/E$
$He^+$	1550	5	50	0.5/0.8	0.025
$Ne^+$	1000	3	50	0.5/0.8	0.023
$Na^+$	1490	0.05	2	0.5/0.8	0.023

**Tabelle 6.1:** Durchschnittlich erreichte Leistungen der Ionenquelle. Die Energiebreiten  $\Delta E$  sind im Sinne von Apparatfunktionen zu verstehen und gelten für Streuung an  $Au_{poly}$  bei  $\theta=45^\circ$  bei den angegebenen Primärenergien. Sie wurden durch Vergleich mit simulierten Spektren gewonnen und sind wegen der Energieauflösung des Analysators selbst energieabhängig. Siehe Kap. 4.3 auf Seite 42.

ergab sich in Verbindung mit den Steigerungen an der Ionenquelle eine Erhöhung der nutzbaren Zählereignisse um einen Faktor zehn bis 15! Durch die Empfindlichkeitssteigerung konnte seither mit niedrigeren Strahldosen gearbeitet werden. Die erreichten Werte sind in Tabelle 6.1 auf der vorherigen Seite zusammengefaßt.

## 6.2 Datenerfassung und Experimentsteuerung

Die Datenerfassung und Experimentsteuerung war zwar rechnergesteuert, erwies sich aber während der Arbeit als nicht ausreichend hinsichtlich Genauigkeit und Automatisierung sowie der Möglichkeit von komplexeren mehrdimensionalen scans wie z.B. energieaufgelöste Azimut- oder ICISS-Spektren sowie ICISS-Spektren bei variiertem Azimut. Die Kapazität des Zählers (der detektierten Ereignisse) mit 16 bit gestattete nur mühevoll Messungen mit starken Intensitätsschwankungen. Zudem war die Zählzeit aufgrund ungenügender Befehlssätze zur Evaluierung unzuverlässig und der Prozessor konnte durch parallele Anforderungen beeinflusst werden. Weiterhin sollten Temperatur, Druck und Primärstrom teilweise oder ständig aufgezeichnet werden. Die Vielfalt der Daten erforderte zudem mit komplexeren Speichersystemen arbeiten zu können.

Dies führte zum Aufbau einer vollständig neuen Steuer- und Aquisitions-Hard- und Software.

### 6.2.1 Hardware-Komponenten

Um Zähler sowie wichtige Experimentkontroll- und Steuerprozesse sowohl in Echtzeit durchführen zu können als auch vom Messrechner zu trennen, wurde ein unabhängiges modulares System (Keithley AdwinPro) mit eigenem Prozessor gewählt. Dort laufen unter spezieller Software alle zeitkritischen Prozesse, aber auch Ansprech- und Abfrageprozesse der verschiedenen Wandlermodule ab. Dabei kann einem Prozess - hier der Zähler - höchste Prioritätsstufe zugewiesen werden, alle anderen laufen gleichberechtigt. Auf dem Messrechner erfolgt das Management der Experimentkontrolle und Datenaquisition derart, dass von der dort laufenden Steuersoftware (Labview, s. u.) nur noch die Prozesse im externen Modul über eine Interfacekarte gestartet, gestoppt und Variablen ausgelesen werden. Das erweiterbare Modulsystem verfügt derzeit über ein Prozessormodul (RISC 32 bit 20 MHz, 1 MB), acht 32 bit Zähler (im Multiplexmodus), vier 16 bit DAC's, acht 16 bit ADC's (differenziell Multiplexbetrieb) sowie acht Thermoelement- Eingänge. Der Messrechner ist ein Standard-PC, auf dem neben dem Betrieb der Steuersoftware parallel

ausgewertet werden kann. Die Ansteuerung der Schrittmotoren über die serielle Schnittstelle erfolgt ebenfalls auf diesem System.

### 6.2.2 Software-Komponenten

Die Steuerung der externen Modulkomponenten erfolgt über eine eigene Programmiersprache. Die Codes werden kompiliert und können programmferngesteuert vom PC aus über Treiber in den externen Prozessor geladen und ausgeführt werden. Ebenso werden die systemeigenen Variablen (16 bit Ganzzahlen) abgefragt und mittels Treiber in die jeweilige Meßgröße konvertiert (z. B. Integer in  $-10\text{ V} \dots +10\text{ V}$  bei entsprechend abgeglichenem ADC Ausgang; bei Bereichsänderung ist nach Einstellung der Hardwarebrücken (Jumper) der Abgleich erneut vorzunehmen). Die Steuerung des gesamten Messgeschehens wird unter Labview, der derzeit verbreitetsten Software für derartige Aufgaben, organisiert und ausgeführt. Die Programmierung erfolgt durch Anordnung vordefinierter und durch graphische Symbole mit Ein- und Ausgängen repräsentierter Routinen, Schleifen, Befehle, Variablen, Logikelementen etc. Diese werden in Form von Flußdiagrammen durch "Leitungen" verbunden. Durch Zusammenfassung einzelner "Schaltungen" zu Modulen, den so genannten virtuellen Instrumenten, kann so ein komplexes Problem in einzelne Teilaufgaben zerlegt werden. Diese können unter Einhaltung von Konventionen sehr übersichtlich zur Realisierung der Gesamtaufgabe zusammengesetzt werden. Es existiert bereits eine Fülle solcher virtuellen Instrumente, insbesondere viele Möglichkeiten zur graphischen Darstellung der Meßwerte. So wurden Programme für die Motorsteuerung, Energiespektren, winkelaufgelöste Spektren in  $\psi$  und  $\phi$ , sowie Kombinationen davon, Temperatur- und Druckaufzeichnung, Steuerung der Zerstäubungsquelle etc., entwickelt. Bei dieser Gelegenheit wurde die Spannung an den Platten des Kugelkondensators überprüft, und eine erhebliche Abweichung von den Sollwerten festgestellt. Ungenauigkeiten in der Steuereinheit der programmierbaren Netzteile wurden durch Eichfaktoren kompensiert. Die Überprüfung der Ist-Spannung erfolgte mit einem direkt an den Vakuumdurchführungen der Ablenklplatten angeschlossenen Meßgerät. Die Genauigkeit der Energiemessung konnte damit beträchtlich gesteigert werden, was sich in einer besseren Übereinstimmung der experimentellen Daten mit den Simulationen äußerte. Insgesamt resultiert die Einführung dieser Erneuerungen in einer Erweiterung der Messmöglichkeiten sowie einer Steigerung der Genauigkeit und Zuverlässigkeit.



# 7 Probenpräparation

## 7.1 Au(110)

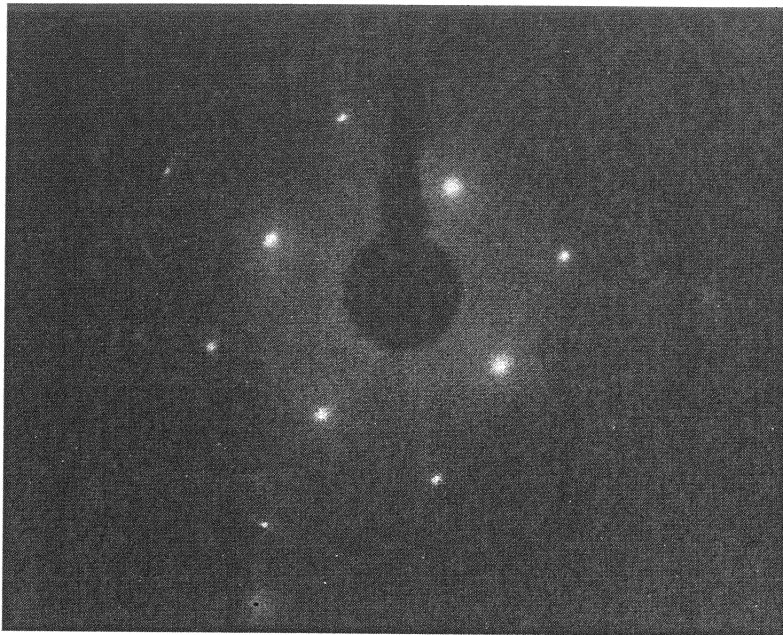
Da der Au(110)-Kristall neu war, wurde nach einer Laue-Aufnahme, die die Orientierung und Kristallinität bestätigte, zunächst eine mehrere Wochen dauernde zyklische Prozedur von Zerstäuben bei 1 keV und 5  $\mu\text{A}$  sowie anschließendem Ausheilen durchgeführt. Trotzdem ließen LEED-Bilder und Azimut-Spektren noch Verbesserungen erwarten. Daraufhin wurde bei 700° C etwa fünf Minuten Sauerstoff bei einem Druck von  $4 \cdot 10^{-5}$  mbar angeboten. Abschließendes Zerstäuben und Ausheilen brachten deutliche Verbesserungen. Das LEED-Muster zeigte die Symmetrie der  $(1 \times 2)$ -Rekonstruktion.

## 7.2 Cu(100)

Die Cu(100)-Probe ist eine Leihgabe des kristallographischen Instituts der LMU von Herrn Prof. Dr. Moritz, dem an dieser Stelle herzlich gedankt sei. Sie zeigte sehr scharfe Laue-Spots und gute Orientierung. Die Behandlung fand mit Ausnahme des Sauerstoffangebotes wie oben statt. Abbildung 7.1 zeigt eine typische LEED-Aufnahme.

## 7.3 CuAu(100)

Die CuAu(100)-Probe zeigte nur diffuse Intensität an den für fcc-(100)-Oberflächen typischen Stellen im Laue-Bild. Wegen der Gefahr der Rekristallisation (vgl. Kap. 3.1 auf Seite 9) wurden die beschriebenen Zerstäubungs- und Ausheilzyklen hier nur bis 200° C angewandt. Die Qualitätssignaturen der LEED-, ICISS- und Azimut-Spektren bzgl. Ordnung und glatter Oberfläche ließen auf eine ungenügende Präparation schließen. Erst nach Inbetriebnahme der Flüssigstickstoff-Kühlung war die Möglichkeit der Abschreckung gegeben und die Ausheilprozesse konnten bei Temperaturen oberhalb von  $T_0$  stattfinden. Damit verbesserte sich die Oberflächengüte erheblich, was in Abbildung 7.2 sichtbar ist.



*Abbildung 7.1: Typische LEED-Aufnahme der Cu(100)-Oberfläche nach der Präparation; Elektronenenergie : 165 eV*

### 7.4 Temperatureichung

Da die Thermoelemente nicht unmittelbar auf der Probenoberfläche befestigt werden können, sondern in diesem Fall in dem Tantalsockel des Probenhalters festgeklemmt waren, und sich damit näher an der Heizquelle befanden, wurde eine Eichmessung für notwendig erachtet. Es wurde dazu eine polykristalline Testprobe gleicher Dimensionen aus hochreinem Cu montiert und eines der Thermopaare in direkten Kontakt mit der Oberfläche gebracht. Anschließend wurde eine entsprechende Eichkurve relativ zum unverändert positionierten Thermoelement aufgenommen (Siehe Abbildung 7.3). Die Temperaturwerte wurden entsprechend umskaliert.

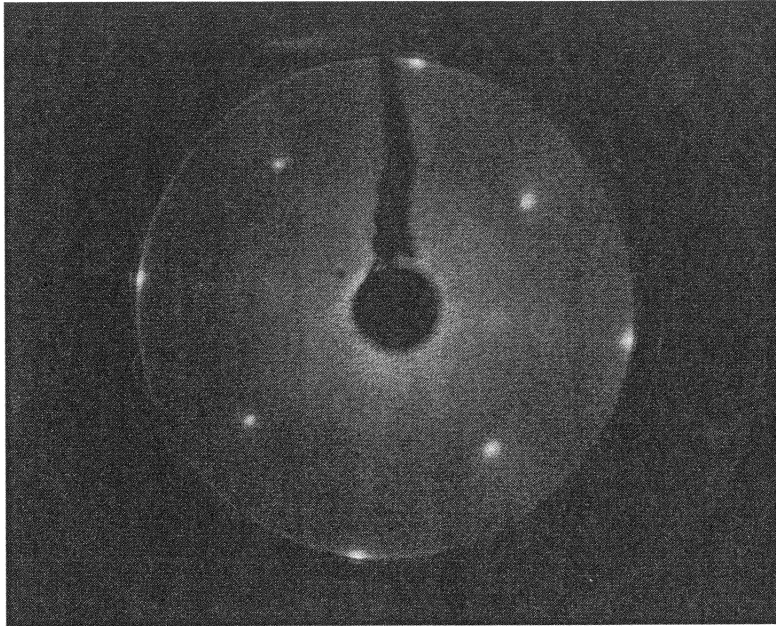


Abbildung 7.2: Typische LEED-Aufnahme der CuAu(100)-Oberfläche nach der Präparation; Elektronenenergie: 61.5 eV.

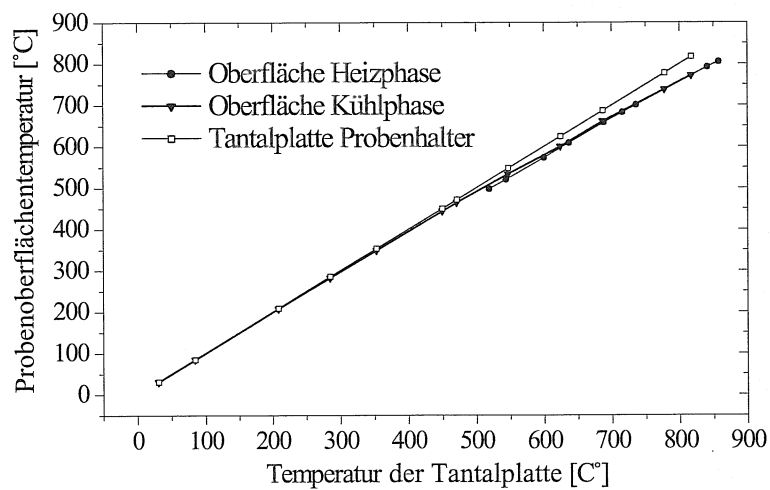


Abbildung 7.3: Temperatureichung: Temperatur der Probenoberfläche gegen die Temperatur des unverändert positionierten Elementes in der Ta-Platte. Bei höheren Temperaturen ergeben sich Korrekturen zu niedrigeren Werten aufgrund der stärker werdenden Strahlungskühlung.

## 8 Ergebnisse

Um wichtige Parameter wie Abschirmlängen und Vibrationsamplituden für die Modellrechnungen bestmöglich abzuschätzen, sowie die Methodik zu testen, wurden zunächst Untersuchungen an Proben aus den reinen Komponenten der binären Legierung CuAu bekannter Struktur zu Eichzwecken vorgenommen. Für den Cu-Teil wurde die Cu(100)-Oberfläche verwendet; hierfür werden in der Literatur weder Rekonstruktion noch Relaxation angegeben. Im Fall von Au rekonstruieren alle drei niedrig indizierten Oberflächen. Der einfachste Fall ist die  $(1 \times 2)$ -Rekonstruktion (missing row) der (110)-Oberfläche. Im

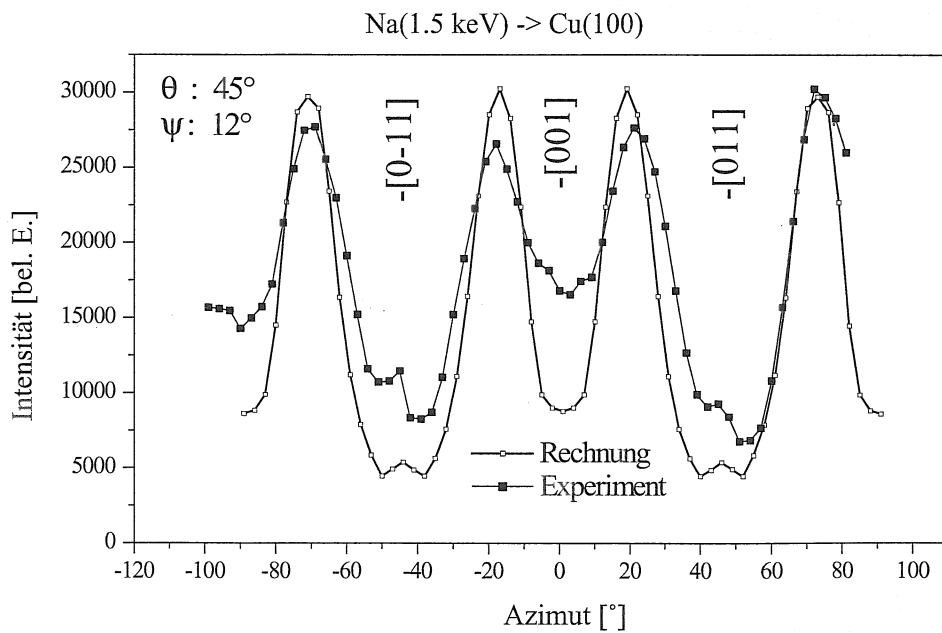


Abbildung 8.1: Gemessenes und gerechnetes Azimutspektrum bei  $\psi = 12^\circ$  und  $\theta = 40^\circ$ .

folgenden werden zunächst die Ergebnisse der Eichproben gezeigt. Die so gewonnenen Daten fließen dann in die Modellrechnungen für CuAu(100) ein, die im Anschluß behandelt werden.

