

KfK 4957
März 1992

Ordnungs - Unordnungsübergänge an Au-Einkristallobereflächen

A. Hoss
Institut für Nukleare Festkörperphysik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Nukleare Festkörperphysik

KfK 4957

**Ordnungs–Unordnungsübergänge
an Au-Einkristallobereflächen ***

Andreas Hoss

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

*von der Fakultät für Physik der Universität (TH) Karlsruhe genehmigte Dissertation

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Ordnungs–Unordnungsübergänge an Au Einkristalloberflächen

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Strukturen der niedrigindizierten (fcc) Goldoberflächen Au(110), Au(111) und Au(100) in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis in die Nähe des Schmelzpunktes T_M untersucht. Die Au(110) Oberfläche wurde auch bei tiefen Temperaturen zwischen 60 K und 300 K untersucht. Die Experimente wurden mit der Ionenchanneling–Blocking Methode mit Ionen mittlerer Energie unter Verwendung eines Toroidalen Elektrostatischen Analysators TEA mit hoher Energieauflösung durchgeführt.

Die Au(110) Oberfläche zeigte bei (680 ± 20) K ein anomales Verhalten der Blockingstruktur und der Energiespektren, die ein Hinweis auf einen 'Roughening' Übergang sind. Die Stufenhöhe beträgt 2 Atomlagen. Für Temperaturen über 770 K wächst die Anzahl sichtbarer (110)-Monolagen schneller mit der Temperatur an, als es dem Anstieg der mittleren thermischen Schwingungsamplitude entspricht. Dies konnte bis $T_M - 90$ K beobachtet werden. Es bildet sich eine dünne, ungeordnete Schicht, die als quasiflüssig angenommen wird. Die Anzahl der ungeordneten, quasiflüssigen (110) Monolagen folgt als Funktion der Temperatur einem logarithmischen Wachstumsgesetz, wie es von der Landau-Ginzburg-Theorie für 'Premelting' und molekulardynamischen Simulationen vorhergesagt wird. Die verantwortliche Wechselwirkung innerhalb der quasiflüssigen Schicht ist kurzreichweitig, die Nahordnung hat eine Korrelationslänge von (3.9 ± 0.2) Å. Zwischen 60 K und 300 K ist die Relaxation der äußersten Au(110) Lagenabstände im Vergleich zum Kristallinneren im Mittel -15.7%. Die Gitterrelaxation nimmt mit steigender Temperatur ab. Untersuchungen der Al(110) Oberfläche reproduzierten den Premelting-Effekt auch bei Vorhandensein einer überlagerten Monolage Sauerstoff. Die freie Oberflächenenergiebilanz für Al(110) beträgt 21.7 mJ/m^2 .

Die Struktur der Au(111) Oberfläche wurde zwischen 300 K und $1337 \text{ K}(=T_M)$ untersucht. Zwischen 300 K und 900 K ist die Oberfläche $(22 \pm 1) \times \sqrt{3}$ rekonstruiert. Bei 950 K zeigt die Oberfläche einen Dekonstruktionsübergang zur (1×1) Phase. Für diese Phase wurde bei (1070 ± 20) K eine sprunghaft gebildete ungeordnete Oberflächenstruktur entdeckt. Die Anzahl sichtbarer (111) Monolagen ändert sich um etwa 3 ML und zeigt kein charakteristisches Wachstumsgesetz mit Annäherung an T_M . In Übereinstimmung mit molekulardynamischen Simulationen und dem thermodynamischen Modell entspricht dies dem Blocked-Melting-Verhalten, das für ein (fcc) Gitter hier zum ersten Mal beobachtet wurde. Die mittlere Gitterrelaxation der ersten beiden Interlagenabstände beträgt bei 300 K +8.2% für den ersten und -2.9% für den zweiten Abstand.

Die rekonstruierte Au(100) Oberfläche zeigte zwischen 300 K und 930 K ein lineares Anwachsen der Anzahl sichtbarer (100) Monolagen, das dem Anstieg der mittleren thermischen Schwingungsamplitude entspricht. Bei (937 ± 29) K wurde ein Dekonstruktionsübergang zur (1×1) Phase nachgewiesen. Die Anzahl sichtbarer Monolagen steigt für $T > 950$ K linear und im Vergleich zur rekonstruierten Phase mit kleinerer Steigung an. Bis $T_M - 57$ K wurde gezeigt, dass Au(100) 'kein Premelting' zeigt. Die Oberfläche bleibt geordnet. Die mittlere Schwingungsamplitude in der äußersten Lage ist im Vergleich zum Kristallinneren um 96% überhöht. Die mittlere Relaxation des ersten Interlagenabstandes wurde bei 300 K zu -8.3% bestimmt.

Order-Disorder Transitions on Au Single Crystal Surfaces

Abstract

In this work the structures of the (fcc) low indexed gold surfaces Au(110), Au(111) and Au(100) were investigated in a temperature range from room temperature up to the vicinity of the bulk melting point T_M . The Au(110) surface was also studied in the low temperature range between 60 K and 300 K. The experiments were performed by the ion channeling – blocking method with medium energy ions and by use of a toroidal electrostatic analyzer TEA with high energy resolution.

The Au(110) surface showed at (680 ± 20) K an anomalous behaviour of the blocking pattern and the energy spectra, which are an indication of a roughening transition. The steps had a mean height of 2 atom layers. For temperatures around 770 K the number of visible (110) monolayers increases faster with temperature as expected from the temperature dependence of the mean vibrational amplitude. This behaviour was verified up to $T_M - 90$ K. A thin disordered layer is created, which is assumed to be a quasi-liquid. The number of disordered, quasi-liquid (110) monolayers follows a logarithmic growth law, which is predicted by the Landau-Ginzburg like theory of premelting and by molecular dynamics simulations. The responsible interaction inside the quasi-liquid layer was shown to be of short range and the mean correlation length of the local order to be (3.9 ± 0.2) Å. Between 60 K and 300 K the relaxation of the topmost Au(110) layer is -15.7% in comparison to the bulk interlayer distance. The relaxation decreases for increasing temperature. Measurements on the Al(110) surface confirmed the surface melting effect even with an overlayer of one monolayer oxygen. The data gave a surface free energy balance for Al(110) of 21.7 mJ/m².

The structure of the Au(111) surface was investigated between 300 K and 1337 K ($=T_M$). Between 300 K and 900 K the surface is reconstructed $(22 \pm 1) \times \sqrt{3}$. At about 950 K the surface undergoes a deconstruction transition to the (1×1) phase. For the (1×1) phase at (1070 ± 20) K a sudden created disordered surface structure was discovered. The number of visible (111) monolayers increases about 3 ML and shows no characteristic growth law for temperatures approaching T_M . This behaviour is in agreement with thermodynamical model and molecular dynamical calculations for a blocked melting surface, which was observed here for the first time for a (fcc) lattice. At 300 K the mean lattice relaxation of the interlayer spacings is +8.2% for the first and -2.9% for the second spacing.

Between 300 K and 930 K it was observed, that the reconstructed Au(100) surface shows a linear increase of the number of visible (100) monolayers, which is in agreement to the increase of the mean vibrational amplitude. At (937 ± 29) K the surface deconstructs to the (1×1) phase. The number of visible monolayers increases for $T > 950$ K linearly and in comparison to the reconstructed phase with a smaller slope. Up to $T_M - 57$ K it was shown, that Au(100) is the 'Non Melting' surface among the low indexed Au surfaces. The surface order remains stable. The surface mean vibrational amplitude is increased about 96% in comparison to bulk values. The mean relaxation of the first interlayer spacing was measured to be -8.3% at 300 K.

Inhaltsverzeichnis

1	Allgemeine Einleitung	1
2	Die MEIS Ionenstrommethode	5
2.1	Einleitung	5
2.2	Shadowing- und Blocking-Effekt	7
2.3	Rückstreu-spektroskopie mit MEIS	12
2.3.1	Energiespektrum	12
2.3.2	Strukturuntersuchung mit MEIS	16
3	Experimenteller Aufbau	21
3.1	Systembeschreibung	23
3.2	Das Goniometer	26
3.3	Toroidaler Elektrostatischer Analysator TEA	27
3.4	Elektronik und Datenverarbeitung	31
4	Theoretische Aspekte	35
5	Experimentelle Resultate	43
5.1	Strukturbestimmung an niedrigindizierten Au Oberflächen	43
5.2	Ergebnisse für die Au(110) Oberfläche	46
5.2.1	Oberflächencharakterisierung	46
5.2.2	Probenpräparation, LEED	48
5.2.3	MEIS Streugeometrie	49
5.2.4	Roughening	54
5.2.5	'Premelting'	65
5.2.6	Monte-Carlo-Simulationen	72
5.2.7	Gitterrelaxation	75
5.2.8	Diskussion der Au(110) Daten	79
5.3	Ergebnisse für die Au(111) Oberfläche	80
5.3.1	Oberflächencharakterisierung	80
5.3.2	Experimentvorbereitung	81
5.3.3	Dekonstruktion und 'Blocked Melting'	84
5.3.4	Diskussion der Au(111) Blocked Melting Daten	89
5.3.5	Gitterrelaxation	92

INHALTSVERZEICHNIS

5.4	Ergebnisse für die Au(100) Oberfläche	96
5.4.1	Oberflächencharakterisierung	96
5.4.2	Experimentelles	97
5.4.3	'Non Melting'	100
5.4.4	Untersuchung des Schwingungsverhaltens	102
5.4.5	Gitterrelaxation	106
5.4.6	Diskussion der Au(100) Daten	108
5.5	'Premelting' an der Al(110) Oberfläche	109
5.5.1	Diskussion der Ergebnisse an Al(110)	114
6	Zusammenfassende Diskussion und Ausblick	117
A	Anhang	124
A.1	Ergänzende Zeichnungen	125
A.2	Eichung des Spektrometers	127
A.2.1	Kalibration und Auflösung der Energiemessung	127
A.2.2	Messung der Winkelauflösung	129
A.3	Kalibrationsmethoden	131
	Abbildungsverzeichnis	135
	Tabellenverzeichnis	138
	Literaturverzeichnis	139

Kapitel 1

Allgemeine Einleitung

Die Suche nach dem Verständnis der fundamentalen physikalischen Effekte an Festkörperoberflächen hat sich in den beiden letzten Jahrzehnten zu einem neuen Zweig in der modernen Festkörperforschung entwickelt.

Das Verhalten einer Oberfläche eines Festkörpers unterscheidet sich in vielen Eigenschaften vom Verhalten im Kristallinneren. Dies ist nicht überraschend, da eine Kristalloberfläche als ein Übergang von der regelmäßigen Periodizität einer dreidimensionalen atomaren Anordnung zu einem im Idealfall zweidimensionalen System verstanden werden kann. Reale Festkörperoberflächen stellen dabei eine Mischung von drei- und zweidimensionalen Systemen dar, die einerseits der Wechselwirkung mit der periodischen Atomstruktur im Kristallinneren unterliegt und andererseits aufgrund der fehlenden Bindungspartner an der obersten Atomlage ein abweichendes physikalisches Verhalten erwarten läßt.

Die Kenntnis dieses Verhaltens ist auch aus technologischen Gesichtspunkten von großer Bedeutung. So spielen beispielsweise im Zuge der Miniaturisierung elektronischer Speicherelemente in der Mikroelektronik bis hin zur atomaren Skala zunehmend oberflächenrelevante Prozesse eine entscheidende Rolle bei Geschwindigkeit und erreichbarer Güte dieser Bauelemente.

Die moderne Festkörperforschung ist sehr erfolgreich bei der Beschreibung der meisten physikalischen Eigenschaften im Inneren eines Festkörpers. Die wesentliche Annahme der Festkörpertheorie ist dabei das Vorhandensein einer dreidimensionalen, unendlich ausgedehnten und sich periodisch fortsetzenden atomaren Struktur. Die Situation an Festkörperoberflächen unterscheidet sich hiervon grundlegend. Der Übergang zu einem zweidimensionalen System läßt sich nur schwierig theoretisch beschreiben und es sind aufgrund der veränderten interatomaren Potentiale an Kristalloberflächen neue physikalische Verhaltensweisen zu erwarten.

Die experimentelle Untersuchung dieser neuen physikalischen Effekte an Kristalloberflächen und deren theoretische Beschreibung stellt ein interessantes wissenschaftliches Arbeitsgebiet dar. Da es sich aber im Vergleich zu anderen Bereichen der Physik um einen sehr jungen Forschungszweig handelt, fehlen noch viele experimentelle Daten. Dies ist

eine Herausforderung an die modernen Untersuchungsmethoden der Oberflächenphysik.

Zur Bestimmung der lateralen Struktur der obersten Atomlagen eines kristallinen Festkörpers hat sich in den letzten Jahren neben Beugungsmethoden eine Methode besonders etabliert. Es handelt sich hierbei um die Ionenstrommethode, bei der Ionen gewissermaßen als Teilchensonde längs niedrigindizierter Kristallrichtungen tief in die Kristallstruktur durch den Channeling Effekt eindringen können und aus dem Inneren des Kristalls zurückgestreut werden. Der große Vorteil dieser Methode ist, daß neben der lateralen Struktur auch Tiefenprofile bestimmt werden können. Zwei Effekte verleihen dabei der Methode die für die Untersuchungen nötige Oberflächensensitivität.

Werden mittlere Ionenenergien zwischen 50 keV und 300 keV verwendet, bilden einerseits die Trajektorien der durch die obersten Atome abgelenkten, einfliegenden Teilchen einen Konus, der tiefere Atomlagen des Kristalls abschattet. Dieser Effekt wird 'Shadowing' genannt. Der 'Shadowing' Effekt bewirkt, daß nur noch wenige Atomlagen in der Oberflächenregion des Kristalls als mögliche Rückstreuungszentren in Frage kommen. Andererseits vermindern diese Oberflächenatome die Intensität der rückgestreuten Ionen längs bestimmter Kristallrichtungen. Dies wird 'Blocking' genannt. Die Kombination beider Effekte stellt eine sehr effiziente und direkte Möglichkeit zur Oberflächenstrukturanalyse dar. Der gewählte 'mittlere' Energiebereich der Ionen gibt der Methode den Namen MEIS, wie 'Medium Energy Ion Scattering'.