## 8.1 Eichproben

### 8.1.1 Cu(100)

Die nicht rekonstruierte Cu(100)-Oberfläche ist bezüglich der zu erwartenden Struktur der CuAu(100)-Oberfläche sehr ähnlich, weshalb in denselben Streugeometrien (hinsichtlich der für die CuAu-Untersuchungen geplanten) gemessen werden konnte. Abb. 8.1 zeigt ein gemessenes und gerechnetes Azimut-Spektrum bei  $\psi = 12^\circ$  und  $\theta = 40^\circ$ . Dieser Spektrentyp wurde zur Justierung der azimutalen Skala und Kontrolle der Probenpräparation jeweils zu Beginn der Messreihen aufgenommen. Die Minima in den Richtungen [0-11] und [001] sind deutlich zu erkennen. Da diese Streugeometrie sehr empfindlich auf die kristalline Perfektion der Oberfläche ist, sind die im Vergleich zur Simulation verbleibenden

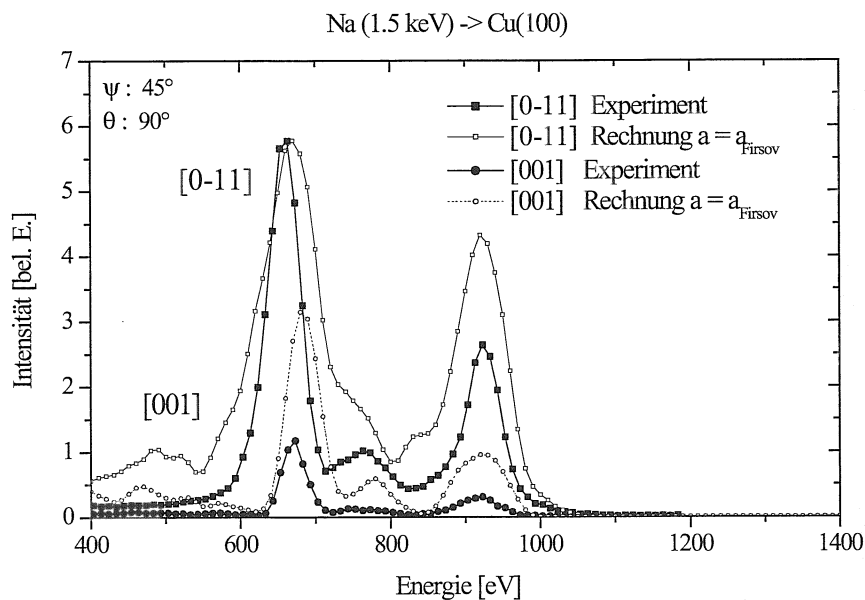


Abbildung 8.2: Energiespektren zu den Azimuten in [001]- und [0-11]-Richtung,  $\psi = 45^\circ$  und  $\theta = 90^\circ$ , Experiment und Rechnung mit  $a_{\text{Firsov}}$ .

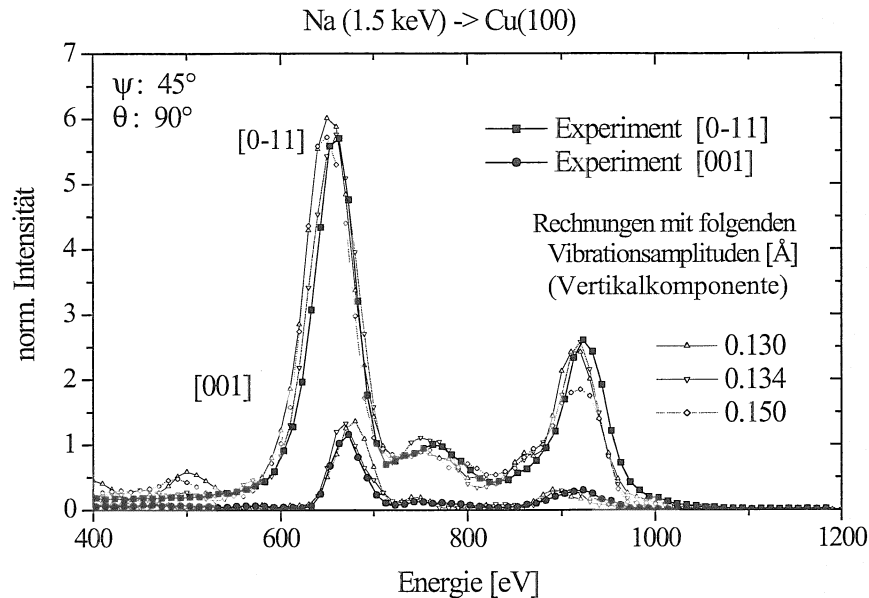


Abbildung 8.3: Spektren für einige Werte der Vertikalkomponente der Oberflächenvibrationsamplituden.

Intensitätsunterschiede, speziell in den Minima, auf restliche Störungen der Oberfläche wie Rauigkeit, Mosaizität, etc. zurückzuführen. Die Rechnung wurde für isotrope Verteilung der Vibrationsamplituden ohne diesbezügliche Unterscheidung von Oberfläche und Volumen gemacht. Alle Auslenkungen entsprechen denen an der Oberfläche bei Raumtemperatur. Grundsätzlich wurden alle Merkmale einschließlich der leicht erhöhten Intensitäten am Grund der [0-11]-Minima ( $\phi = \pm 45^\circ$ ) reproduziert. Das zugrundeliegende Streupotential ist das TFM-Potential mit unveränderter Abschirmlänge  $a_{\text{Firsov}}$ .

#### 45°-90°-Geometrie

Energiespektren bei symmetrischem Ein- und Ausfall unter  $\psi = 45^\circ$  und  $\theta = 90^\circ$  ([001] und [0-11]-Richtung) sind nach Kapitel 5 auf Seite 50 die wichtigsten zur Bestimmung der 1. und 2. Lage-Konzentration. Die Intensitätsmodulationen hervorgerufen durch Fokussierung und Vielfachstreuung sind bereits in Kap. 4.3.2 auf Seite 44 (vgl. Abb. 4.13 auf Seite 44) mit den Rechnungen verglichen worden und zeigten qualitative Übereinstimmung. Stellt man jedoch die Energiespektren zu den Azimuten in [001]- und [0-11]-Richtung den Rechnungen quantitativ gegenüber, was in Abbildung 8.2 auf der vorherigen Seite geschehen ist, werden starke Abweichungen in den Intensitäten deutlich. Die Hauptursa-

che liegt in der schon vielfach angeklungenen Notwendigkeit einer Eichung des Potentials, da die Vielfachstreuintensitäten extrem sensitiv auf die Gestalt des Schattenkegels (und damit des Potentials) sind. Dies ist hier durch Anpassung der Abschirmlänge  $a$  auf 77 Prozent des Firsov'schen Wertes geschehen. Ein weiteres Kriterium sind die Oberflächenvibrationsamplituden (siehe Kap. 4.1.8 auf Seite 35). Spektren für einige Werte der Vertikalkomponente sind in Abbildung 8.3 auf der vorherigen Seite dargestellt. Die beste Übereinstimmung wurde für  $0,134 \text{ \AA}$  gefunden, was mit dem in Tabelle 4.1 auf Seite 37 angegebenen Wert für die vertikale Debye-Temperatur von 192 K korrespondiert. In Abbildung 8.4 ist das Ergebnis der vorgenommenen Anpassung für  $a$  und  $\Theta_{D\perp}$  gezeigt.

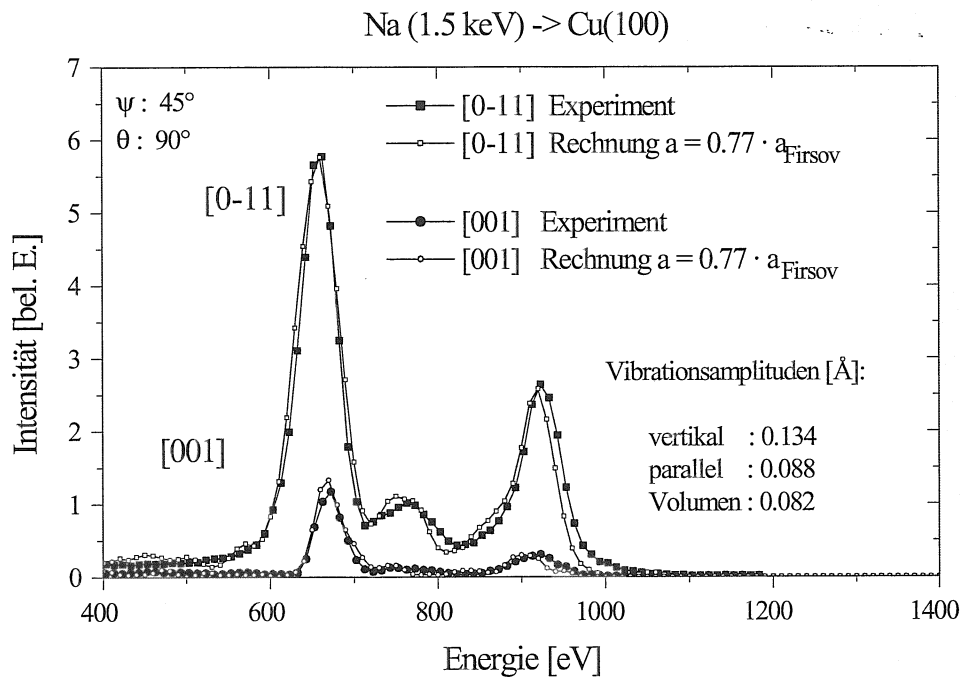
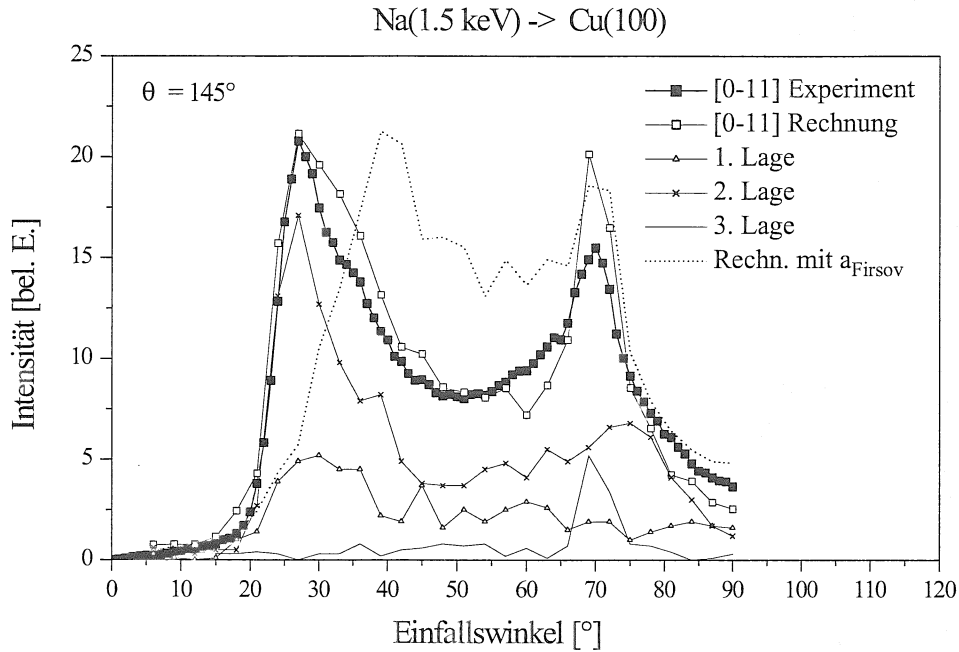


Abbildung 8.4: Ergebnis der vorgenommenen Anpassung für  $a$  und  $\Theta_{D\perp}$ .

### Einfallswinkelspektren

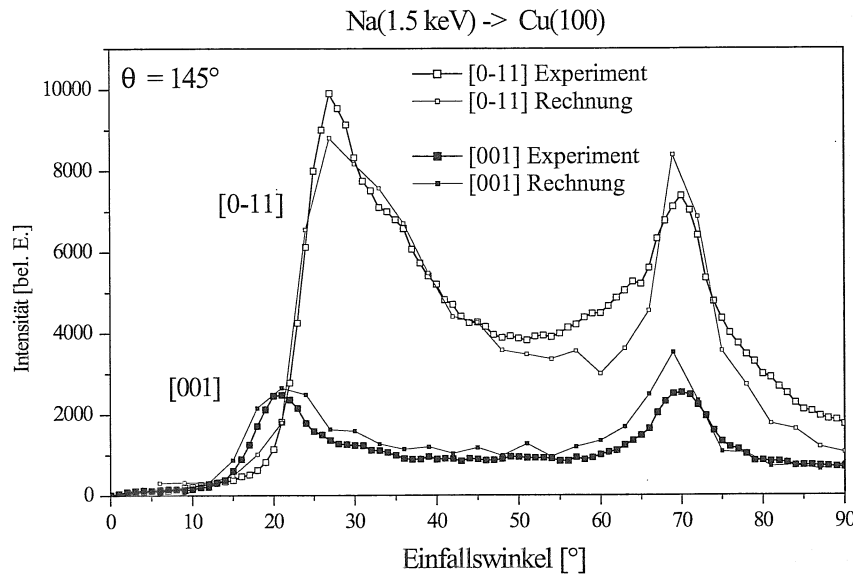
Nun flossen die oben gewonnenen Daten in die Berechnung der ICISS-Spektren (vgl. Streugeometrien) ein. Dies ist der klassische Weg in der Potentialeichung für LEIS. Da obige Geometrie jedoch die hauptsächlich relevante ist und die Rechenzeiten deutlich kürzer sind (zwei Spektren im Vergleich zu 30) wurde die oben erwähnte Reihenfolge gewählt. Zur Ge-



*Abbildung 8.5:* Gemessenes Einfallswinkelspektrum gegenüber dem mit neuer Abschirmlänge und  $\Theta_{D\perp}$  berechneten. Beiträge der einzelnen Streulagen, sowie Rechnung mit der ursprünglichen Abschirmlänge sind zur besseren Orientierung ebenfalls gezeigt.

winnung der ICISS-Spektren wurden jeweils 29 Energiespektren mit ca.  $10^6$  Primärteilchen berechnet und mit der Apparatefunktion gefaltet. Anschließend sind die mit der Messung korrespondierenden Energiekanäle extrahiert worden (Kartierungen der Intensitäten entlang  $E$  und  $\psi$  haben gezeigt, dass dieses Vorgehen notwendig ist, da die extrahierten Spektren sehr stark vom jeweiligen Energiefenster abhängen). Abbildung 8.5 zeigt das gemessene Einfallswinkelspektrum gegenüber dem mit neuer Abschirmlänge und  $\Theta_{D\perp}$  berechneten. Mit Hilfe der Trajektorienanalyse sind die Beiträge der einzelnen Lagen ermittelt worden. Zum Vergleich ist mit unterbrochener Linie die Rechnung mit der ursprünglichen Abschirmlänge eingezeichnet. Abbildung 8.6 auf der nächsten Seite zeigt die ICISS-Spektren in den beiden relevanten Richtungen [001] und [0-11] zusammen. Durch die fehlende Fokussierung von 1. auf die 2. Lage sind die Intensitäten in [001]-Richtung deutlich schwächer. (Man beachte, dass die gerechneten Spektren gleich skaliert sind.) Diese Intensitätsunterschiede konnten ebenfalls richtig reproduziert werden. Somit sind die gewählten Parameter für reines Cu und fcc-Struktur mit hinreichender Genauigkeit bestimmt.





*Abbildung 8.6:* Gemessene und gerechnete ICISS-Spektren in den beiden relevanten Richtungen [001] und [0-11]; die gerechneten Spektren sind gleich skaliert. Die experimentellen Intensitätsunterschiede konnten somit in der Rechnung reproduziert werden.

### 8.1.2 Au(110)(1 × 2)

Die für die Eichmessungen an Au gewählte (110)-Oberfläche ist zwar die mit der am wenigsten komplexen Rekonstruktion, dennoch sind die Verhältnisse hier im Vergleich zu Cu(100) schwieriger. Wegen der tiefen Kanäle der “missing row”-Rekonstruktion entstehen sehr ausgeprägte Intensitätsmodulationen in den azimutalen Verteilungen. Die Geometrie der (1 × 2)-rekonstruierten (110)-Oberfläche ist in Form des analysierten Teils des Streuvolumens in Abb. 8.7 auf der nächsten Seite direkt aus MARLOWE-Trajektorien- und Daten dargestellt. Die abgebildeten Atomorte wurden im Verlauf des Beschusses von mehreren tausend Projektilen mindestens einmal so getroffen, dass das Projektil am Ende des Gesamt ereignisses in den detektierten Raumwinkel gelangte. Man erkennt deutlich das Fehlen der dichtgepackten Reihen in [-110]-Richtung.

#### Azimutpektren

Abbildung 8.8 auf der nächsten Seite zeigt ein Azimutpektrum für  $\psi = 5^\circ$  und  $\theta = 40^\circ$ . Hier sind die im Theorieteil gemachten Aussagen bzgl. der Oberflächengitterführung bei

1.5 keV Na -&gt; Au(110) (1x2)

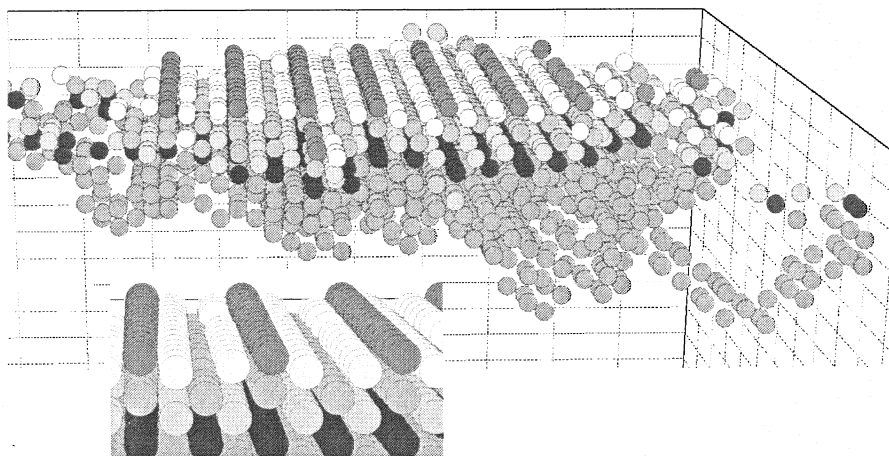


Abbildung 8.7: Die Geometrie der  $(1 \times 2)$ -rekonstruierten Au(110)-Oberfläche in Form des Streuvolumens direkt aus MARLOWE-Trajektorien, unten: Vergrößerter Ausschnitt.

Na(1.5 keV) -&gt; Au(110), (1 x 2)

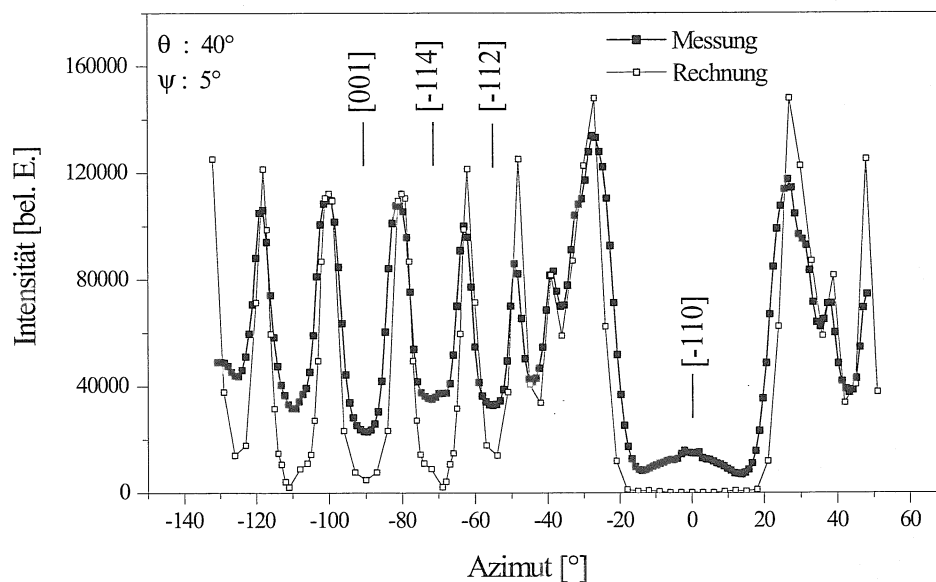


Abbildung 8.8: Azimutpektrum bei  $\psi = 5^\circ$  und  $\theta = 40^\circ$  der  $(1 \times 2)$ -rekonstruierten Au(110)-Oberfläche. Simulation und Messung.

Azimuthspektren sehr schön verdeutlicht, insbesondere an dem ausgeprägten Minimum in  $[-110]$ -Richtung. Das fast vollständige Verschwinden der Intensität in diesen Bereich belegt eine gute Probenpräparation. Ebenso existieren auch die entsprechenden Minima in anderen kristallographischen Richtungen. Das gemessene Spektrum konnte einschließlich der Details reproduziert werden, was auf einen schon anfänglich richtig gewählten Parametersatz hindeutet, so daß nur eine geringe Anpassung vorzunehmen war.

Bei der Modellierung der ICISS-Spektren hat sich durch trajektorienanalytische Betrachtungen herausgestellt, dass der prinzipiell vermutete deutliche Intensitätsunterschied beim Übergang einer  $(1 \times 1)$ -Oberfläche in die  $(1 \times 2)$ -Rekonstruktion nur auf einen engen Bereich bei kleinen Winkeln beschränkt ist, da das erste große Hauptmaximum durch Beiträge mehrerer Lagen gebildet wird. Wegen der thermischen Verbreiterung des ersten strukturellen Maximums konnte der Phasenübergang auf diese Weise nicht beobachtet werden. Dafür zeigte sich im  $[-114]$ -Minimum des Azimuthspektrums eine Sensitivität auf diesen strukturellen Übergang bei etwa 650 K [11] von der Geometrie der  $(1 \times 2)$ -rekonstruierten Au(110)-Oberfläche zur  $(1 \times 1)$ -Struktur. Abb. 8.9 zeigt die temperaturabhängigen azimuthalen Verteilungen und 8.10 auf der nächsten Seite die Fläche des sich im  $[-114]$ -Minimum mit steigender Temperatur bildenden Peaks.

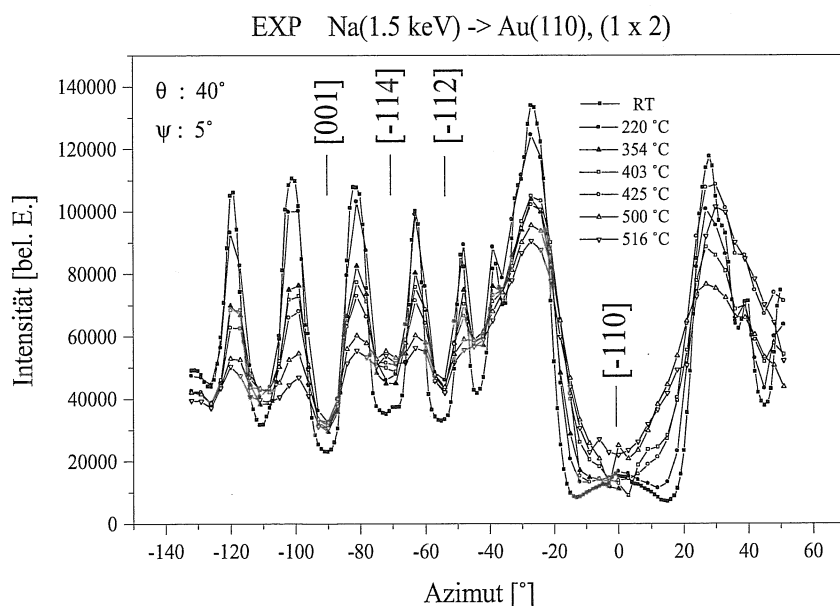
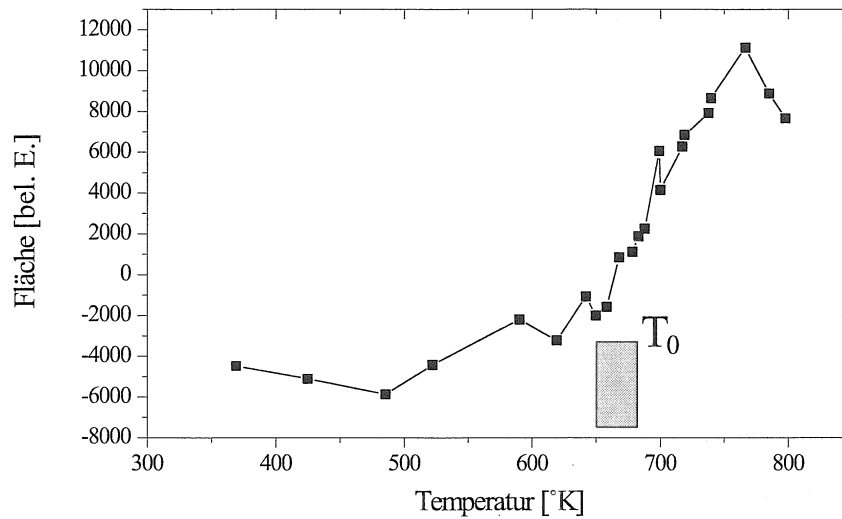


Abbildung 8.9: Temperaturabhängige azimuthale Intensitätsverteilungen der Au(110)-Oberfläche.

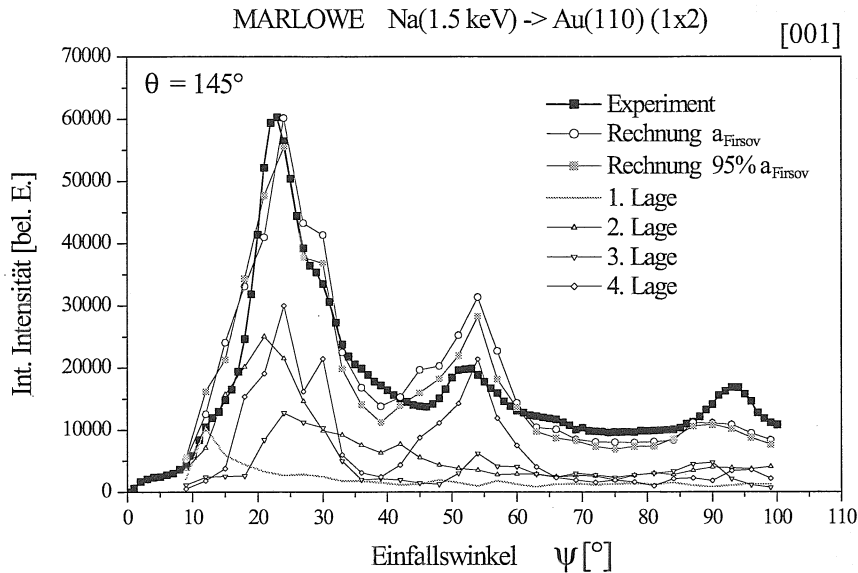


*Abbildung 8.10: Fläche der sich im  $[-114]$ -Minimum mit steigender Temperatur bildenden Peaks: Sensitivität auf den strukturellen Phasenübergang  $(1 \times 2) \rightarrow (1 \times 1)$  bei etwa 650 K.*

Der Verlauf dieser Intensität zeigt deutlich die strukturelle Änderung beim Phasenübergang, eine weitergehende Auswertung wurde aber nicht durchgeführt.

### Einfallswinkelspektren

Die mit dem angepassten Cu-Potential und dem unveränderten Au-Potential berechneten Energiespektren in  $45^\circ$ - $90^\circ$ -Geometrie für CuAu(100) wiesen nunmehr im Gegensatz zu den gemessenen Spektren wenig oder keine Intensität bei der Energie des Cu-Doppelstoßes (siehe Abb. 4.2.1 auf Seite 38 in Kap. 4.2.1 auf Seite 38) auf. Dies führte erstens dazu, die Abschirmlänge des Na-Au-Potentials auf 95 Prozent zu reduzieren und zweitens für Cu-Au(100) in  $c$ -Richtung eine Relaxation von sieben Prozent einzuführen. Gründe: Mit 95 Prozent wurde ein Wert gewählt (die Wirkung bei CuAu(100)-Energie- und bei Au(110)-ICISS-Spektren ist gegenläufig), der mit dem Ergebnis der ICISS-Spektren vereinbar war und gleichzeitig die Doppelstreuintensität im CuAu(100)-Spektrum der Rechnung in den Bereich der experimentellen Befunde brachte. Sieben Prozent Relaxation ist im Bereich des für das  $a/c$ -Verhältnis angegebenen Wertes [31]. Das so berechnete ICISS-Spektrum für Au(110) ist in Abb. 8.11 auf der nächsten Seite mit Auflösung nach Streulage dar-



**Abbildung 8.11:** Experimentelles ICISS-Spektrum der  $(1 \times 2)$ -rekonstruierten Au(110)-Oberfläche in [001]-Richtung und Simulation, gerechnet mit einer auf 95 Prozent reduzierten Abschirmlänge bzgl. des Firsov'schen Wertes. Die Dekomposition nach Lage 1 bis 4 ist ohne Symbole dargestellt.

gestellt. Da bei den Au(110)-Spektren keine Relaxation (die aber durch Experimente verifiziert ist) berücksichtigt wurde, liegt das Augenmerk auf der 1. Lage-Intensität. Diese stimmt mit dem gemessenen Anstieg bei etwa  $10^\circ$  überein. Somit wurde der Wert als ausreichend gestestet und zufriedenstellend angesehen und für alle folgenden Rechnungen verwendet.

### 8.1.3 Neutralisation

Abbildung 8.12 auf der nächsten Seite zeigt gemessene und gerechnete Au- und Cu-Spektren für die Streuung von  $1,5 \text{ keV } Na^+$  an polykristallinen Cu- und Au-Proben. Die gerechneten Spektren sind gleich skaliert und zeigen in erster Näherung, dass die zu erwartenden Intensitäten für Cu- und Au-Streuung ohne Einführung eines Neutralisationsparameters reproduziert werden.

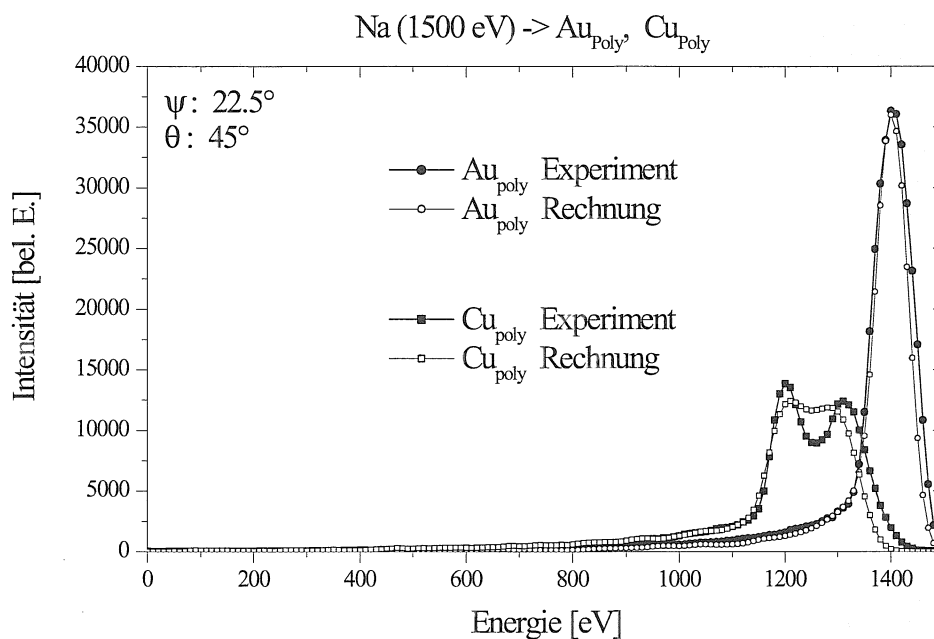


Abbildung 8.12: Gemessene und gerechnete Au und Cu Spektren für die Streuung von 1,5 keV  $Na^+$  an polykristallinen Au- und Cu-Proben

#### 8.1.4 Folgerungen

Die Eichmessungen haben somit folgende Änderungen nahegelegt:

- Abschirmlänge für Cu: 77 Prozent von  $a_{Firsou}$
- Abschirmlänge für Au: 95 Prozent von  $a_{Firsou}$
- Relaxation bei CuAu(100):  $d_{12}$  um sieben Prozent erniedrigt.
- Vibrationsamplituden: Die aus Kraftkonstanten berechneten Debye-Temperaturen [83] können übernommen werden.
- Neutralisation: Neutralisation kann hier bei  $Na^+$ -Streuung vernachlässigt werden.

## 8.2 Ergebnisse für CuAu(100): Messungen und Simulationen

Im ersten Teil wird ein qualitativer Überblick über die Ergebnisse der Messungen und Simulationen gegeben. In den folgenden Abschnitten wird die Zusammensetzung der 1. Lage mit Hilfe von Helium-Energiespektren bestimmt. Helium weist hohe Neutralisationsraten auf ( $P^+$  liegt im Bereich von 0.1 für die erste Lage und entsprechend geringer für tiefere Lagen), weshalb eine Oberflächenempfindlichkeit beschränkt auf die 1. Lage im besonderen gegeben ist, siehe Kap. 4 auf Seite 17. Zudem hat sich gezeigt, dass Neutralisation und Wirkungsquerschnitte sich in der Geometrie mit  $\psi = 45^\circ$  und  $\theta = 90^\circ$  für Au und Cu in etwa kompensieren. Es ist so möglich, in guter Näherung die Intensitäten direkt auszuwerten. Prinzipiell ist es auch möglich, die Na-Energiespektren in [001]-Richtung hinsichtlich der Zusammensetzung der ersten Lage auszuwerten. Wegen der, im Vergleich zu He, nicht durch Neutralisation kompensierten Wirkungsquerschnitte ist die relative Empfindlichkeit auf Cu jedoch geringer. Dies wird bei Betrachtung der Änderung der Cu-Intensität in den Energie-Spektren parallel zur [001]-Richtung für Na und He, die im folgenden erläutert werden, sofort deutlich (Abb. 8.17 auf Seite 86 und 8.18 auf Seite 87). Aufgrund der nicht exakt bekannten Wirkungsquerschnitte kann die Auswertung nicht direkt geschehen. Sie sollte ebenfalls wieder durch Vergleich mit Simulationsrechnungen durchgeführt werden. Wegen der diesbezüglichen Vorzüge der  $He^+$ -Streuung wurden sie hier für die Untersuchung der ersten Lage vorgezogen. Dadurch konnten die zur Verfügung stehenden Rechner-Kapazitäten allein zu Auswertung der Na-Messungen für die zweite Lage eingesetzt werden.

Die gewonnenen Daten hinsichtlich der 1.-Lage-Zusammensetzung wurden für die Simulationsrechnungen zur Bestimmung der 2. Lage verwendet. Die Auswertung geschieht durch Vergleich gerechneter azimutaler Verteilungen unter Variation der Komposition der 2. Lage bei fester Komposition der 1. Lage (Werte aus der  $He^+$ -Streuung).