Die Messung der Winkel und Energieverteilungen der rückgestreuten Teilchen ermöglicht, die Gitterposition der Oberflächenatome zu lokalisieren und die Tiefenstruktur der kristallinen Anordnung zu bestimmen. Die zusätzliche Möglichkeit, auch Tiefenprofile in atomarer Auflösung messen zu können, unterscheidet dabei die Methode grundsätzlich von tunneltroskopischen Techniken. Dazu bedarf es jedoch eines Spektrometers mit sehr hoher Energieauflösung, welches außerdem die Messung der Intensitäten in einem großen Winkelbereich ermöglicht.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein solches Spektrometer verwendet, das die geforderten Eigenschaften besitzt. Es handelt sich um einen Toroidalen Elektrostatischen Analysator, kurz TEA, der die Energie der Ionen nach der Streuung an der Probe durch elektrostatische Filterung mißt, wobei die Bahnkurve der rückgestreuten Ionen zwischen zwei sphärisch geformten Ablenkelektroden verläuft. Dies geschieht in sehr guter Energieauflösung von 0.3% der einfliegenden Ionenenergie und entspricht einer Tiefenauflösung der untersuchten Oberfläche von 2Å , was bei vielen Metalloberflächen etwa einer einzigen Atomlage entspricht. Zusätzlich können in einem positionsempfindlichen Detektor die rückgestreuten Intensitäten in einem Winkelbereich von 30 Grad mit einer Auflösung von 0.18 Grad simultan gemessen werden.

Vor sechs Jahren wurde mit einem solchen Analysator und der beschriebenen MEIS Methode ein neuartiger Effekt an einer Pb(110) Oberfläche gemessen [31]. Es wurde festgestellt, daß bereits bei Temperaturen weit unterhalb des Kristallschmelzpunktes T_M eine flüssige und ungeordnete Oberflächenschicht den Pb-Kristall umgibt, deren Dicke mit Annäherung an T_M zunehmend anwächst. Dieser Effekt wird Oberflächenschmelzen

oder 'Premelting' genannt. Obwohl die Existenz sogenannter quasiflüssiger Oberflächenschichten schon seit dem 19. Jahrhundert angenommen wird [28], ist mit obigem MEIS Experiment zum ersten Mal der Nachweis auf atomarer Skala gelungen. Der kontinuierliche und reversible Effekt, bei dem sich die Kristalloberfläche von einem geordneten in einen ungeordneten Zustand begibt, scheint von fundamentaler Bedeutung für das Schmelzen eines Festkörpers als Ganzes zu sein.

Die Bildung eines ungeordneten Kristalls kann als charakteristischer Startpunkt des Schmelzvorganges verstanden werden, ab dem eine quasiflüssige, ungeordnete Schicht auf Kosten des Festkörpers, dessen Atome noch an festen Gitterplätzen sitzen, anwächst und ihn in eine Flüssigkeit verwandelt. Die ungeordnete Oberflächenschicht besteht nur aus wenigen atomaren Lagen und verspürt die Anwesenheit der kristallinen Ordnung des Festkörpers. Sie besitzt wegen dieser Wechselwirkung mit dem Kristall eine stärker ausgeprägte Nahordnung als eine echte Flüssigkeit. Teile der Schicht verbleiben in kristalliner Restordnung. Im Vergleich zu der isolierten Flüssigkeit wird diese Unordnung daher als eine 'Quasiflüssigkeit' bezeichnet, in der die Atome eine Mobilität ähnlich wie in einer Flüssigkeit besitzen.

Aus klassischer Sicht ist der Schmelzvorgang eines Kristalls ein heterogener Prozeß, bei dem durch Gitterinstabilitäten wie Leerstellenbildung, Fehlorderungen oder Korngrenzen, Flüssigkeitskeime nukleieren und zu wachsen beginnen. Daß die Vibrationsamplituden der Atome bei diesem Vorgang eine wichtige Rolle spielen, wurde bereits 1910 durch Lindemann [56] formuliert. Überschreitet die mittlere Schwingungsamplitude der Atome einen kritischen Wert von 10% des Abstandes zum nächsten Nachbarn, so wird aufgrund seiner Beobachtung der Schmelzvorgang eingeleitet. Angewandt auf die Oberfläche, an der die mittleren Schwingungsamplituden der Atome aufgrund der fehlenden Nachbaramome größer sind als im Kristallinneren, heißt das, daß die Bedingung für den Schmelzvorgang bereits unterhalb der Schmelztemperatur des Kristalls erreicht ist.

Ein Ordnungs-Unordnungsübergang der Kristalloberfläche stellt eine elegante Möglichkeit dar, den Schmelzvorgang theoretisch zu beschreiben. Es war lange Zeit unverständlich, daß einerseits ein Unterkühlen einer Flüssigkeit bis zu deren Kristallisation möglich ist, andererseits aber ein Überhitzen eines Festkörpers über dessen Schmelzpunkt unter Normalbedingungen nicht beobachtet wurde. Nur bei Vermeidung von freien Oberflächen ist die Überhitzung eines Festkörpers möglich [20, 89]. Während offenbar für die Kristallisation eines Festkörpers eine Energiebarriere überwunden werden muß, so fehlt diese beim Schmelzen eines Festkörpers. Eine ungeordnete Oberflächenschicht als natürlicher Startpunkt für den Schmelzvorgang kann diese Asymetrie erklären.

Neben den beschriebenen Premelting-Fragestellungen gibt es sowohl experimentelle als auch theoretische Hinweise für bestimmte Festkörperoberflächen, die auf Relaxationen der obersten Atomlagen und auf thermisch induzierte Rauigkeitsübergänge (Roughening) hindeuten. Diese Verhaltensweisen einer Oberfläche werden durch die geänderte interatomare Wechselwirkung an der Oberfläche verursacht, die auch die Bildung von ungeordneten Schichten ermöglicht. Die geänderten Potentiale ermöglichen es, daß die Atome nicht mehr an den Gitterplätzen sitzen, die sich aus der periodischen Fortsetzung

des inneren Kristallverbandes ergeben, sondern entweder nach innen oder außen relaxiert sind.

Experimentelle Ergebnisse, die diese Effekte temperaturabhängig untersuchen, liegen nur wenige vor. Dies liegt unter anderem daran, daß die Messung der Effekte eine Tiefenauflösung in atomarer Skala erforderlich macht, die nur durch aufwendige Methoden und mit hohem experimentellen Aufwand in der UHV Vakuumtechnologie ermöglicht werden. Das Fehlen experimenteller Grundlagen gibt Anlaß für weitere Untersuchungen an anderen kristallinen Festkörperoberflächen in diesem sich rasch entwickelnden und aufregenden Forschungsgebiet der Physik.