### 8.2.1 Qualitativer Überblick

Im Abschnitt über die Vorgehensweise wurden bereits gerechnete Spektren für die Grenzfälle der Zusammensetzung vorgestellt. Abb. 8.13 auf der nächsten Seite vergegenwärtigt noch einmal die Situationen a) und c):

- a) : 100% Au in der 1. Lage, 0% Au in der 2. Lage, mit  $X_{Cu} = 1 - X_{Au}$
- c) : 50% Au in der 1. Lage, 50% Au in der 2. Lage, mit  $X_{Cu} = 1 - X_{Au}$

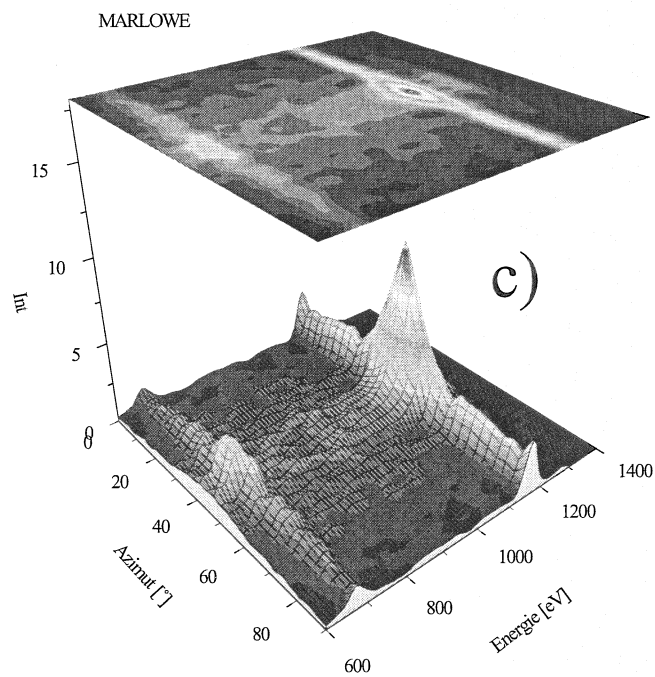
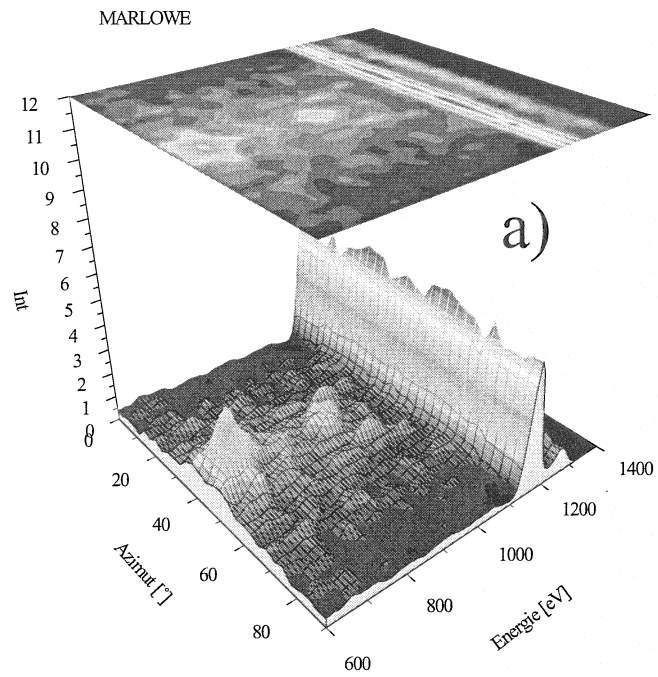
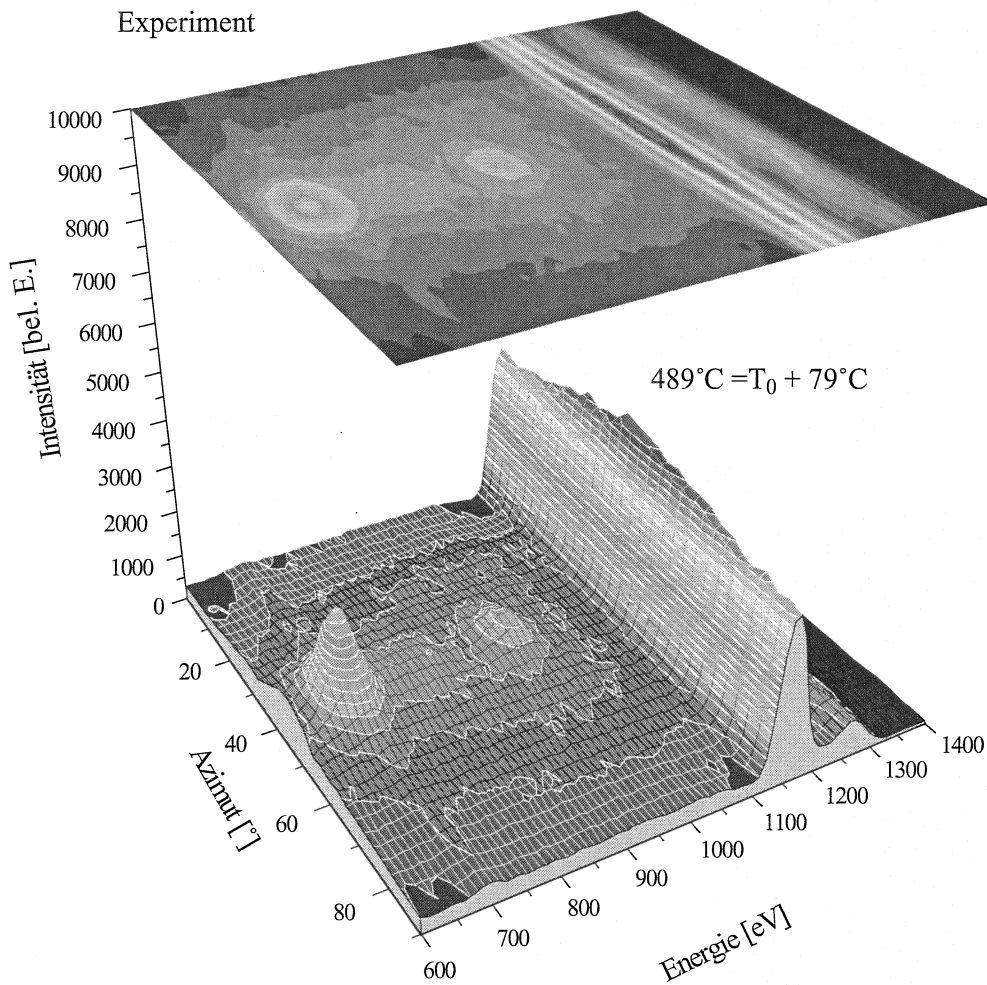


Abbildung 8.13: Spektren der Grenzfälle: a) : 100% Au in der 1. Lage, 0% Au in der 2. Lage.  
 c) : 50% Au in der 1. Lage, 50% Au in der 2. Lage.  $X_{Cu} = 1 - X_{Au}$ .



Die Abbildungen 8.14, 8.15 auf der nächsten Seite und 8.16 auf Seite 85 zeigen entsprechende gemessene Intensitätsverteilungen für unterschiedliche Temperaturen. Alle folgenden Temperaturangaben wurden gemäß der Eichung in Kap. 7.4 auf Seite 67 korrigiert.



**Abbildung 8.14:** Gemessene azimutale Intensitätsverteilungen der Na<sup>+</sup>-Streuung an CuAu(100) bei  $T = 489^\circ\text{C} = T_0 + 79^\circ\text{C}$ .  $\psi = 45^\circ$ ,  $\theta = 90^\circ$ .

Zunächst ist eine qualitative Übereinstimmung der Hauptmerkmale mit a) zu erkennen: Fast isotrope Intensitätsverteilung bei der Energie von Au und - in [0-11]-Richtung ( $\phi = 45^\circ$ ) lokalisiert - Intensität bei 670 eV (Cu). Hieraus lässt sich mit den inzwischen erworbenen Kenntnissen sofort ableiten, dass die 1. Lage (bei 489° C) im Wesentlichen

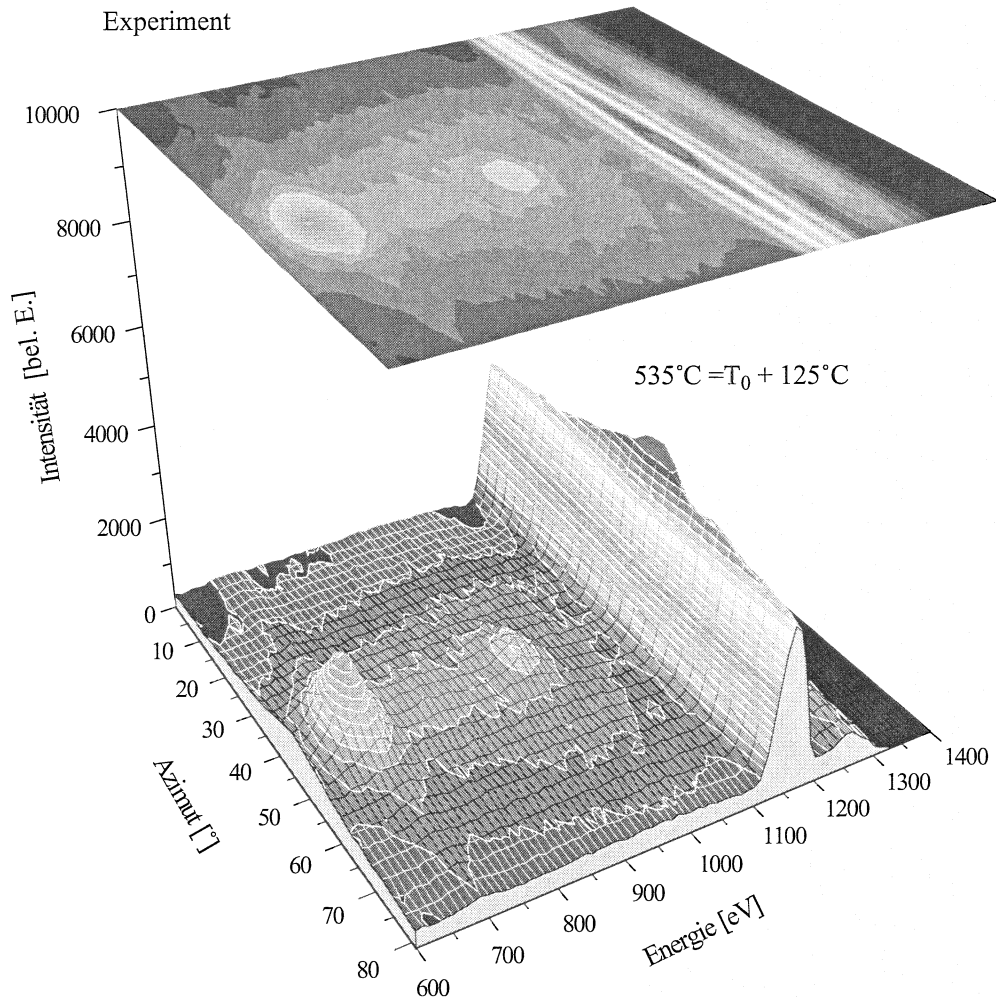


Abbildung 8.15: Gemessene azimuthale Intensitätsverteilungen der  $\text{Na}^+$ -Streuung an  $\text{CuAu}(100)$  bei  $T = 535^\circ\text{C} = T_0 + 125^\circ\text{C}$ .  $\psi = 45^\circ$ ,  $\theta = 90^\circ$ .

aus Au besteht. (Fast keine Cu-Intensität in  $[001]$ -Richtung,  $\phi = 0^\circ$ ) Damit wird die allgemeine Tendenz der Au-Segregation bei CuAu-Systemen bestätigt [7, 10]. Die 2. Lage hingegen weist nur einen geringen Au-Anteil auf da die Intensitätsverteilung bei der Energie von Au ist nicht ganz isotrop in  $\phi$  ist. Es existiert ein flaches Maximum bei  $\phi = 45^\circ$ . Die in Kap. 5 auf Seite 50 abgeleitete, aufgrund von Fokussierung hohe Sensitivität für Au in der 2. Lage legt nahe, dass die Konzentration sehr gering sein muss. Mit steigender Temperatur bildet sich ein immer prägnanteres Maximum der Au-Intensität bei

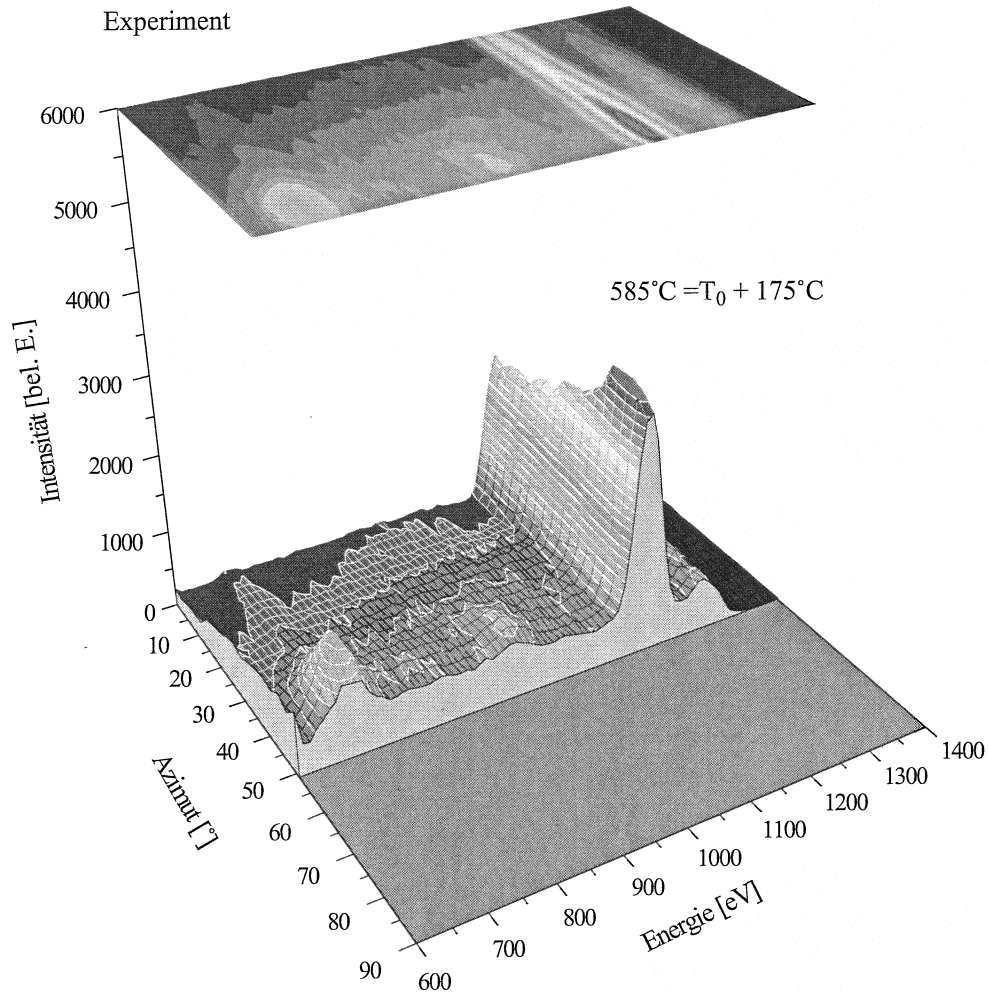


Abbildung 8.16: Gemessene azimuthale Intensitätsverteilungen der  $Na^+$ -Streuung an CuAu(100) bei  $T = 585^\circ C = T_0 + 175^\circ C$ .  $\psi = 45^\circ$ ,  $\theta = 90^\circ$ .

$\phi = 45^\circ$  unter gleichzeitigem Abfall der Intensität an den Flanken ( $\phi = 0^\circ$  und  $\phi = 90^\circ$ ). (Letzteres ist nicht direkt aus diesen Ansichten erkennbar, wird aber bei der quantitativen Betrachtung deutlich). Dies ist ein Indiz für die Verarmung der Au-Konzentration in der 1. Lage bei gleichzeitiger Au-Anreicherung in der 2. Lage. Diese Tendenzen werden nach den Ergebnissen für  $Cu_3Au$  und  $CuAu_3$  auch erwartet. Die Abbildungen 8.17 auf der nächsten Seite und 8.18 auf Seite 87 zeigen die quantitativen Verhältnisse etwas deutlicher. Wegen der schwer reproduzierbaren Primärintensität wurden die  $Na^+$ -

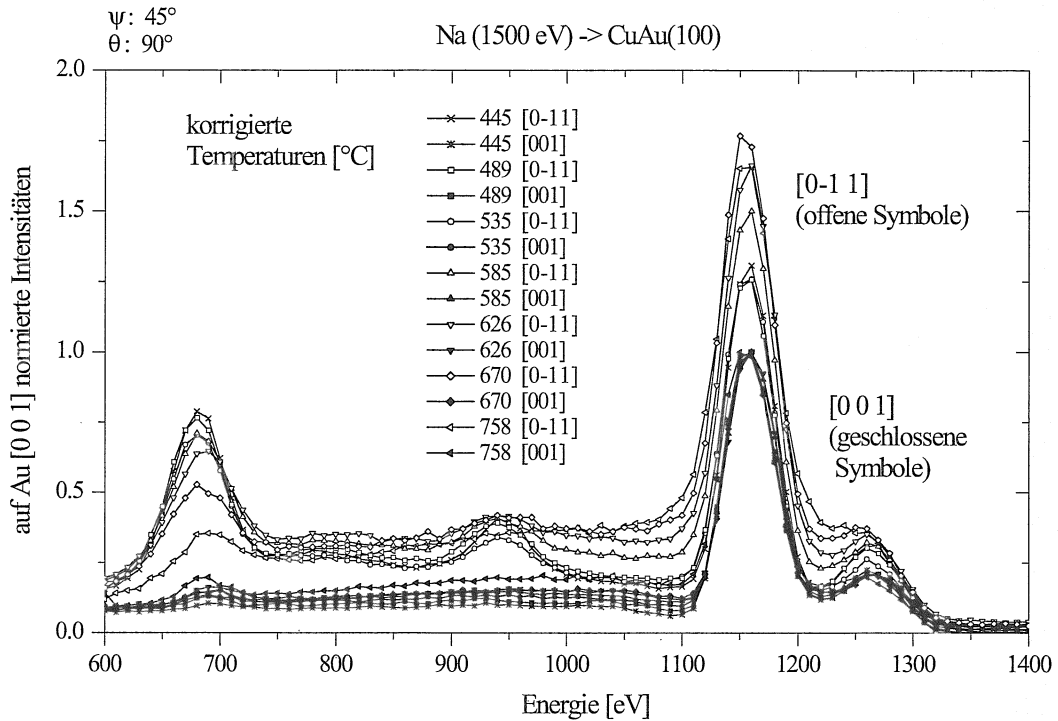


Abbildung 8.17:  $\text{Na}^+$ -Energiespektren bei variiertem Temperatur zu den Azimuten in [001]- und [0-11]-Richtung,  $\psi = 45^\circ$  und  $\theta = 90^\circ$ .

Energie-Spektren auf die Au-Intensität in [001]-Richtung normiert, die  $\text{He}^+$ -Spektren und  $\text{Na}^+$ -Azimut-Spektren wurden auf einen im Vergleich zu Primärintensitätsschwankungen schnellen Temperatur-scan normiert. Dabei wurden die Intensitäten jeweils nur in einem kleinen Energiebereich um  $E(\text{Au})$  gemessen. Die  $\text{Na}^+$ -Energie-Spektren zeigen deutlich den Anstieg der Au-Intensität mit steigender Temperatur in [0-11]-Richtung relativ zur [001]-Richtung bei gleichzeitigem Abfall der Cu-Intensität in [0-11]-Richtung und Anwachsen in [001]-Richtung. Die  $\text{He}^+$ -Energie-Spektren zeigen das 1. Lage-Verhalten wegen der höheren Sensitivität auf Cu noch deutlicher: Steigende Temperatur führt zum Absinken der 1. Lage Au-Konzentration, die bei Temperaturen im Bereich von  $T_0$  noch etwa 95 Prozent beträgt. Am deutlichsten stellen sich die Verhältnisse in den azimutalen Intensitätsverteilungen bei den Energien von Cu und Au, Abb. 8.19 auf Seite 88 dar, die auch später für die quantitative Auswertung der Konzentration der 2. Lage herangezogen werden. Die Verteilungen bei der Energie von Au in Abb. 8.19 auf Seite 88 zeigen mit wachsender Temperatur eine Intensitätszunahme in [0-11]-Richtung bei gleichzeitiger

He (1500 eV) -> CuAu(100)  
1. Lage Streuung

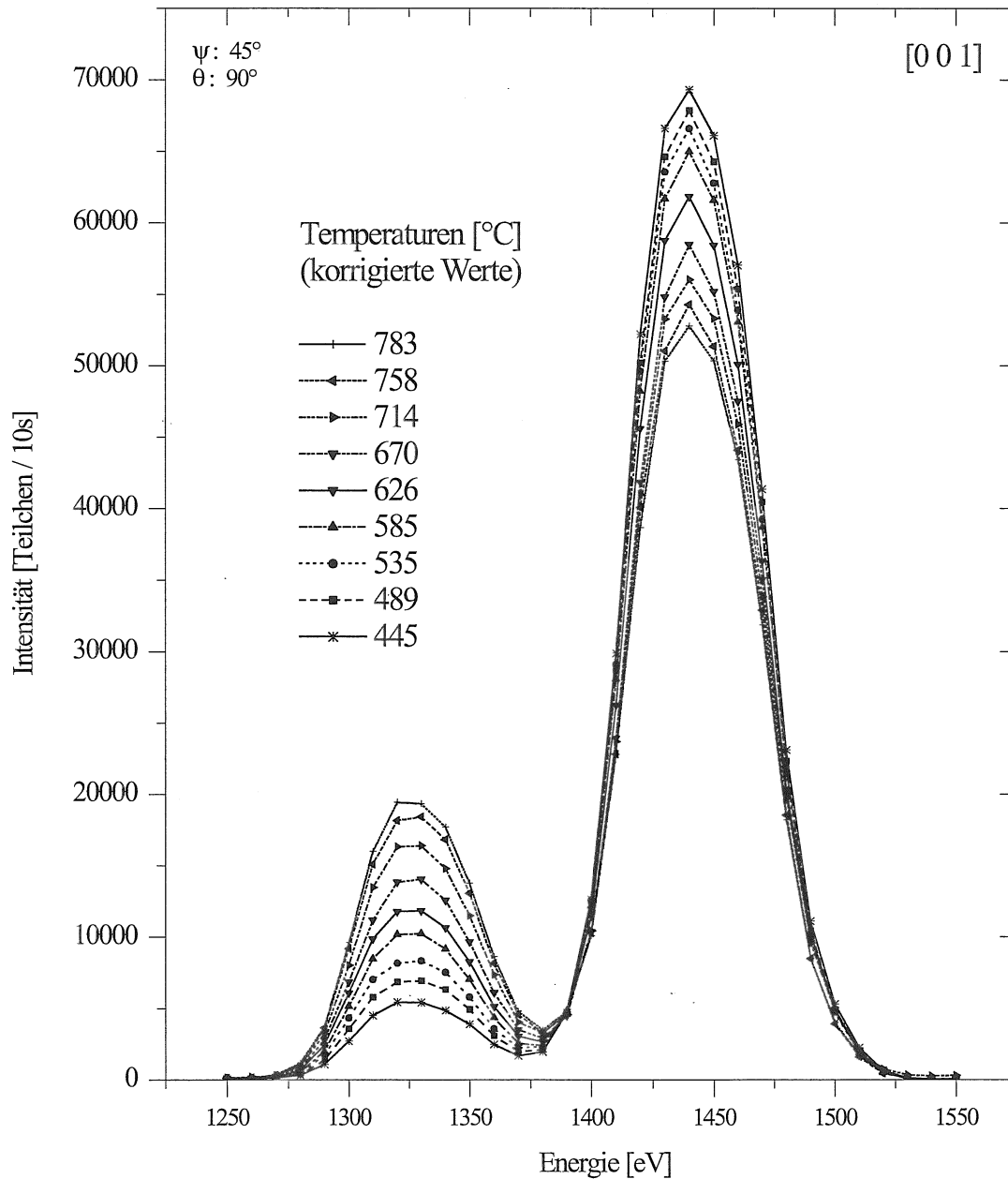


Abbildung 8.18:  $He^+$ -Energiespektren bei variierter Temperatur in [001]-Richtung,  $\psi = 45^\circ$  und  $\theta = 90^\circ$ .

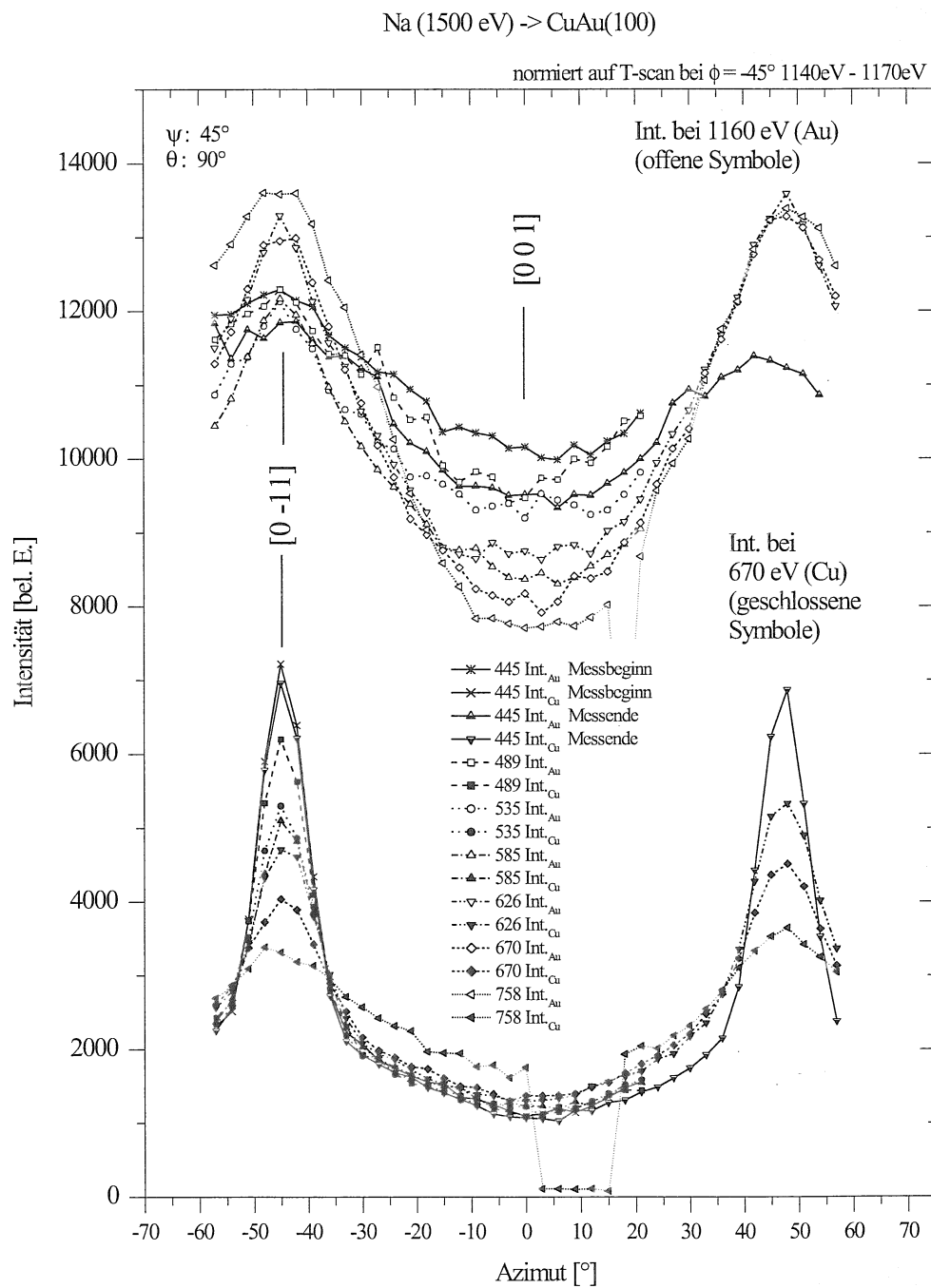


Abbildung 8.19:  $\text{Na}^+$ -Azimutspektren bei variierter Temperatur bei den Energien 690 eV (Cu) und 1155 eV (Au),  $\psi = 45^\circ$  und  $\theta = 90^\circ$ .

Abnahme in [001]-Richtung. Aus der eher isotropen Verteilung in  $\phi$  wächst eine Modulation heraus, die den entropischen Konzentrationsausgleich bei steigender Temperatur vor Augen führt (vgl. dazu Abb. 5.4 auf Seite 54). Das inverse Verhalten zeigt sich in der Cu-Intensität: Absinken in [0-11]-Richtung und Wachstum in [001]-Richtung. Die Stärke des Signals aus der zweiten Lage ist allerdings mit der fokussierenden Geometrie verknüpft und damit einer zusätzlichen Dämpfung aufgrund der mit T wachsenden Vibrationsamplituden unterworfen, wodurch der eigentliche Effekt überlagert wird. - Dies ist ein weiterer wesentlicher Grund für die Auswertung mittels Trajektorienimulation.

### 8.2.2 1. Lage $He^+$ -Streuung

i) Nach den Voraussetzungen bezüglich Streugeometrie ( $\psi = 45^\circ; \theta = 90^\circ; \phi \parallel [001]$ ) und Neutralisation kann praktisch mit Streuung aus ausschließlich der ersten Lage gerechnet werden. Messungen an den Referenzproben zufolge streuen Cu und Au unter dieser Geometrie etwa gleich stark: Wirkungsquerschnitte und Neutralisation kompensieren sich offenbar was sich mit der Beobachtung in [10] deckt. Es wird dort ein geringer Korrekturfaktor von  $I_{[100]}^{Au}/I_{[100]}^{Cu} = 1.023$  angegeben, der hier auf 1 gesetzt wird.

ii) Die Auftragung der Summe der Einzelintensitäten, die durch Anpassung mit Gausskurven approximiert wurden, gegen die Temperatur und damit gegen die Variation der Konzentrationen, ergibt einen nahezu konstanten funktionalen Zusammenhang. Damit kann ein Matrixeffekt ausgeschlossen werden. Ein solcher wurde z.B. bei  $Ne^+$ -Streuung an Cu-Au(100) im Verlauf dieser Experimente nachgewiesen.

Nach i) und ii) geben die Verhältnisse der Intensitäten  $I^{Au,Cu}$  im Rahmen der Näherungen direkt die Konzentrationsverhältnisse der ersten Atomlage an:

$$X_{Au}^{1.Lage} = \frac{I^{Au}}{I^{Au} + I^{Cu}} \quad (8.1)$$

Dies ist in Abbildung 8.20 auf der nächsten Seite dargestellt. Die grüne Spur stellt eine Fortsetzung der Messungen in der Abkühlphase bis weit unter die Übergangstemperatur dar. Wegen der strukturellen Veränderungen (siehe 3.1 auf Seite 9) ist die Interpretation nicht direkt möglich. Es zeigt sich ein geringer Anstieg der Au-Konzentration. Bei tieferen Temperaturen kann die Durchmischung aufgrund des Ionenbombardementes nicht mehr ausgeheilt werden und folglich steigt die Cu-Konzentration.

Die während der Heizphase aufgenommenen Messdaten sind rot dargestellt, die während der Kühlphase blau. Die Equilibrierungszeit bei den jeweiligen Messpunkten beträgt etwa 20 min bis 25 min. Insgesamt besteht ein Zeitunterschied zwischen erster (rote Kurve  $445^\circ\text{C}$ ) und letzter Messung (blaue Kurve  $445^\circ\text{C}$ ) von etwa 10 h. Die gute Reproduzierbarkeit zeigt die Invarianz der Probe bezüglich der Vorgeschichte, sofortige Ausheilung von Strahlenschäden (bei diesen Temperaturen und des aufgrund der Empfindlichkeit der Anlage reduzierten Primärflusses) sowie die Konstanz der Messung über diesen Zeitraum. Die Daten belegen eine starke Au Segregation oberhalb von  $T_0$  (etwa  $410^\circ\text{C}$ ). Bei  $445^\circ\text{C}$  beträgt der Überschuss gegenüber dem Volumenwert etwa 88%. Mit steigender Temperatur findet zunehmend entropische Durchmischung statt, die die Restordnung allerdings



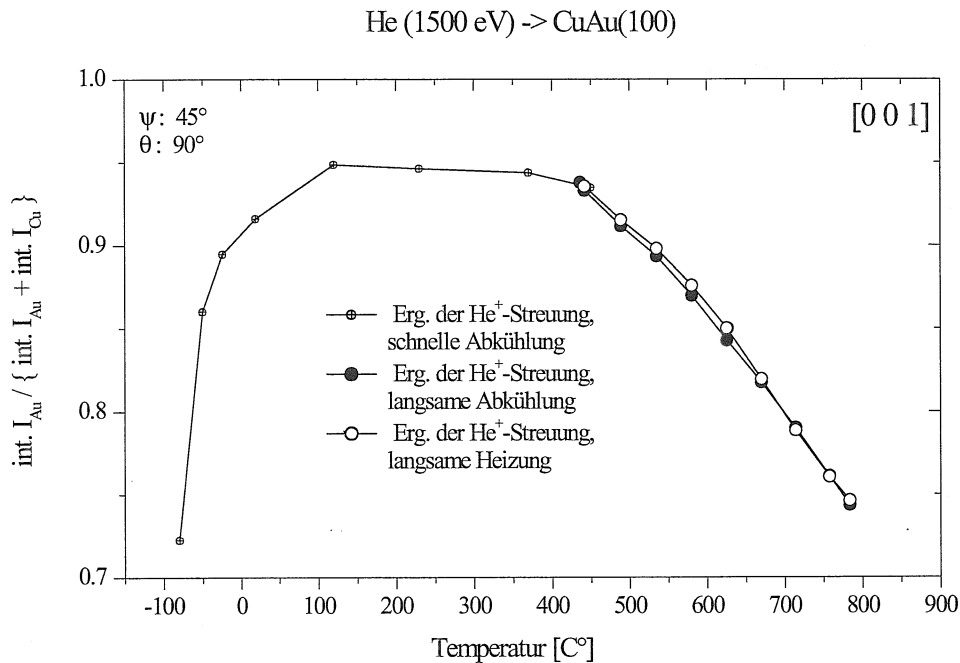


Abbildung 8.20: Ergebnisse der Au-Konzentration aus der Streuung von 1.5 keV  $He^+$ -Ionen an CuAu(100) in Abhängigkeit der Temperatur

innerhalb der gemessenen Temperaturen nicht völlig aufzulösen vermag. Bei etwa 783°C (bereits etwa 100°C unterhalb des Schmelzpunktes) beträgt die Abweichung noch 25%. Hinsichtlich der ersten Lage findet man im Bereich von  $T_0$  eine gestörte abgeschnittene Volumenordnung der Au-reichen Terminierungsvariante der  $L1_0$  Struktur. Die Desegregation zeigt augenscheinlich zunächst eher ein lineares als exponentielles Verhalten.

### 8.2.3 2. Lage $Na^+$ -Streuung

Die quantitative Auswertung der der Konzentrationen der zweiten Lage aufgrund der Intensitäten bei Streuebenen parallel zu [0-11] und [001] ist wesentlich indirekter:

Das Signal in [0-11]-Richtung welches die Information über die 2. Lage enthält ist i) ein Summensignal und ii) - selbst bei Vernachlässigung der Neutralisation - ein Resultat des Zusammenspiels

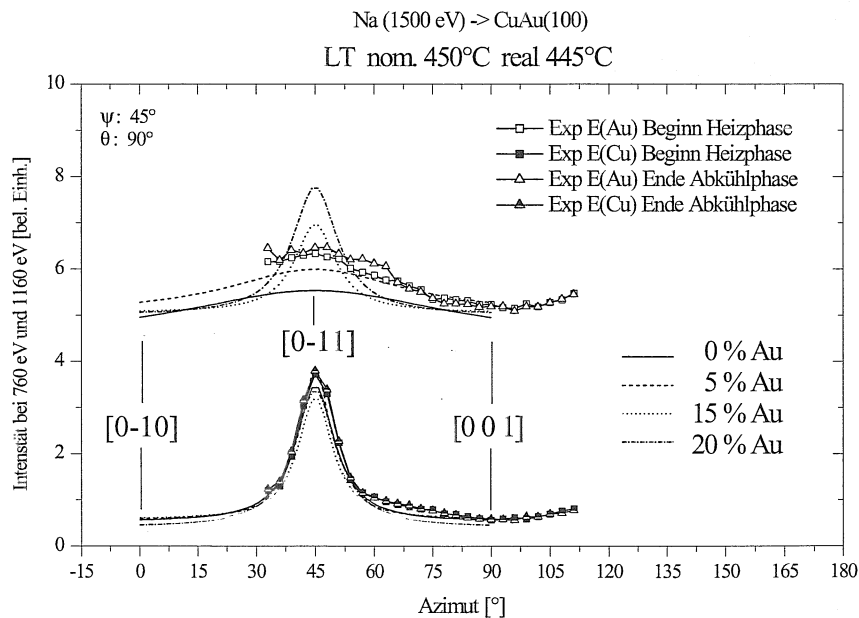
- der Fokussierung,
- der thermischen Auslenkungen und

- der Konzentrationsänderungen.