Im Rahmen dieser Dissertation wurden die niedrigindizierten, rekonstruierten Oberflächen von Gold (Au) mit (110), (111) und (100) Orientierung in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis in die Nähe der Schmelztemperatur mit der MEIS Methode untersucht. Die Durchführung der Experimente geschah unter Verwendung eines Toroidalen Elektrostatischen Analysators (TEA). Für die Au(110) Oberfläche wurden auch Tieftemperaturexperimente zwischen 60 K und 300 K durchgeführt. Die Motivation für diese Experimente an Goldeinkristalloberflächen ist, daß es Vorhersagen von molekulardynamischen Simulationsrechnungen und theoretischen Modellen gibt, die auf die Existenz von quasiflüssigen Oberflächenschichten an Au(110) und Au(111) hinweisen [12, 23, 97]. Neben Pb und Al, für die der Premelting Effekt bereits oberflächenabhängig untersucht wurde [106], ist Au als weiteres (fcc) Metall ein aussichtsreiches Element für Premelting. Während bei Raumtemperatur die Strukturen der Au Oberflächen schon durch andere Beugungs- und Streuexperimente untersucht wurden, fehlen temperaturabhängige Studien. Die Beherrschung eines großen Temperaturbereiches bis zum Schmelzpunkt von 1336.7 K ist auch in einem unter UHV Bedingungen stattfindenden Experiment technisch lösbar. Ein weiteres Argument, Goldoberflächen zu untersuchen, ist die einfache Präparation dieser Edelmetalloberflächen mit atomarer Reinheit.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt. In den sich anschließenden Kapiteln werden die wesentlichen Aspekte der MEIS Methode erläutert und das hochauflösende Ionenspektrometer TEA beschrieben. Daraufhin werden die wichtigsten theoretischen Grundlagen beschrieben. Sie sollen einen Überblick darüber geben, mit welchem theoretischen Modell die genannten Effekte beschrieben werden können und sind eine Kurzzusammenfassung der theoretischen Arbeiten auf diesem Gebiet. Die Ergebnisse dieser experimentellen MEIS Studie werden im nachfolgenden Kapitel zusammengestellt und im Zusammenhang mit theoretischen Arbeiten, molekulardynamischen Modellrechnungen und Monte Carlo Simulationen diskutiert.

Die Arbeit soll ein konsistentes Bild für das Verhalten der Struktur niedrigindizierter Au Oberflächen zum ersten Mal in einem großen Temperaturbereich geben. Die Wahl der verschiedenen Oberflächen erfolgte mit dem Ziel, die Abhängigkeit des Premelting Effektes unter dem Aspekt verschieden indizierter Oberflächen zu untersuchen. Mit den experimentellen Ergebnissen soll gleichzeitig zum tieferen Verständnis weitgehend unbekannter Oberflächenphänomene, wie der Temperaturabhängigkeit von Oberflächenstrukturen und dem Auftreten struktureller Phasenübergängen mit beigetragen werden.

Kapitel 2

Die MEIS Ionenstremethode

2.1 Einleitung

Die Idee, mit Streuexperimenten kleinste Strukturen von der Größenordnung der interatomaren Abstände eines Festkörpers zu messen, ist schon sehr alt und geht zurück auf Rutherfords, Geigers und Marsdens fundamentale Experimente mit α -Teilchen im Jahr 1906.

Die Auflösung dieser Strukturen durch inkohärente Ionenstreuung bedarf einer de Broglie Wellenlänge λ_B des einfliegenden Wellenpaketes, die kleiner als die zu untersuchende Struktur ist. Um die Dimensionen der interatomaren Abstände eines Festkörpergitters auflösen zu können, muß λ_B sehr viel kleiner als die Gitterkonstante von typischerweise 1-5 Å sein. Diese Bedingung ist für Teilchen mit großer Masse und Energie, z.B. Wasserstoff- ${}^1_1H^+$ oder Heliumionen ${}^4_2He^+$ mit Energien von 50 keV bis 2 MeV sehr gut erfüllt. Die de Broglie Wellenlänge liegt hier in der Größenordnung 10 fm. Durch die inkohärente Streuung ergibt sich eine für viele geometrische Interpretationen der Streuversuche praktische Beschreibung im Teilchenbild.

Während der letzten Jahrzehnte wurden viele Ergebnisse in der Festkörperphysik bei der Analyse von Tiefenstruktur und Zusammensetzung dünner Filme, aber auch bei Lokalisierung von Fremdatomen innerhalb eines Kristallgitters aus Rutherford Rückstreuexperimenten (RBS Rutherford Backscattering Spectrometry) mit Ionenstrahlen gewonnen [15, 35, 60].

Es erscheint dabei ziemlich überraschend, daß Ionenstrahlen, die tief in das Innere eines Kristalls eindringen, trotzdem nützlich für Oberflächenstudien sein können.

Wird nämlich ein Ionenstrahl längs einer niedrigindizierten Kristallachse ausgerichtet, so können die Teilchen weit in den Festkörper eindringen. Ein zylinderförmiges Kontinuumpotential $U(r)$, das durch die Atomketten in der jeweiligen Kristallrichtung gebildet wird, führt die Ionen dabei durch Totalreflexion an den Atomketten in große Kristalltiefen. Dieser 'Channeling' Effekt bewirkt, daß der Anteil der aus dem Kristallinneren zurückgestreuten Ionen stark absinkt. Durch die Wechselwirkung mit den Atomketten

entsteht eine oszillatorische Ionenbahnkurve um das Zentrum der betrachteten Kristallrichtung mit einer Wellenlänge der Größenordnung $\sim 100\text{\AA}$. Hierdurch werden die Projektile weit in den Kristall geführt, vorausgesetzt der Winkel zwischen Einfallsrichtung und der Kristallachse, die den 'Kanal' darstellt, ist kleiner als ein kritischer Winkel Ψ_c . Das Projektil spürt die Rauigkeit der Atomkette aufgrund der thermischen Schwingungen ihrer Atome und der diskreten Natur der atomaren Anordnung. Daher gilt, daß bei Überschreitung von Ψ_c , bei Gitterfehlern oder bei Stoß mit einem interstitiellen Fremdatom der Channeling Vorgang abgebrochen wird. Die Teilchen werden durch die dann ermöglichte Großwinkelstreuung zurückgestreut. Ein Channeling Vorgang ist möglich, solange

$$E\Psi_c^2 \leq U(r_{min}) \quad \text{gilt.} \quad (2.1)$$

E ist die Energie des einfliegenden Teilchens und $U(r_{min})$ der Wert des Kontinuumpotentials für den Radius dichtester Annäherung r_{min} der Ionenbahn an die Atomkette. Bei einer Energie der einfliegenden Teilchen von 100 keV hat Ψ_c etwa einen Wert von 3 Winkelgraden. Um ein perfektes Channeling zu ermöglichen, muß der Kristall bei den für MEIS typischen Energien auf besser als 0.05 Winkelgrad genau ausgerichtet werden. Dies stellt hohe Ansprüche an die Mechanik des verwendeten Goniometers.

Die Theorie zum Channeling Effekt, der 1964 entdeckt wurde, und die dazugehörigen Formalismen sind in der Literatur schon oft detailliert beschrieben worden. Daher wird an dieser Stelle auf die Referenzen [9, 29, 35] verwiesen.

Durch den Channeling Effekt werden die Rückstreusignale der elastischen Streuung mit den obersten Atomlagen des Festkörpers sichtbar. Im rückgestreuten Energiespektrum erscheint ein separierbarer Oberflächenpeak, da die Rückstreueignisse aus dem Kristallinneren stark unterdrückt sind. Jedoch wird der Anteil der tiefer liegenden Atomlagen an der rückgestreuten Intensität im Peak durch Gitterverschiebungen, wie Relaxationen der Oberfläche, Verzerrungen in tieferen Atomlagen und den durch Temperaturerhöhungen verbundenen Anstieg der mittleren thermischen Schwingungsamplitude wesentlich erhöht.