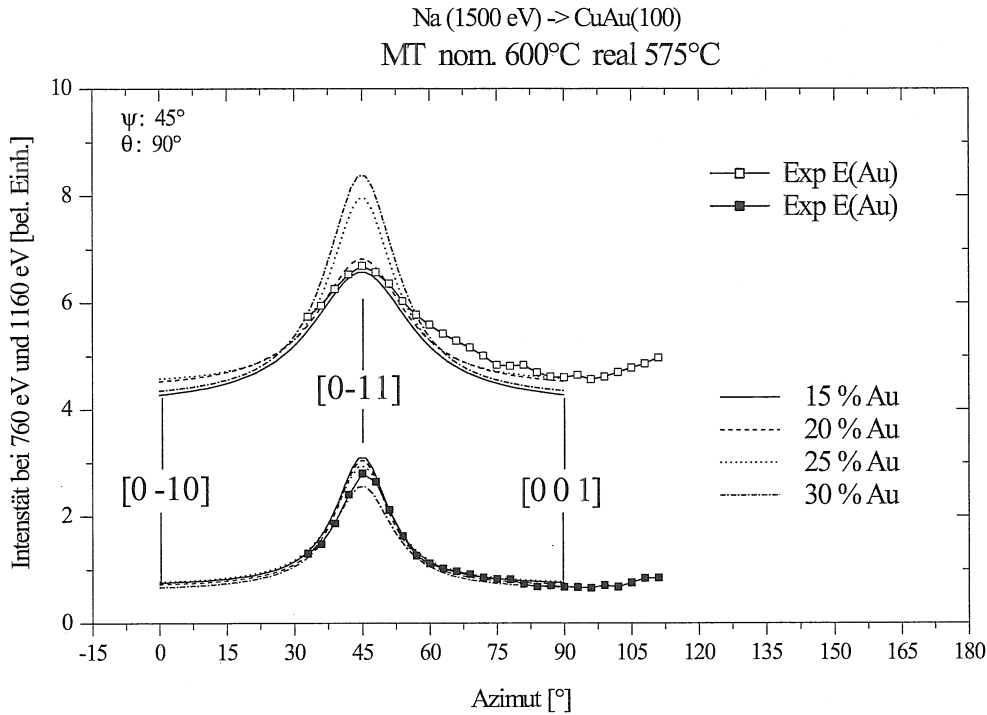
Bei korrekter Wahl der Eingangsparameter, hier insbesondere der Abschirmlänge und der Debyetemperaturen für Oberfläche und Volumen, werden alle obigen Faktoren im Rahmen der Näherungen berücksichtigt. Wichtige Approximationen sind:

- BCA-Formalismus (Zweierstoßnäherung)
- elektronische Verluste gemäss MARLOWE: Berücksichtigung eines trajektorien- und stoßabhängigen Anteils.
- ideal glatte Oberfläche
- keine thermische Aufrauung im Sinne von Defekterzeugung
- keine korrelierten Vibrationen
- keine laterale chemische Ordnung

Mittels der Eichmessung wurden geeignete Werte für die Abschirmlängen der Potentiale für  $Na^+$ -Streuung an Cu und Au gefunden, sowie theoretisch berechnete Debyetem-

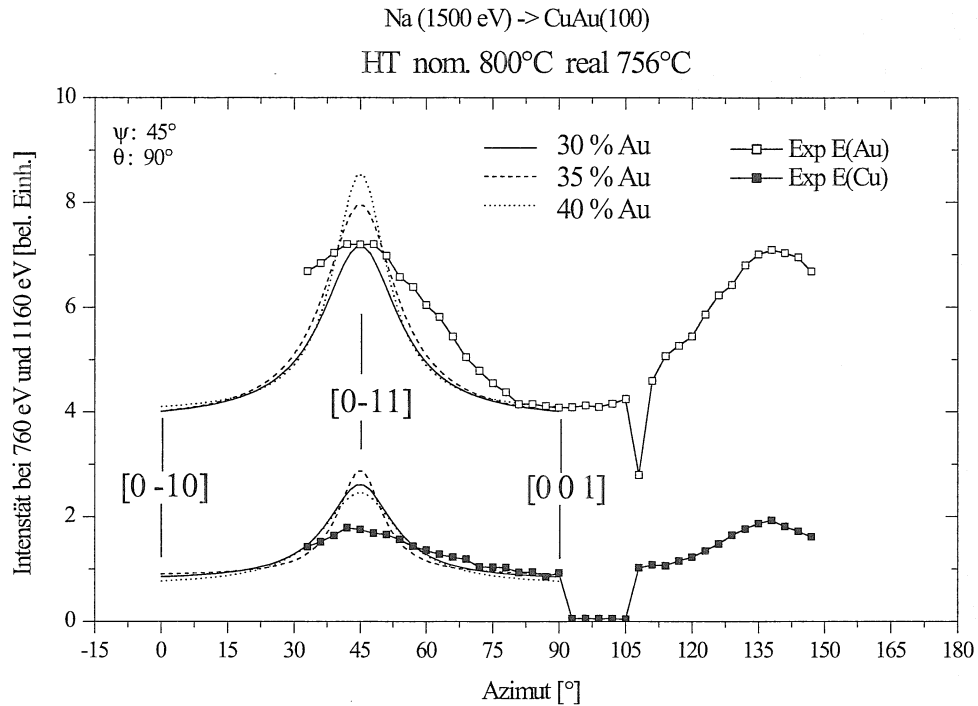


*Abbildung 8.21: Vergleich der experimentellen Daten mit gerechneten lorentzangepassten Azimutverteilungen für verschiedene Au-Konzentration der 2. Lage bei 445°C*



**Abbildung 8.22:** Vergleich der experimentellen Daten mit gerechneten lorentzangepassten Azimutverteilungen für verschiedene Au-Konzentrationen der 2. Lage bei 575°C

peraturen für die Tauglichkeit hier getestet. Somit können nun die azimuthalen Intensitätsverteilungen modelliert werden. Die Konzentrationen für die erste Lage werden der Auswertung der  $He^+$ -Streuung entnommen. Es wurden drei Temperaturen, knapp oberhalb von  $T_0$  (450°C), in einem mittleren Bereich (600°C) und im Bereich der höchsten gemessenen Temperatur (800°C), (im Folgenden mit LT, MT und HT respektive, bezeichnet), modelliert. Diese Temperaturen werden in den Abbildungen mit “nominell” bezeichnet, die Temperaturen der Messungen mit “real”. Die Fehler aufgrund der resultierenden unterschiedlichen Vibrationsamplituden werden aber als klein gegen den statistischen Fehler angesehen. Für jeden dieser Fälle wurden etwa drei bis fünf azimuthalen Verteilungen aus jeweils 16 Energiespektren mit variiertter Konzentration der zweiten Lage gerechnet und die Ergebnisse an  $\phi = 45$  gespiegelt. Das sind über 200 Spektren mit je  $2 \cdot 10^6$  Primärteilchen. Damit wurde ein Kompromiss zwischen Statistik und Rechenzeit geschlossen. Die Energiespektren wurden mit einer Gaussfunktion variabler Breite gefaltet (siehe Kap. 5 auf Seite 50). Anschliessend wurden die Inhalte der Energiekanäle von  $(670 \pm 5)eV$



**Abbildung 8.23:** Vergleich der experimentellen Daten mit gerechneten lorentzangepassten Azimutverteilungen für verschiedene Au-Konzentrationen der 2. Lage bei 756°C

für Cu und  $(1160 \pm 5)eV$  für Au in Abhängigkeit des Azimutes extrahiert. Dies entspricht dem experimentellen Prozess zur Aufnahme der Spektren in 8.19 auf Seite 88. Die so gewonnenen Azimutverteilungen waren immer noch mit einem hohen statistischen Rauschanteil versehen und wurden zur besseren Vergleichbarkeit mit Lorentzkurven angefügt. Diese Kurvenform erwies sich im Zusammenhang mit derartigen Spektren als ideal. Jetzt können die Kurven mit den Messdaten verglichen werden. Folgende Abbildungen zeigen die Fälle LT, MT und HT. Im Fall LT ist jeweils ein Spektrum vom Beginn der Messreihe bei 450°C und am Ende der Messreihe nach etwa 10h im Vergleich mit Rechnungen für 2.Lage Au Konzentrationen von 0%, 5%, 15% und 20% dargestellt. Die verschwindenden Unterschiede der beiden Spektren zeigen die gute Reproduzierbarkeit und Verlässlichkeit der Messung. Die Experimentellen Daten wurden so skaliert, dass die Amplitude der Au-Intensität bestmöglich mit einer der Rechnungen verträglich ist. Man beachte, dass Au und Cu Intensitäten mit demselben Faktor skaliert wurden, also absolut passen! Aufgrund der zuvor beschriebenen Sensitivität wegen der Fokussierung auf die 2.Lage Au-Konzentration wurde die Au-Amplitude als Entscheidungskriterium ver-

wendet. Die Änderung des Cu Peaks hängt stärker von den thermischen Vibrationen ab als die des Au-Maximums (dies zeigte ein Vergleich). Für LT wurde ein Wert von 10% Au-Konzentration daraus bestimmt. Gleiches Vorgehen wie oben führte im Falle MT auf etwa 20%. Bei HT findet man eine schlechtere Übereinstimmung mit den Flanken des Au-Signals. Die Cu-Messung ist, wie auch im Vergleich mit den entsprechenden Spektren in Abb. 8.19 auf Seite 88 zu sehen ist, offenbar insbesondere im Bereich der [001]-Richtung durch den erhöhten Untergrund gestört. Vergleichsmessungen zu einem späteren Zeitpunkt zeigten bei etwa derselben Amplitude im Au-Signal eine Amplitude im Cu-Signal, die in etwa mit den gerechneten Werten übereinstimmt. Die Auswertung des Au-Signals ergab eine Konzentration etwa 30% Au in der zweiten Lage.

### Daten unterhalb der Übergangstemperatur

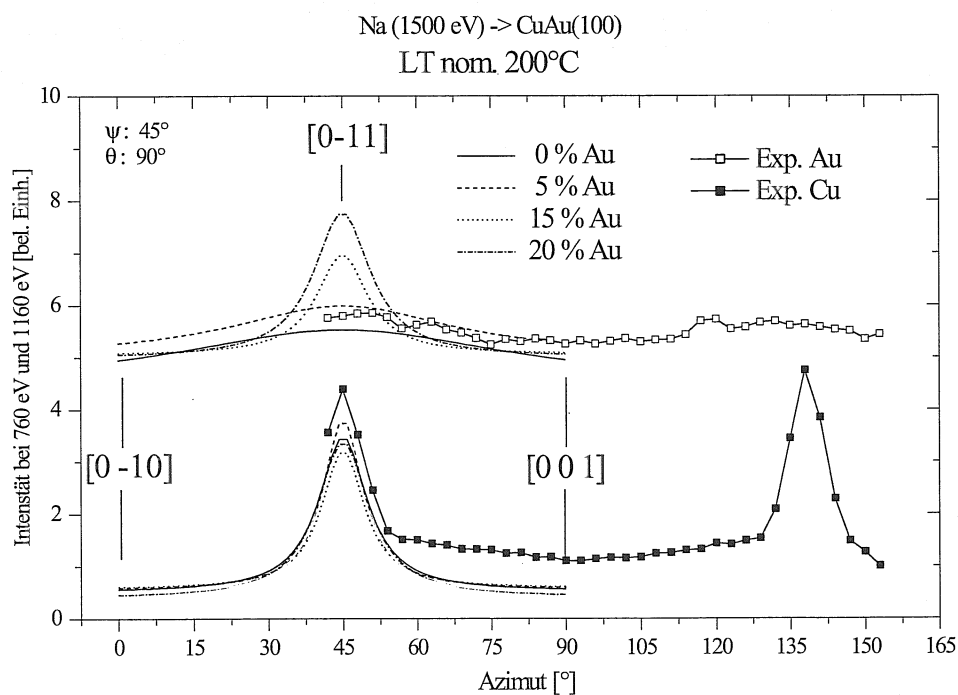


Abbildung 8.24: Vergleich der experimentellen Daten für 200°C mit gerechneten lorentzangepassten Azimutverteilungen für verschiedene Au-Konzentrationen der 2. Lage bei 45° C

In 8.24 auf der vorherigen Seite sind die experimentellen Daten der azimutalen Verteilung unterhalb von  $T_0$  gezeigt. Da das Verschwinden des LEED-Musters bei solchen Temperaturen einen Verlust mindestens der langreichweitigen Ordnung zeigt, ist die Interpretation nicht unproblematisch. Deshalb wurde auf Simulationsrechnungen bei diesen Temperaturen verzichtet und lediglich ein Vergleich mit den Simulationsdaten für  $450^\circ\text{C}$  vorgezogen. Man erkennt, daß Konzentrationen im Bereich von  $\leq 5$  Prozent anzunehmen sind.

In 8.25 sind zur Darstellung der Übereinstimmung der Energiespektren jeweils Daten für den LT-Fall in den relevanten Azimutrichtungen für je ein experimentelles und gerechnetes Paar gezeigt:

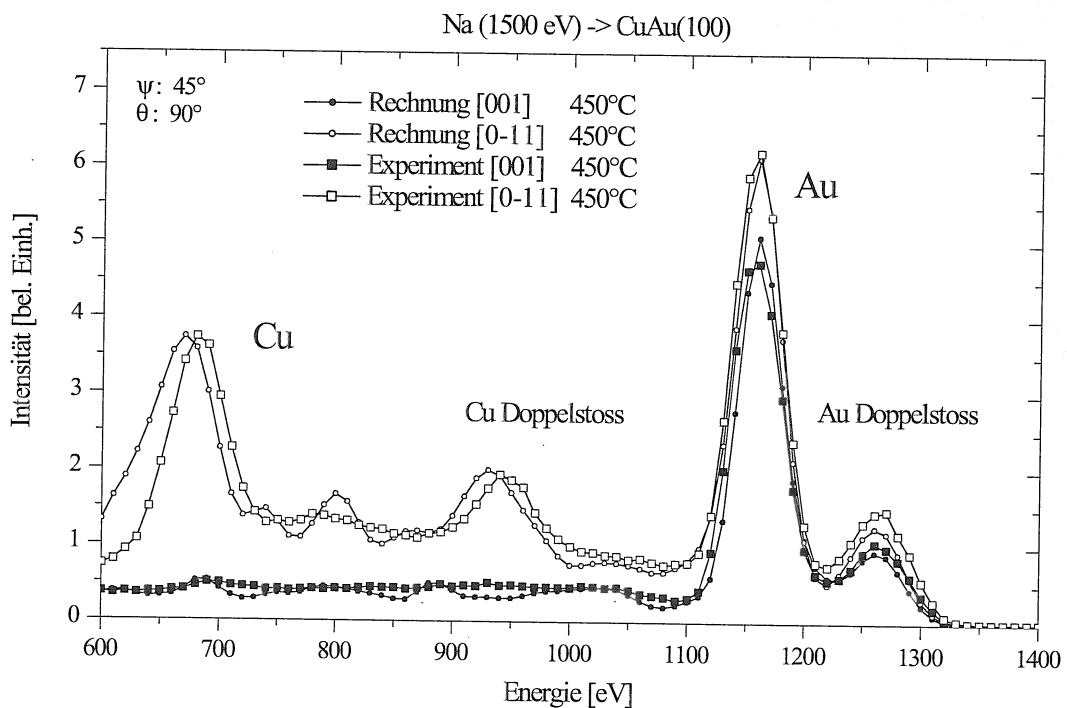
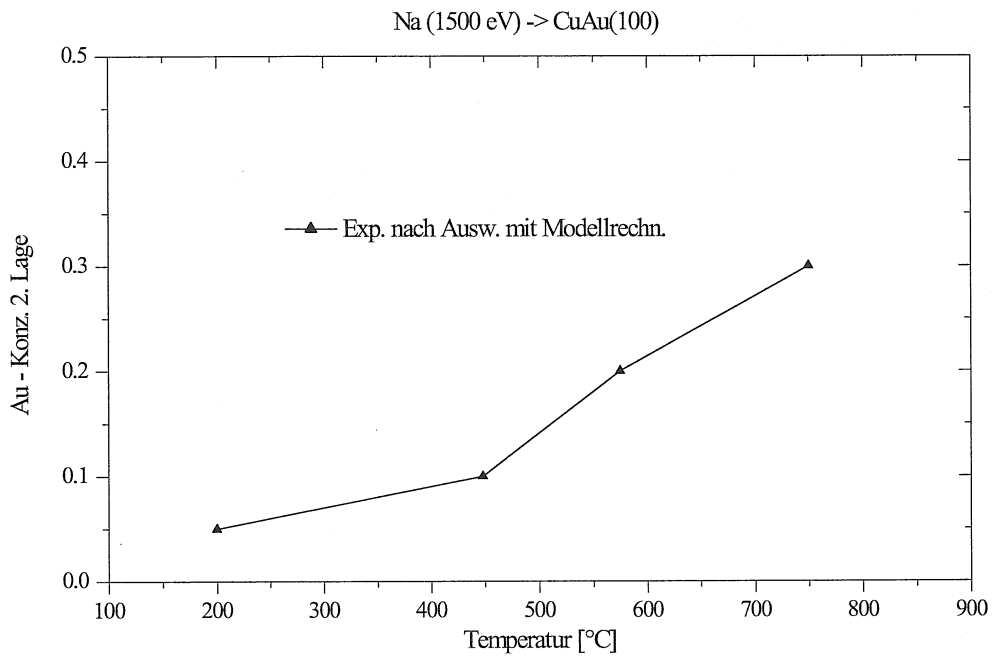


Abbildung 8.25: Vergleich der experimentellen Daten bei  $445^\circ\text{C}$  mit gerechneten Energiespektren für  $450^\circ\text{C}$ .

### Ergebnisse der Au-Konzentrationen für die 2. Lage aus der $\text{Na}^+$ -Streuung

Die obige Auswertung von LT, MT, HT, führt zu folgender Temperaturabhängigkeit der Au-Konzentration der 2. Lage, abgebildet in 8.26 auf der nächsten Seite: Die zweite

Lage zeigt eine starke Verarmung an Au. Sie weist ein zur ersten Lage inverses aber nicht genau symmetrisches Verhalten in T auf. Dies deutet auf ein mit der Lagenanzahl bzw. Tiefe gedämpftes oszillierendes Konzentrationsprofil hin. Der Bereich um  $T_0$  zeigt eine hinsichtlich der Konzentration gestörte abgeschnittene Volumenordnung. Die aus der Statistik der Monte Carlo-Rechnungen abgeschätzten Fehlerbalken betragen etwa  $\pm 5\%$  bezüglich der Au-Konzentrationen.