Die Streuexperimente werden je nach verwendeter Energie der Ionen, die in den meisten Fällen Wasserstoff-, Edelgas- oder Alkaliionen sind, klassifiziert. Bei Ionen mit wenigen keV Energie heißt die Methode LEIS, wie Low Energy Ion Scattering [1] und bei hohen Energien über 1 MeV 'High Energy Ion Scattering' HEIS. Werden dagegen Ionen mittlerer Energie in einem Bereich zwischen 50 keV und 500 keV verwendet, so wird die Methode MEIS, wie Medium Energy Ion Scattering genannt.

In dieser Studie wurden leichte Ionen (H^+ oder He^+) im MEIS Energiebereich verwendet. Im Gegensatz zur LEIS Methode sind bei diesen mittleren Energien die Streupotentiale besser bekannt und es ergeben sich weniger Probleme mit Neutralisierung der Ionen durch Elektroneneinfang. Da bei der MEIS Methode nur geladene rückgestreute Teilchen detektiert werden, ist dies von entscheidender Bedeutung. Die Kenntnis der Streupotentiale wird zur quantitativen Analyse der MEIS Daten benötigt. Die Verwendung mittlerer En-

ergien stellt gewissermaßen einen Kompromiß zwischen der hohen Oberflächensensitivität niedriger Energien (keV Bereich) und der akuraten quantitativen Analysemöglichkeit bei hohen Energien (MeV Bereich) dar.

Im Vergleich zu Beugungsmethoden mit niederenergetischen Elektronen (LEED), deren Ergebnisse oftmals schwierig zu interpretieren sind, wenn Gitterrelaxationen, Schwingungsamplituden oder Strukturänderungen untersucht werden, liefert MEIS ein direkteres Ergebnis mit einer Auflösung der Position von Oberflächenatomen von weniger als 0.1\AA . Ihre hohe Oberflächensensitivität verdankt diese Ionenstrommethode hierbei zwei Effekten, die im folgenden Teilkapitel behandelt werden.

2.2 Shadowing- und Blocking-Effekt

Shadowing

Das grundlegende Prinzip der MEIS Streuexperimente ist der Schattenkegel, der hinter Atomen gebildet wird, wenn diese einem Strahl aus leichten (H^+ oder He^+) Ionen

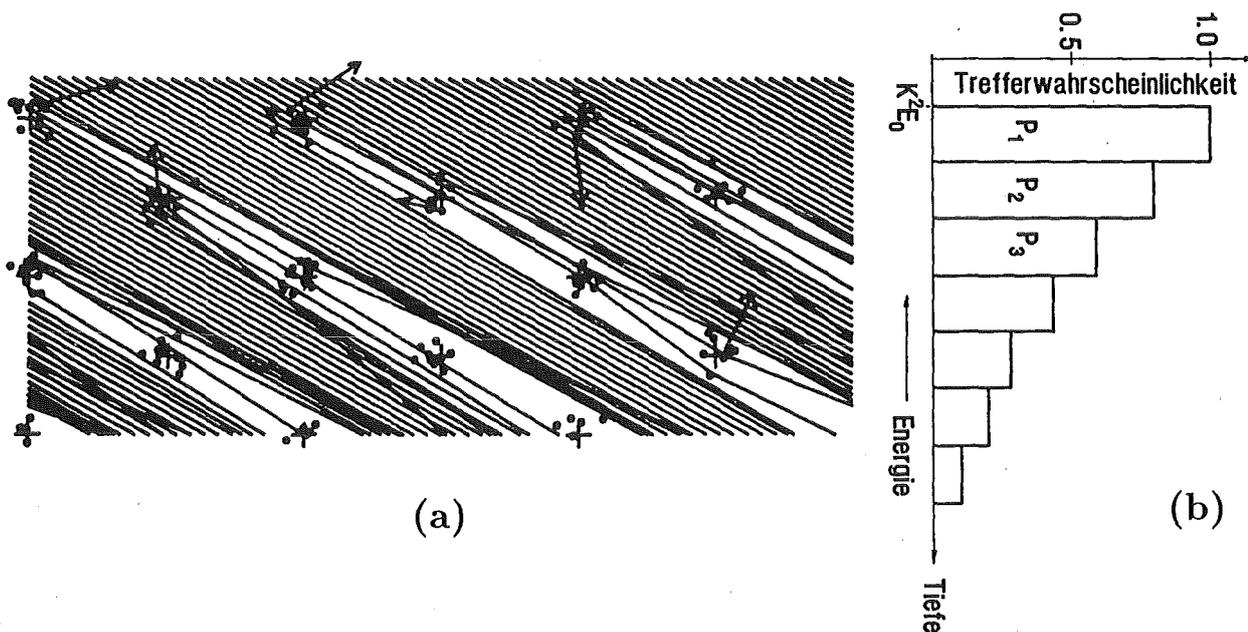


Abbildung 2.1: (a) Bildung eines Schattenkegels durch Ionenstrahltrajektorien in einem thermisch schwingenden Kristallgitter. Das Molière Potential der Oberflächenatome lenkt die einfliegenden Ionen dabei auf Parabelbahnen. Die gesamte Kurvenschar bildet ein Rotationsparaboloid, das tiefer liegende Atome abdeckt. Die thermische Schwingungsamplitude dieser Atome bewirkt, daß zu einem geringen Anteil Rückstreuprozesse stattfinden können, sobald die Atome aus dem Schattenkegel auftauchen (aus Ref.[107]).

(b) Das Histogramm zeigt die Trefferwahrscheinlichkeit der einzelnen Atomebenen. Der Anteil tieferer Lagen ist stark unterdrückt. Die Verteilung stellt gleichzeitig ein Schema des zu erwartenden rückgestreuten Energiespektrums dar. Da bei idealer Kristallstruktur die oberste Lage voll sichtbar ist, liefert sie eine Rückstreu- oder Trefferwahrscheinlichkeit von 100% und damit den größten Anteil im Energiespektrum.

ausgesetzt werden. Der Schatten bildet sich infolge der Coulomb Abstoßung des Ionenkerns von den Atomen, die das Kristallgitter an der Oberfläche aufbauen. Kleinwinkelstreuungen der Ionen mit der geschirmten Coulomb Potential der Kernladung bewirken, daß der Streuprozess zum überwiegenden Teil in Vorwärtsrichtung stattfindet. Nur einem Bruchteil der einfliegenden Ionen, deren Stoßparameter wesentlich kleiner als der Thomas-Fermi Elektronenabschirmradius a ist, gelingt es, einen Rückstreuprozess durch Stoß mit der Kernladung durchzuführen und in den Detektor zu gelangen.

Gewöhnlich wird das von Molière [66] abgeleitete Potential für die Wechselwirkung zwischen Ion und Streuzentrum angesetzt, um das durch die Elektronen abgeschirmte Atompotential zu beschreiben

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \sum_{i=1}^3 \alpha_i \exp^{-\beta_i r/a}, \quad (2.2)$$

wobei für die Koeffizienten $\{\alpha_i\} = \{0.10, 0.55, 0.35\}$, $\{\beta_i\} = \{6.0, 1.2, 0.3\}$ gilt und r die Entfernung zum Targetatom, e die Elementarladung und Z_1, Z_2 Kernladungszahl des Projektils und des Targetatoms sind. Für den Thomas-Fermi Abschirmradius a ergibt sich

$$\begin{aligned} a &= 0.885 a_0 Z_2^{-1/3} && \text{für ein komplett ionisiertes Projektil und} \\ a &= 0.885 a_0 \left(\sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2} \right)^{-2/3} && \text{für ein partiell ionisiertes Projektil.} \end{aligned} \quad (2.3)$$

a_0 ist hierbei der Bohrsche Radius 0.529 \AA . Für den Streuwinkel φ der Ionen mit Stoßparameter s und Energie E ergibt sich in Impulsnäherung

$$\varphi(s) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{aE} \sum_{i=1}^3 \alpha_i \beta_i K_1 \left(\frac{\beta_i s}{a} \right). \quad (2.4)$$

K_1 ist die Besselfunktion 1. Ordnung 2. Art [105]. Alle Ionenbahnen zusammen bilden ein Rotationparaboloid hinter dem Streuatom, dessen Radius bei einer Entfernung l hinter dem Atom gegeben ist durch $R(s) = s + l\varphi(s)$. Dieser Radius wird stationär für einen kritischen Stoßparameter s_0 . Der Extremwert s_0 ergibt sich aus

$$\frac{dR(s_0)}{ds} = 0 = 1 + l \frac{d\varphi}{ds}. \quad (2.5)$$

Dieser Ausdruck läßt sich für ein Molière Potential nur numerisch lösen. Für ein ungeschirmtes Coulombpotential ist er jedoch analytisch berechenbar. Damit ergibt sich für den Streuwinkel $\varphi(s)$

$$\varphi(s) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{Es} \quad (2.6)$$

und durch Einsetzen in Gl.(2.5) ein kritischer Stoßparameter s_0 mit

$$s_0 = \sqrt{\frac{Z_1 Z_2 e^2 l}{E}}. \quad (2.7)$$

Der Radius des Schattenkonus R_C in einem Abstand l hinter dem getroffenen Oberflächenatom ist für das Coulompotential

$$R_C = s_0 + l\varphi(s_0) = 2\sqrt{\frac{Z_1 Z_2 e^2 l}{E}}. \quad (2.8)$$

Aus der numerischen Lösung mit dem Molière Potential ergeben sich hiervon Abweichungen. Der entsprechende Konusradius R_M in Einheiten von R_C ist dann

$$R_M = \xi \cdot R_C \quad \text{mit dem Abschirmparameter } \xi. \quad (2.9)$$

ξ nimmt von 1 bis 0.5 ab, wenn sich R_C von a bis $10a$ ändert [107]. Wichtig ist festzuhalten, daß der Radius R des Schattenkonus eine Abhängigkeit von der Energie E und der Entfernung l vom Oberflächenatom aufweist, die gegeben ist durch die Proportionalität

$$\sim \sqrt{\frac{l}{E}} \quad \text{für das Coulomb Potential} \quad \left(V \sim \frac{1}{r}\right) \quad \text{und} \quad (2.10)$$

$$\sim \frac{1}{\sqrt[3]{E}} \quad \text{für das Firsov Potential} \quad \left(V \sim \frac{1}{r^2}\right). \quad (2.11)$$

Das Firsov Potential ist nur für kleine Ionenenergien ($E < 100$ keV) anwendbar [102]. Wird der Festkörperkristall entlang einer seiner Kristallachsen ausgerichtet, so bildet sich der beschriebene Schattenkonus. Es hat sich eingebürgert, den Effekt mit dem englischen Begriff 'Shadowing' zu bezeichnen. Bei einem perfekten Kristallgitter, das keine Fehlstellen oder Verzerrungen aufweist und dessen Atome idealerweise keine thermischen Schwingungen ausführen, ist der Shadowing Prozeß perfekt. Das bedeutet nur die obersten Atome liefern einen Beitrag zur Rückstreuung. Der Beitrag der im Schatten befindlichen Atome ist gleich Null.

Jedoch führen die Atome in einem realen Festkörpergitter thermische Schwingungen aus. Sie werden dabei in einer gaußkurvenförmigen Verteilung aus ihren Gleichgewichtslagen um die mittlere Amplitude σ ausgelenkt [59]. Dies bewirkt, daß auch tiefere Atomlagen sichtbar werden. In Abbildung 2.1(a) ist dies schematisch dargestellt. Bei genügend großem σ tauchen die Atome zeitweise aus dem Schattenkonus auf und beteiligen sich so auch an den Rückstreuprozessen.

Da die Schwingungsamplitude der Atome als Funktion der Temperatur T in der Hochtemperaturnäherung des Debyemodells gegeben ist durch [110]

$$\sigma^2 = \langle u^2 \rangle = \frac{3h^2}{4\pi^2 m k_B} \frac{T}{\Theta_D^2}, \quad (2.12)$$

mit m Targetatommasse, Θ_D Debyetemperatur, k_B Boltzmannkonstante und h Plancksches Wirkungsquantum, ist eine anwachsende Anzahl sichtbarer Atomlagen mit steigender Temperatur oder steigender thermischer Schwingungsamplitude zu erwarten. Teil (b) von Abbildung 2.1 zeigt in einem Histogramm, wie der Beitrag der einzelnen Lagen mit zunehmender Kristalltiefe abnimmt. Diese Abnahme beruht auf dem zunehmenden Radius des Schattenkonus mit der Entfernung l vom Oberflächenatom. Damit fällt die Trefferwahrscheinlichkeit p der einzelnen Atome i entlang der Shadowing Kristallrichtung monoton ab. Die 'Atomkette' als Ganzes leistet somit eine Rückstreuerausbeute, die sich ausdrücken läßt als

$$Y = \sum_{i=1}^{\infty} p_i \quad \text{mit } p_1 = 1.0. \quad (2.13)$$

Oft ist es praktisch, diese Ausbeute Y in einer effektiven Anzahl von Atomen pro Oberflächeneinheit auszudrücken. Dazu wird Gleichung (2.13) mit der Flächendichte der Atomketten multipliziert, die vom einfallenden Ionenstrahl getroffen werden.

Die typische Verweilzeit der rückgestreuten Ionen im Bereich eines Atoms des Kristallgitters ist etwa 10^{-15} s und damit wesentlich kleiner als die typischen thermischen Schwingungsperioden der Gitteratome, die eine Größenordnung von 10^{-12} s bis 10^{-13} s haben. Daher 'sehen' alle einfliegenden Ionen einen quasi 'gefrorenen' Zustand des Kristalls.

Die Sensitivität des Shadowing Effektes ist umso besser, je größer der Radius R_M des Schattenkonus am Ort des nächsten Atomnachbarn ist. Aus Gleichung (2.8) ist ersichtlich, daß dazu niedrige Energien nötig sind. Eine Ausbeute Y von 2-3 Atome pro Atomkette in Einfallsrichtung ist leicht zu erreichen, wenn R_M größer als die mittlere Schwingungsamplitude σ der nächsten Nachbaratome ist. Diese Forderung legt den obersten Energiewert im MEIS Energiebereich fest und macht Ionenenergien von ≤ 150 keV für H^+ oder ≤ 300 keV für He^+ Ionen erforderlich.