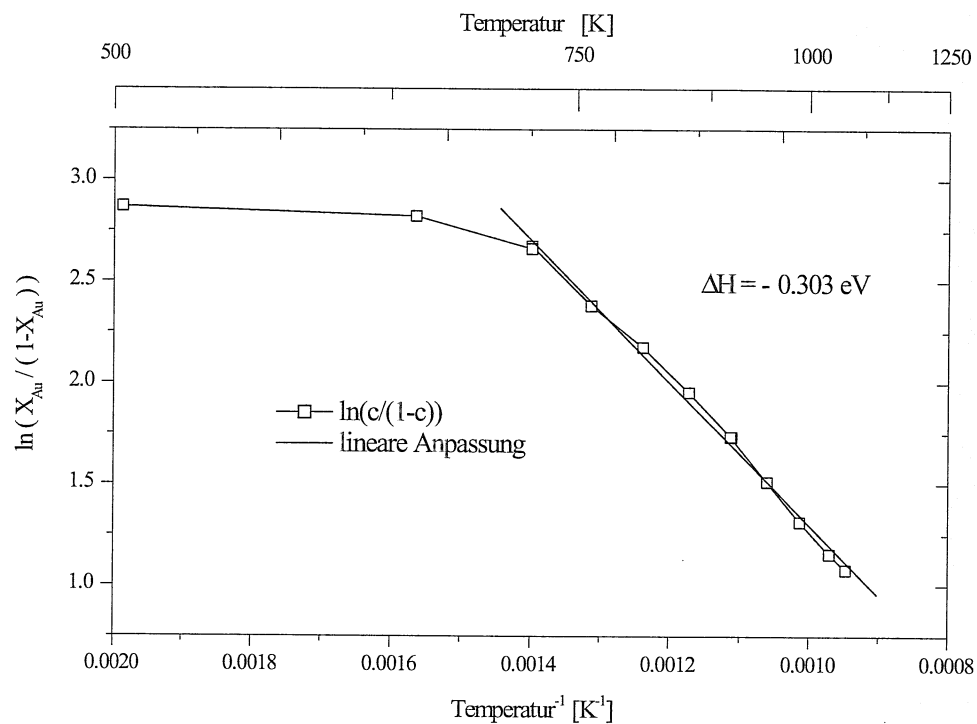


**Abbildung 8.26:** Ergebnisse der Auswertung durch Vergleich mit gerechneten Daten für LT, MT und HT. Die aus der Statistik der Monte Carlo-Rechnungen abgeschätzten Fehlerbalken betragen etwa  $\pm 5\%$  bezüglich der Au-Konzentrationen. Bezeichnungen im Text.

#### 8.2.4 Abschätzung der Segregationsenergie

Zur Abschätzung der Segregationsenergie wurden die Ergebnisse für die Au-Konzentration der ersten Atomlage aus der  $He^+$ -Streuung verwendet. Die Auswertung der Daten nach Gleichung 2.13 aus Kap. 2.1 auf Seite 4

$$\frac{X_A^{Of}}{1 - X_A^{Of}} = \frac{X_A^{Vol}}{1 - X_A^{Vol}} \exp\left(\frac{-\Delta H}{kT}\right) \quad (8.2)$$



**Abbildung 8.27:** Arrheniusplot zur Abschätzung der Segregationsenergie von Au bei CuAu(100) aus den Ergebnisse der Au-Konzentration für die erste Lage aus der He<sup>+</sup>-Streuung.

ist in Abb 8.27 als Arrheniusplot dargestellt. Die lineare Anpassung ergibt eine Segregationsenergie von -0.3eV. Sie liegt im Vergleich zur CuAu<sub>3</sub>(100)-Oberfläche, für die von Schömann in [10] -0.5 eV bestimmt wurde, etwas höher. Die Werte sollten nach Nørskov [95] für Cu-reiche Zusammensetzungen zu positiven Werten streben.



## 9 Diskussion der Ergebnisse

Die Analyse von Oberflächen mit Hilfe der niederenergetischen Ionenstreuung wurde durch Kombination mit numerischen Simulationsrechnungen deutlich verbessert und erfolgreich eingesetzt um die Konzentrationsverhältnisse selektiv der ersten und zweiten Atomlage einer einkristallinen Oberfläche quantitativ zu bestimmen. Dies wird hier am Beispiel der (100)-Oberfläche der binären Legierung CuAu im Detail gezeigt. Die Ionenstreuung bei Energien von etwa 1 - 5 keV ist natürlicherweise gekennzeichnet durch eine Empfindlichkeit auf die obersten Atomlagen bei gleichzeitiger Massensensitivität. Durch geeignete Wahl der Streugeometrie und Projektilsorte konnte die Lagensensitivität selektiv auf ausschließlich die erste oder die erste und zweite Atomlage eingeschränkt werden. Hinsichtlich der Selektivität äquivalente Geometrien und Projektile lassen sich ebenfalls für andere Strukturen und Oberflächen finden (z.B. für die (100)-Oberfläche einer bcc-Struktur:  $\psi = 35^\circ, \theta = 70^\circ$ ). Die Zusammensetzung der ersten Lage kann unter Ausnutzung der Neutralisation durch  $He^+$ -Streuung nach Eichung der Intensitäten an den reinen Elementen der fraglichen Legierung ermittelt werden. Die Eichproben können hier aufgrund der Unterdrückung der Vielfachstreuung polykristallin sein.

Für die quantitative Bestimmung der Zusammensetzung der zweiten Lage muss eine Projektilsorte mit ausreichend hoher Überlebenswahrscheinlichkeit verwendet werden. Wegen der damit verbundenen Vielfachstreuung, die in Intensitätsänderungen durch Fokussierungseffekte und verketteten Neutralisationsereignissen resultiert, kann die Auswertung nicht direkt erfolgen. Mit Hilfe des 3D-Trajektorien-simulationscodes MARLOWE ist grundsätzlich die Modellierung der Fokussierung möglich, nicht aber die der Neutralisation. Durch die Anwendung eines neuen Analyseprogramms ist die Dekomposition der gerechneten Spektren nach Anzahl der Stöße, "Distance of closest approach", Weglänge, Flugzeit, Atomsorten, Gitterplätzen und Atomlagen möglich. Derartige trajektorienaufgelöste Analysen sind nützlich für den Gebrauch von Neutralisationsmodellen in Streusimulationen, die Interpretation von Spektren mit einem substantiellen Anteil an Vielfachstreubeiträgen sowie die Identifikation von strukturelevanten Streuprozessen. So wurde

die sehr effektive Fokussierung durch Cu Atome der ersten Lage auf Au Atome in der zweiten Lage im Vergleich zum umgekehrten Fall identifiziert und damit die hohe Sensitivität bei 1.5 keV  $Na^+$ -Streuung unter der beschriebenen Geometrie auf Au in der zweiten Lage erklärt. (Andere Beispiele wurden in Kap 4.3 auf Seite 42 angesprochen.) Im Zuge dieser Überlegungen zeigt sich, dass die Genauigkeit der Simulationen zur quantitativen Arbeit noch nicht ausreicht. Der Firsov'sche Wert für die Abschirmlänge des verwendeten Thomas-Fermi-Molière-Potentials ist zu groß. Damit fällt das Potential langsamer ab, der folglich größere Schattenkegel durchsetzt die Nachbaratome an anderen Stellen und favorisiert somit andere Stoßparameter. (Korrespondierende Streuintensitäten siehe in Abb. 8.2 auf Seite 71.) Weiterhin zeigt sich, dass die Vibrationsamplituden besonders berücksichtigt werden müssen. Nicht nur verschiedene Werte für die Atome im Volumen und an der Oberfläche sondern auch für die zur Oberfläche vertikale und parallele Komponente der Vibrationen sind erforderlich. Um diese Möglichkeit wurde MARLOWE erweitert. Durch die Eichung an bekannten Standardeinkristallen der reinen Elemente, wie Cu(100) und Au(110), war es möglich eine beachtliche Übereinstimmung von Experiment und Rechnung zu erzielen. Dies stellt seine Aussagekraft dadurch unter Beweis, dass die Intensitäten der Polarscans in [001]- und [0-11]-Richtung mit den gewonnenen Werten für die

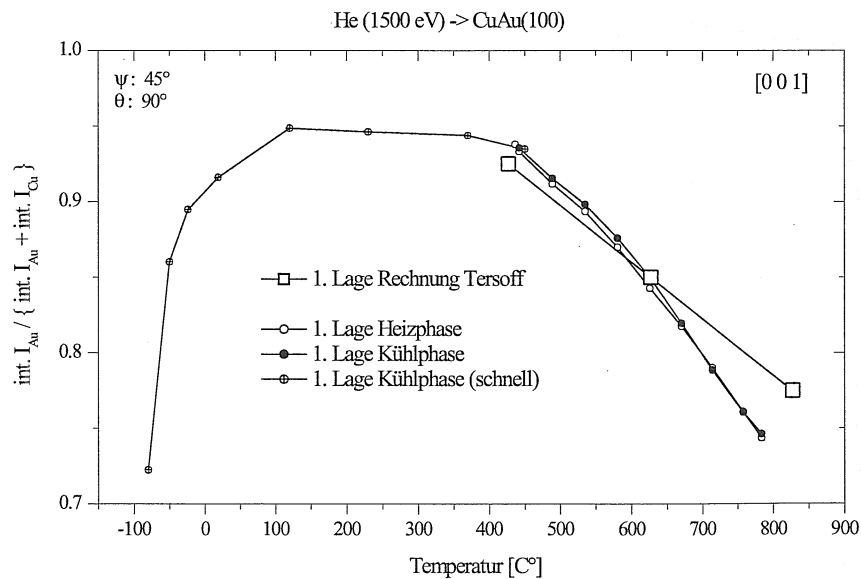


Abbildung 9.1: Ergebnisse der Au-Konzentration der 1. Lage bei CuAu(100) aus der Streuung von 1.5 keV  $He^+$ -Ionen in Abhängigkeit der Temperatur und gerechnete Werte von Tersoff [12].

---

Abschirmlänge (77 % des Firsov'schen Wertes) und die Debye-Temperaturen reproduziert werden konnten (vgl. Seite 75). Dieses Vorgehen ist deutlich schneller als die Anpassung über Polarscans da letztere etwa die 25-fache Rechenzeit benötigen. Die Debyetemperaturen stimmen mit denen in [83] aus interatomaren Käften berechneten überein. Dieses Vorgehen kann für andere Materialkompositionen in ähnlicher Weise durchgeführt werden. Simulationsrechnungen mit den gewonnenen Werten, angewandt auf polykristallines Cu und Au, zeigten ohne weitere Annahmen hinsichtlich Neutralisation Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, so daß Neutralisation hier vernachlässigt werden kann. Nach diesen umfangreichen Vorarbeiten konnten die  $Na^+$ -Streuintensitäten quantitativ reproduziert werden (z. B. Seite 96) und damit die Untersuchungen auf das Segregationsverhalten von CuAu(100) gerichtet werden.

Die temperaturabhängige Untersuchung der CuAu(100) Oberfläche mit LEIS unter Auswertung der Daten mittels 3D-Trajektorien-simulation und trajektorienaufgelöster Analyse über  $T_0$  zeigt Au-Segregation in der ersten Lage und Au-Verarmung in der zweiten Lage. Es wurde kein diskontinuierlicher Phasenübergang wie im Volumen beobachtet. Mit steigender Temperatur wird durch die entropische Mischung eine Dämpfung der Auslenkung der Au-Konzentration aus ihrem Gleichverteilungswert bewirkt, dieser aber bis in die Nähe des Schmelzpunktes nicht erreicht. Die Auslenkung ist nicht symmetrisch, was auch hier ein gedämpftes oszillierendes Dichteprofil vermuten lässt, ähnlich der Verhältnisse bei  $Cu_3Au$  und  $CuAu_3$  [6, 7, 10]. An der Oberfläche bleibt trotz statistisch gleichverteilter Besetzung im Volumen eine Ordnung vergleichbar mit dem Volumenschnitt einer Au-terminierten  $L1_0$ -Struktur aufrechterhalten.

In Abb. 9.1 auf der vorherigen Seite sind die Ergebnisse der Au-Konzentration aus der Streuung von 1.5 keV  $He^+$ -Ionen in Abhängigkeit der Temperatur zusammen mit gerechneten Werten von Tersoff [12] dargestellt. Die Werte wurden aus der Energieminimierung einer Testkonfiguration mit 15 Atomlagen unter Berücksichtigung von Paarwechselwirkungen gewonnen. Die Wechselwirkungsparameter wurden so gewählt, dass bekannte Materialeigenschaften reproduziert werden. Eine detailliertere Beschreibung findet sich in Kap. 3.2 auf Seite 11.

Generell kann eine gute Übereinstimmung dieser absoluten Konzentrationsangaben zwischen Experiment und Theorie festgestellt werden. Dies gilt besonders bis zu Temperaturen von etwa 600°C. Bei höheren Temperaturen wurden mit He im Vergleich zur den theoretischen Daten etwas geringere Au-Konzentrationen in der ersten Lage gemessen.

Die Ergebnisse der Auswertung der Modellrechnungen zur zweiten Lage zeigen ein zur

ersten Lage inverses und in Bezug auf die 1:1- Stöchiometrie nicht ganz symmetrisches Verhalten der Au-Konzentration. Dies würde man für in  $z$  gedämpfte oszillierende Konzentrationsprofile erwarten, ähnlich wie bei  $Cu_3Au$  [7, 5]. Abb. 9.2 zeigt die Ergebnisse zusammen mit den Rechnungen von Tersoff für die zweite Lage.

Eine Abschätzung der Segregationsenergie im Sinne der Beziehung 2.13 in Kap. 2.1 auf Seite 4 ergibt  $-0.3$  eV. Dies ist im Vergleich zu  $-0.5$  eV für  $CuAu_3$  von Schömann et al. in [10] deutlich weniger. Letzteres Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit gerechneten Werten von Nørskov in [76] die jedoch für den Grenzfall verdünnter Lösungen durchgeführt wurden. Demnach erwartet man für Cu-reichere Phasen höhere, ja sogar positive Werte. Somit bewegt sich die Abweichung unter den für die Rechnungen gemachten Voraussetzungen in die richtige Richtung. Die Gültigkeit der Rechnungen ist aber insofern in Frage gestellt, als sich die Verhältnisse bei CuAu möglicherweise stark von einer verdünnten Lösung unterscheiden.

Insgesamt ergibt sich das in Abb. 9.3 auf der nächsten Seite dargestellte Bild für die Au-Konzentration der ersten und zweiten Atomlage der CuAu(100)-Oberfläche. Somit kann auch für CuAu(100) Segregation von Au experimentell bestätigt werden. In der obersten

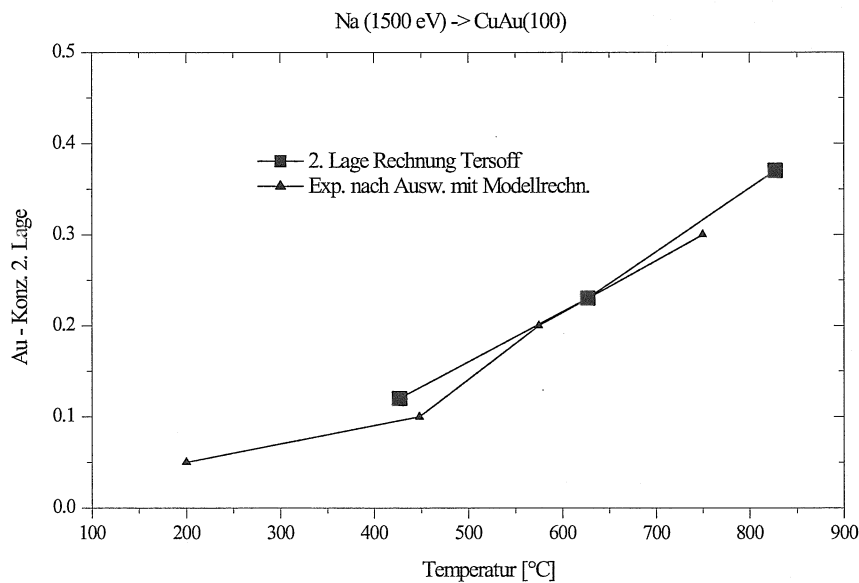
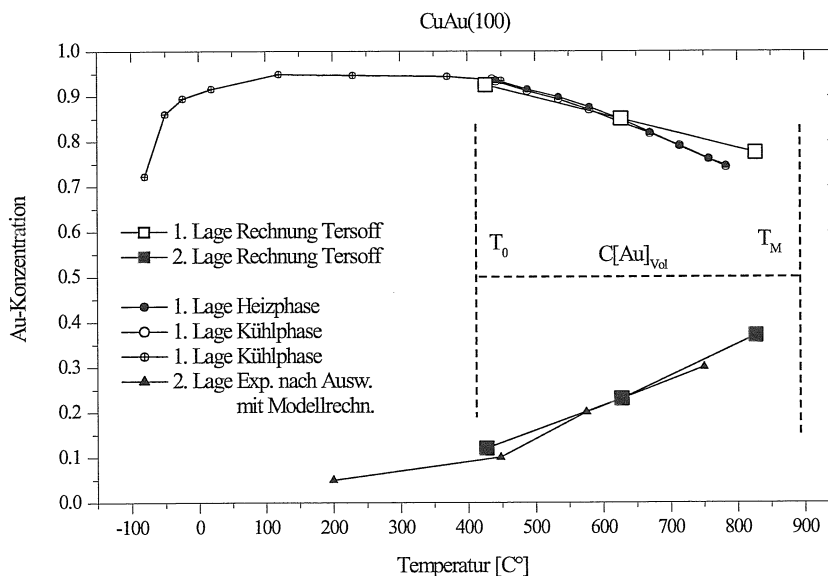


Abbildung 9.2: Ergebnisse der Au-2.Lage-Konzentration aus der Streuung von  $1.5$  keV  $Na^+$ -Ionen und Auswertung durch Vergleich mit Modellrechnungen in Abhängigkeit der Temperatur und gerechnete Werte von Tersoff [12].

Lage findet man in der Niedertemperaturphase eine Au-Konzentration von etwa 95%. Die zweite Lage dagegen zeigt ein Verarmung von Au bis 0.5 %. In den ersten beiden Lagen zeigt sich also die zu (100)-Ebenen parallele Schichtung der  $L1_0$ - Struktur. Man findet für  $T < T_0$  hinsichtlich der Zusammensetzung jedoch eine gestörte ideale Volumenterminierung mit nicht ausschließlich Au an der Oberfläche. Im betrachteten Bereich ist noch immer Cu in der ersten Lage und Au in der zweiten Lage nachweisbar. Die Werte im Bereich von  $200^\circ\text{C} - 420^\circ\text{C}$  konnten allerdings wegen der Gefahr des Zerfalls der Probe in einzelne Kristallite nur während der Abschreckphase gewonnen werden, was eine Equilibrierung unmöglich macht. Erst unterhalb von etwa  $200^\circ\text{C}$  besteht die Möglichkeit einer gefahrlosen Messung. Die LEED-Reflexe verschwinden unterhalb von  $350^\circ\text{C}$ , so daß die Annahmen in Bezug auf die Lagensensitivität bei der  $45^\circ\text{-}90^\circ$ -Geometrie möglicherweise nicht mehr voll gültig sind. Eine erhöhte Stufenkantendichte, die mit dem Tunnelmikroskop beobachtet wurde, könnte somit zu einer nichtverschwindenden Cu-Intensität im 1. Lage-Signal beitragen. Dennoch legt der leichte Abfall der Au-Konzentration in der ersten Lage in Verbindung mit einem Anstieg in der zweiten Lage eine abnehmende chemische Ordnung nahe.