Eine zusätzliche Steigerung der Empfindlichkeit für Oberflächeneffekte und die direkte Bestimmung der Position von Oberflächenatomen werden mit einem weiteren Effekt ermöglicht.

Blocking

Durch den Shadowing Effekt leisten nur die obersten Atomlagen eines Festkörperkristalls einen Beitrag zur Rückstreuung. Für die aus diesen obersten Kristallregionen zurückgestreuten Ionen ist zu erwarten, daß sie entlang ihres Rückstreuweges in bestimmten Kristallrichtungen mit einem weiteren Oberflächenatom kollidieren. Die Ionen werden dann ganz ähnlich wie beim Shadowing durch das Molière Potential der Oberflächenatome abgelenkt. Da viele solcher Streuprozesse zusammengenommen wieder einen Konus

bilden und das Oberflächenatom die rückgestreute Ionenintensität quasi 'abblockt', wird dieser Vorgang auch 'Blocking' genannt.

Das Atom, von dem die Rückstreuung ausging, stellt eine Punktquelle dar, die Ionen in verschiedenen Richtungen emittiert. Da der Wirkungsquerschnitt für Vielfachstreuung im MEIS Energiebereich klein ist, hat praktisch jedes Ion, das einen Blocking Prozeß ausführt, zuvor nur ein einziges Mal einen Streuvorgang 'erlebt'.

Der Öffnungswinkel β des Blockingkonus hängt direkt mit dem Radius R_M des Schattenkonus zusammen. Ist l der Abstand zwischen der Punktquelle und dem Blocking Oberflächenatom, so ergibt sich [71, 72]

$$\beta = \frac{R_M}{l}, \text{ mit } R_M \text{ aus Gl.(2.9)}. \quad (2.14)$$

Durch die thermische Schwingungsamplitude der Atome eines realen Festkörpergitters wird ein perfekter Blocking Effekt, ähnlich wie bei dem vorausgehenden Shadowing Effekt, verhindert. Dadurch lassen sich selbst in Richtung der Mittelachse des Blocking Konus noch Rückstreuintensitäten beobachten, da sich die Blocking Prozesse der einzelnen Oberflächenatome überlagern. Wird ein ortsauflösender Detektor verwendet, der einen Winkelbereich senkrecht zur Ausfallsrichtung der Ionen abdeckt, so läßt sich ein deutliches Intensitätsminimum beobachten. Die Intensitätskurve, welche dieses Mini-

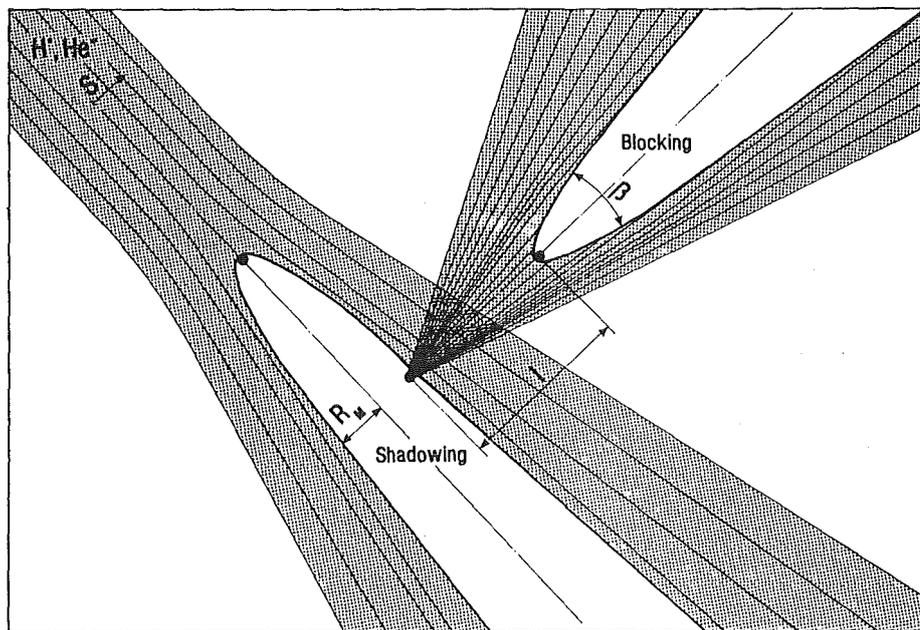


Abbildung 2.2: Bildung von Shadowing und Blocking Konen hinter Oberflächenatomen: Die Trajektorien der einfliegenden Ionen schatten tiefer liegende Atome ab (Shadowing). Der Radius des Konus an der Stelle des abgeschirmten Atoms wird mit R_M benannt. Der Stoß mit einem Atom, welches außerhalb des Schattenkonus liegt oder dessen thermische Schwingungsamplitude groß genug ist, um aus dem Schatten des Oberflächenatoms herauszutauhen, führt zum Rückstreuprozess. Ähnlich wie beim Shadowing vermindern die obersten Atome die rückgestreute Intensität (Blocking) in Ausfallsrichtung. In einem Ortsdetektor ist ein Minimum oder 'Blocking Dip' sichtbar, aus dessen Lage die Position der Oberflächenatome folgt.

mum aufweist, wird üblicherweise mit 'Blocking Dip' bezeichnet. Ein Schema für die kombinierten MEIS Prozesse Shadowing und Blocking an einem fcc Kristall ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

Da es sich bei Shadowing und Blocking um ähnliche Effekte handelt, ist verständlich, daß beide durch die gleiche Theorie beschrieben werden [106]. Wird ein Kristall nur nach einer Shadowing Richtung ausgerichtet, so wird dies Einfachausrichtung ('single alignment'), mit Hinzunahme einer Blocking Richtung längs dem ausfallenden Ionenweg Doppelausrichtung ('double alignment') genannt.

Die Ausmessung der Blockingkurven und deren Form sowie die Bestimmung des Streuwinkels mit minimaler Zählrate, läßt eine direkte Bestimmung des Orts und des Schwingungsverhaltens der Oberflächenatome zu, wie in den nachfolgenden Kapiteln noch näher beschrieben wird.

2.3 Rückstreuspektroskopie mit MEIS

2.3.1 Energiespektrum

Trifft ein Ionenstrahl der Energie E_0 auf einen Festkörper entlang einer niedrigindizierten Kristallachse, so bewirkt der 'Channeling' Effekt, daß im rückgestreuten Energiespektrum der Anteil aus dem Kristallinneren stark unterdrückt wird. Hierdurch erscheint im Energiespektrum ein Peak, der die elastische Streuung der Ionen mit den obersten Atomlagen widerspiegelt. Ionen, die tiefer in den Kristall eingedrungen sind, haben hauptsächlich elektronischen Energieverlust erlitten. Für die bei MEIS typischen Ionenenergien ist dagegen der Anteil des nuklearen Energieverlustes vernachlässigbar, da der Kernradius um etwa einen Faktor 10^{-3} kleiner ist als der Atomradius, und damit die Wahrscheinlichkeit für Kernstöße verschwindet gering ist. Die Rückstreusignale erscheinen wegen des elektronischen Energieverlustes im Energiespektrum bei kleineren Energien.