**Abbildung 9.3:** Ergebnisse der Au-Konzentration ersten und zweiten Atomlage der CuAu(100)-Oberfläche in Abhängigkeit der Temperatur. Messergebnisse und gerechnete Werte von Tersoff, [12]. Die statistischen Fehler sind etwa mit  $\pm 5\%$  in der Konzentration anzunehmen.

Bei Temperaturen von etwa 400°C wird die Wirkung der entropischen Desegregation, die zu einem Konzentrationsausgleich führt, sichtbar. Die Volumenwerte der Hochtemperaturphase, angedeutet durch die waagrechte unterbrochene Linie, werden im Meßbereich, der sich fast bis zum Schmelzpunkt erstreckt, bei weitem nicht erreicht. Bei 750°C ist die Au-Konzentration der ersten Lage auf 75% gefallen und in der zweiten Lage auf 30% gestiegen. Somit zeigt die Ordnung in den ersten beiden Lagen eine stetige Abnahme die, im Gegensatz zum diskontinuierlichen Verschwinden im Volumen bei  $T_0 = 410^\circ\text{C}$ , die Charakteristik eines kontinuierlichen Phasenübergangs (zweiter Ordnung) aufweist. Der zu  $X_{V\alpha}^{\text{Au}}$  asymmetrische Verlauf der temperaturabhängigen Konzentrationen der ersten und zweiten Lage deutet auch hier auf ein in die Tiefe gedämpftes oszillatorisches Konzentrationsprofil hin. Die Oberfläche favorisiert in der Hochtemperaturphase eine Ordnung im Bereich der obersten Atomlagen.

Zur Frage nach der gegenseitigen Beeinflussung von Oberflächenordnung und Volumenordnung kann in Bezug auf die ersten beiden Atomlagen die Feststellung gemacht werden, daß offenbar auch im Fall von CuAu(100) die Schichtstruktur der geordneten Niedertemperaturphase die Oberflächenordnung in der Hochtemperaturphase bestimmt. Umgekehrt prägt die Au-Segregation in der Hochtemperaturphase der Lagenstruktur die Reihenfolge auf, die sich (von hohen Temperaturen kommend) bei  $T_0$  unendlich ins Volumen ausdehnt.

## Literaturverzeichnis

- [1] *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Eds. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, VCH Verlagsges., Weinheim 1997, Vol. 2, p. 841.
- [2] F. Besenbacher, I. Chorkendorff, B. S. Clausen, B. Hammer, A. M. Molenbrock, J. K. Nørskov, I. Stensgaard, *Science* 279 (1998) 1913.
- [3] J. Storm, R. M. Lambert, N. Memmel, J. Onsgaard, E. Taglauer, *Surf. Sci.* 436 (1999) 259.
- [4] H. Dosch, *Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces*, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- [5] M. Polak, L. Rubinovich, *Surf. Sci. Rep.* 38 (2000) 127 - 194, 129, 187.
- [6] T. M. Buck, G. H. Wheatley and L. Marchut *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983) 43.
- [7] H. Reichert, Dissertation Ludwig-Maximilians-Universität München (1995).
- [8] L. Mailänder, H. Dosch, J. Peisl and R. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990) 2527.
- [9] D. Voges, E. Taglauer, H. Dosch and J. Peisl *Surf. Sci.* 269/270 (1992) 1142-1146
- [10] S. Schömann and E. Taglauer *Surf. Rev. Lett.* 3 (1996) 1823.
- [11] R. Beikler, E. Taglauer, angenommen bei *Nucl. Instr. Meth. B. B* (2001).
- [12] J. Tersoff *Phys. Rev. B* 42, 17 (1990) 10965.
- [13] Private Mitteilung von Harald Reichert.
- [14] H. Niehus, W. Heiland and E. Taglauer, *Low-Energy ion scattering at surfaces*, *Surf. Sci. Rep.* Vol 17, Nos. 4/5 (1993) 213.
- [15] E. Taglauer in *Surface Analysis* Ed. John C. Vickerman, Wiley, New York, 1997 p. 215.
- [16] M. T. Robinson, I. M. Torrens, *Phys. Rev. B* 9 (1974) 5008.
- [17] P. A. Dowben, A. Miller, Eds. *Surface Segregation Phenomena*, CRC-Press Boca Raton (1990).
- [18] J. du Plessis, *Surface Segregation*, Series Solid States Phenomena Vol. 11 Sci. Tech. Publ., Vaduz (1990).



- 
- [19] P. Wynblatt and R. C. Ku, Surf. Sci. 65 (1977) 511.
- [20] E. L. William and D. Nason Surf. Sci. 45 (1974) 377.
- [21] S. Mukherjee and J. L. Moran-Lopez Surf.Sci.Lett. 188 (1987) L 742.
- [22] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [23] S. M. Foiles, M. I. Baskes and M. S. Daw, Phys. Rev. B 33 (1986) 7983.
- [24] S. M. Foiles, M. S. Daw, M. I. Baskes, Phys. Rev. B 29 (1984) 6443.
- [25] J. H. Rose J. R. Smith, F. Guinea and J. Ferrante, Phys. Rev. B 29, (1984) 2963.
- [26] P. Deurinck, C. Creemers, Surf. Sci. 441 (1999) 493 - 506.
- [27] J. H. Hildebrand and R. L. Scott, *The Solubility of Nonelectrolytes*, 3rd. Ed., Van Nostrand Reinhold, New York 1950
- [28] P. Wynblatt and R. C. Ku in *Interfacial Segregation*, Eds. W. C. Johnson, J. M. Blakely, American Society for Metals 115.
- [29] C. H. Johanson, J. O. Linde, Ann. Phys. 28, 1 (1936).
- [30] B. W. Batterman, J. App. Phys. 28,5 (1957) 556.
- [31] C. H. Johanson, J. O. Linde, Ann. Phys. [5] 25 (1936) 1/48,31.
- [32] C. S. Barrett and T. B. Massalski in *Structure of Metals*, McGraw Hill New York (1966) 270 ff, 510.
- [33] U. Bardi Rep. Prog. Phys. 57 (1994) 939.
- [34] J. Mazurowski, P. A. Dowben, A. Miller, Eds. *Surface Segregation Phenomena*, CRC-Press Boca Raton (1990).
- [35] M. Hansen and K. Anderko in *Constitution of Binary Alloys* 2nd. Ed., McGraw Hill, New York (1958).
- [36] S. E. Nagler, R. F. Shannon jun., C. R. Harklen and M. A. Singh, Phys. Rev. Lett. 61,6 (1988) 718.
- [37] S. C. Moss, J. Appl. Phys. 35 (1964) 3547.
- [38] P. E. H. Nielsen Phys. Rev. Let. 42A (1973) 468.

- [39] H. C. Potter and J. M. Blakely (1975) *J. Vac. Sci. Technol.* 12, 6341 - 45.
- [40] V. S. Sundaram, R. S. Alben, W. D. Robertson, *Surf. Sci.* 46 (1974) 653.
- [41] M. A. Vasiliev *J. Phys. D Appl. Phys* 30 (1997) 3037-3070.
- [42] H. Dosch, L. Mailänder, A. Lied, J. Peisl, F. Grey, R. L. Johnson, S. Krummacher, *Phys. Rev. Let.* 60 (1988) 2382.
- [43] H. Dosch, L. Mailänder, H. Reichert, J. Peisl, R. L. Johnson, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 13172.
- [44] R. Lipovsky, *Phys. Rev. Let.* 49 (1982) 1575.
- [45] S. Dietrich in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol. 12 Eds. Cdomb J. L. Lebovitz, Academic Press, New York.
- [46] C. Ern, W. Donner, A. Ruehm, H. Dosch, B. P. Topperverg, R. L. Johnson , *Appl. Phys. A* 64, 4 (1997) 383-390.
- [47] J. M. McDavid, S. C. Fain, *Surf. Sci.* 52, (1975) 161.
- [48] M. Ahmad and T. T. Tsong, *J. Chem. Phys.* 83, 388 (1985).
- [49] D. P. Smith *J. App. Phys.* 18 (1967) 340. *Surf. Sci.* 25. (1971) 171.
- [50] W. Heiland and E. Taglauer, *J. Vac. Sci.* 30 (1972) 134.
- [51] H. H. Brongersma and A. L. Boers. *Surf. Sci.* 35 (1973) 393.
- [52] T. M. Buck in *Methods of Surface Analysis*, Eds. S. P. Wolsky and A. W. Czanderna, McGraw Hill, New York, (1975).
- [53] E. Taglauer and W. Heiland, *Appl. Phys.* 9 (1976) 261.
- [54] W. Heiland, *Appl. Surf. Sci.* 13 (1982) 282.
- [55] M. Aono, *Nucl. Instr. Meth. B* (1984) 374.
- [56] W. D. Roos, J. du Plessis, G. N. van Wyk, E. Taglauer, S. Wolf, *J. Vac. Sci. Technol.* A 14 (1996) 1648
- [57] R. M. Tromp and J. F. van der Veen, *Surf. Sci.* 133, 159 (1983)

- 
- [58] D. P. Woodruff and T. A. Delchar, *Modern Techniques of Surface Science*, Cambridge University Press, Cambridge, 1996.
- [59] E. Taglauer Appl. Phys. A 38 (1995) 161.
- [60] J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Wittmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Vol. 1 Pergamon, New York, 1996.
- [61] W. Eckstein, *Computer Simulation of Ion-Solid Interactions*, Springer Series in Materials Science Vol. 10, (1991), 512, 515, 540, 59.
- [62] G. Molière, Z. Naturforschung 2a (1974) 133.
- [63] S. A. Cruz, E.V. Alonso, R. P. Lalker, D. J. Martin and D. G. Arnouv, Nucl. Instr. Meth. 94 (1982) 659.
- [64] O. Firsov, Sov. Phys. JETP 33 (1957) 696.
- [65] J. Lindhard, M. Scharf, H. E. Schiott, K. Dan. Vidensk Selsk, Mat. Fys. Medd. 33 (1963) No 14.
- [66] J. F. van der Veen, Surf. Sci. Rep. 5 (1985) 199.
- [67] J. Lindhard, K. Dan Vidensk Selsk, Mat. Fys. Medd. 34 (1965) No. 14.
- [68] D. J. O'Connor. and J. P. Biersack, Nucl. Instr. Meth. B 15 (1986) P 14.
- [69] H. D. Hagstrum, Phys.Rev. 96 (1954) 336
- [70] H. d. Hagstrum, in *Inelastic Ion Surface Collisions*, Eds. N.H. Tolk, J. C. Tully, W. Heiland and C. W. Withe Academic Press, New York, (1977) pp. 1 - 25.
- [71] A. Zartner, E. Taglauer and W. Heiland, Phys. Rev. Lett. 262 (1992) El. 83.
- [72] E. C. G. Stueckelberg, Helv. Phys. Acta 5 (1932) 370.
- [73] N. F. Mott and H. W. Massy, *The Theory of Atomic Collisions*, Oxford Univ. Pres, Oxford, 1975 pp. 351, 657.
- [74] W. Heiland and E. Taglauer, Nucl. Instr. Methods. B 132 (1976) 535.
- [75] W. Englert, E. Taglauer and W. Heiland Surf. Sci. 117. (1982) 124.
- [76] J. K. Nørskov and B. Lundqvist Phys. Rev. B. 19 (1979) 5661.

- [77] A.J. Algra, E. van Bloehen, E. P. Th. M. Suurmeijer and A. L. Boers, *Rat. Eff.* 60 (1982) 173
- [78] G. Engelman, E. Taglauer and D. P. Jackson, *Surf. Sci.* 162 (1985) 921.
- [79] V. E. Yurasova, V. I. Schulga and D. S. Karpuzov, *Can. J. Phys.* 46 (1968) 759.
- [80] B. Poelsema, L. K. Verheij and A. L. Boers, *Surf. Sci.* 60 (1976) 485.
- [81] B. Poelsema, L. K. Verheij and A. L. Boers, *Surf. Sci.* 123 (1983) 344.
- [82] D. Briggs and M. P. Seah, Eds., *Ion and Neutral Spectroscopy*, Vol. 2 of *Practical Surface Analysis*, Wiley, Chichester, 1992.
- [83] Ed. R. Smith, *Atomic and Ion Collisions in Solids and at Surfaces - Theory and Applications* (1997) p. 255
- [84] M. T. Robinson and O. S. Oen *Phys. Rev.* (1963) 2385.
- [85] G. R. Piercy, F. Brown, J. A. Davis and M. MacCargo, *Phys. Rev. Lett.* 10 (1963) 2821.
- [86] A. Daley S. H. Huang and R. S. Williams *Surf. Sci.* (1988) 215, p. 281.
- [87] M. Megyei, private Mitteilungen.
- [88] E. Taglauer, A. Steltenpohl, R. Beikler, L. Houssiau, *Nucl. Instr. Meth. B* 157 (1999) P 270.
- [89] R. Beikler, E. Taglauer, *Nucl. Instr. Meth. B* 161 - 163 (2000) P 390.
- [90] E. Taglauer, A. Kohl, W. Eckstein, R. Beikler *J. Mol. Cat. A* 162 (2000) P. 97.
- [91] L. Pedemonte , G. Bracco, R. Tatarek, R. Beikler, E. Taglauer, K. Brüning and W. Heiland, eingereicht bei Proc. 19<sup>th</sup> Int. Conf. Atomic Collisions in Solids, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*.
- [92] L. Pedemonte , G. Bracco, A. Robin ,W. Heiland, R. Beikler and E. Taglauer, eingereicht bei Proc. 15<sup>th</sup> Int. Conf. on Ion-Surface Interactions, Zvenigared, (2001).
- [93] B. Baretzky, Dissertation Ludwig-Maximilians-Universität München (1989).
- [94] Grundner, W. Heiland, E. Taglauer IPP-Report, 9/8 (1973).
- [95] A. V. Ruban, H. L. Skriver and J. K. Nørskov *Phys. Rev. B* 59,24 (1999) 15990

## Veröffentlichungen und Tagungsberichte

- E. Taglauer, A. Steltenpohl, R. Beikler, L. Houssiau, Nucl. Instr. Meth. B 157 (1999) 270.
- R. Beikler and E. Taglauer, 2<sup>nd</sup> Int. Workshop on Surf. Segr. and Grain Boundary Segr. (1999), Vortrag.
- R. Beikler, E. Taglauer, Nucl. Instr. Meth. B 161 - 163 (2000) P 390.
- E. Taglauer, A. Kohl, W. Eckstein, R. Beikler J. Mol. Cat. A 162 (2000) P. 97.
- R. Beikler and E. Taglauer, DPG-Poster (2000).
- R. Beikler, E. Taglauer, angenommen für Nucl. Instr. Meth. B (2001).
- R. Beikler and E. Taglauer, DPG-Vortrag (2001).
- L. Pedemonte , G. Bracco, R. Tatarek, R. Beikler, E. Taglauer, K. Brüning and W. Heiland, eingereicht bei Proc. 19<sup>th</sup> Int. Conf. Atomic Collisions in Solids, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.
- L. Pedemonte , G. Bracco, A. Robin ,W. Heiland, R. Beikler and E. Taglauer, eingereicht bei Proc. 15<sup>th</sup> Int. Conf. on Ion-Surface Interactions, Zvenigared, (2001).

## Danksagungen

Meinem Doktorvater Prof. Dr. J. Peisl danke ich, daß er mir die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit an einem anderen Institut und trotz seiner Emeritierung gab. Durch ihn erfuhr ich auch von der Stelle am IPP bei Herrn Dr. Taglauer und kam gewissermaßen an einen "alt"bekannten Ort, praktisch in dasselbe Labor in dem ich sehr viel früher als Werksstudent am Teststand einer Ionenquelle gearbeitet habe.

Für seine wesentlichen Beiträge zum Gelingen der Arbeit bin ich Herrn Dr. E. Taglauer zu großem Dank verpflichtet. Er hat mir genügend Freiraum gewährt, vieles auszuprobieren und mich rechtzeitig wieder an die Primärziele erinnert. Gleichzeitig hat er konzentriertes Arbeiten unterstützt und dennoch für Ruhe und Entspannung an der richtigen Stelle gesorgt. Zu den förderlichen Einrichtungen gehört auch das "Kinderseminar". Seine Tür stand jederzeit offen für Fragen und Diskussionen. Ferner möchte ich mich für die Unterstützung bei der Gewährung der apparativen Verbesserungen bedanken.

Herrn Prof. Dr. V. Dose, dem Leiter der Abteilung für Oberflächenphysik am IPP, möchte ich für die freundliche Aufnahme danken sowie für seine Geduld und sein Bemühen hinsichtlich der Korrektur und Verbesserung der Doktorandenvorträge. Ferner für seine Offenheit was physikalische Fragen "zwischen Tür und Angel" angeht.

Frau Karin Thèone möchte ich ganz besonders für ihre Mühe, trotz eingeschränkter Zeit und Familienverantwortung, mit der "Tipperei" der nahezu gesamten Arbeit danken. Ebenso bin ich dankbar für die innerliche Unterstützung und Geduld der ganzen Familie insbesondere Philippe.

Herrn Schlamp bin ich sehr dankbar für seinen großen Einsatz bei der Betreuung der Apparatur und sein Interesse an meiner Arbeit das oft über die normalen Verpflichtungen hinausging. Ebenso für seine ermunternde und beruhigende Art in schwierigen Situationen.

Bei Herrn Mathias Megyei möchte ich mich bedanken für die Unterstützung und sein Wissen bei der Programmierung und die Hilfe bei der  $T_{E}X$ nik sowie für die Geduld seiner Familie.

Herrn Heinrich Czich bin ich zu Dank verpflichtet für seine persönlichen Ermunterun-