Ein typisches Energiespektrum zeigt Abbildung 2.3. Die Fläche unter dem Oberflächenpeak gibt dabei direkt die Anzahl der für Ionenstrahl und Detektor sichtbaren Atome pro Flächeneinheit wieder. Sie läßt sich bei entsprechender Normierung der Daten auf einen Rückstreustandard oder auf ein Spektrum, das bei unorientiertem Einfall auf die Probe ('Random') aufgenommen wurde, direkt aus der Fläche berechnen. Die effektive Anzahl N an Atomen pro Einheitsfläche, die zur Streuung als Funktion des Streuwinkels Θ beitragen, skaliert mit dem differentiellen Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ nach Rutherford

$$N = \frac{A}{N_0 [d\sigma(\Theta)/d\Omega] \Delta\Omega} \quad (2.15)$$

N_0 ist hier die Anzahl einfliegender Ionen, A ist die Anzahl der rückgestreuten Teilchen im Oberflächenpeak, was als Fläche unter dem Oberflächenpeak bezeichnet wird, und

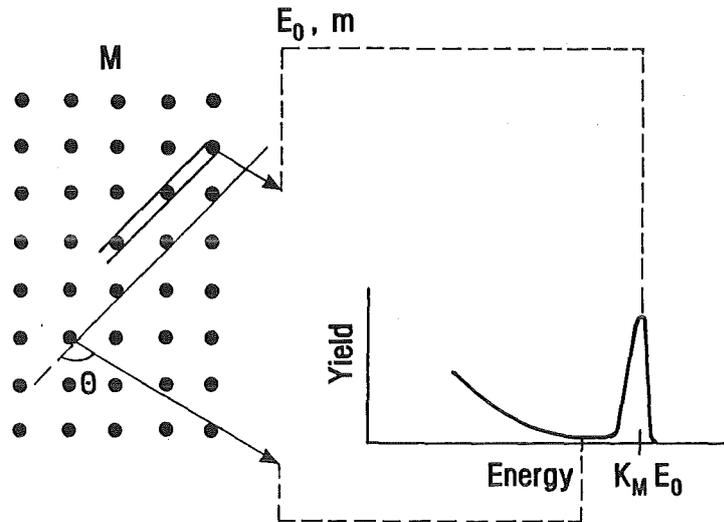


Abbildung 2.3: Das Energiespektrum im MEIS Experiment: Nach Ausrichtung des Kristalls entlang einer Shadowing und Blocking Richtung ('double alignment') wird ein Energiespektrum sichtbar, das obige Form hat. Im linken Teil, also bei kleinen Energien oder Signalen aus großen Tiefen, sind die Streueignisse aus dem Kristallinneren enthalten, während diese bei Energien im Oberflächenbereich stark unterdrückt sind. Es bildet sich ein 'Oberflächenpeak', dessen Fläche ein direktes Maß für die Anzahl der an der Oberflächenrückstreuung beteiligten Atome pro Flächeneinheit ist.

$\Delta\Omega$ stellt den Raumwinkel dar, der durch den Detektor aufgespannt wird. Ein großer Vorteil von Rutherford Streuexperimenten (RBS) ist, daß der differentielle Wirkungsquerschnitt sehr genau bekannt ist. Daher ergeben sich bei der Normierung der Daten auf einen Rückstreustandard entsprechend kleine Fehler von etwa 1-2% und eine akurate quantitative Strukturanalyse der Oberfläche wird nach Gl.(2.15) durch Messung von A ermöglicht. Bei Normierung auf ein Random-Spektrum beträgt der Fehlerbalken etwa 5%. Beide Normierungsmethoden sowie deren Vor- und Nachteile sind detailliert im Anhang A.3 auf Seite 131 beschrieben.

Oft ist es praktisch, diese Anzahl Atome pro Flächeneinheit in die äquivalente Anzahl von Monolagen umzurechnen. Eine Monolage entspricht der Anzahl Atome, die bei gegebener Kristallstruktur (Gitterkonstante) auf einer Fläche von einem Quadratzentimeter enthalten sind. Diese Größe ist nicht zu verwechseln mit der Tiefenskalierung des Kristalls in einzelne Atomlagen. Eine Längeneinheit erhält man durch Division der sichtbaren atomaren Flächendichte durch die Atomdichte ρ des Kristalls. Durch Division mit dem Lagenabstand d des Kristallgitters läßt sich dann daraus die Anzahl der zur Rückstreuung beitragenden Atomlagen berechnen.

Eine zusätzliche Abnahme der Zählrate hinter dem Oberflächenpeak (s.Abb.2.3), die den Anteil der Rückstreurrate aus dem Kristallinneren darstellt, wird erreicht, wenn der Kristall entlang einer Channeling Richtung, und der Detektor zusätzlich entlang einer Blocking Richtung, also in einer 'double alignment' Streugeometrie positioniert werden.

Aus Energie- und Impulssatz läßt sich für den elastischen Teil der Streuung leicht herleiten [29], daß sich die Lage des Oberflächenpeaks aus der Multiplikation der primären Ionenenergie E_0 mit einem kinematischen Faktor K_M berechnen läßt, wobei M die Masse des Targetatoms ist. Die vordere Energiekante $K_M E_0$ entspricht der Energie der Ionen nach dem elastischen Stoß mit den Oberflächenatomen. Der kinematische Faktor K_M ist gegeben durch

$$K_M = \left[\frac{(M^2 - m^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + m \cos \theta}{M + m} \right]^2, \quad (2.16)$$

wobei m die Masse des einfliegenden Ions und θ der Streuwinkel ist.

Eine Kontaminierung der Oberfläche mit Fremdatomen, typischerweise C oder O, läßt sich im Energiespektrum leicht feststellen. Aufgrund der verschiedenen Massen der Verunreinigungsatome j und der damit verschiedenen kinematischen Faktoren K_j , sind dann Überlagerungen in Form von Maxima oder Kanten bei einer Energie von $K_j E_0$ sichtbar. Aus der Energie E_j , an der diese Überlagerungen im Energiespektrum auftreten, ergibt sich aus Gl.(2.16) direkt, um welches Verunreinigungselement mit Atommasse M_j es sich handelt

$$M_j = \frac{m (2\sqrt{E_j/E_0} \cos \theta - 1 - (E_j/E_0))}{((E_j/E_0) - 1)}. \quad (2.17)$$

Wird das Spektrum auf einen Rückstreustandard normiert, so ist aus der zusätzlich überlagerten Intensität auch die Konzentration von Verunreinigungsatomen pro Flächeneinheit berechenbar. Die Auflösung hierfür beträgt etwa 8% einer Monolage. Bessere Auflösungen lassen sich nur mit Auger Elektronenspektroskopie (AES) erreichen. Die beste Massenseparierung wird im Bereich großer Rückstreuwinkel erreicht. Für den Winkelbereich $170^\circ < \theta < 180^\circ$ ist die Änderung des kinematischen Faktors K für verschiedene Targetmassen M am größten.

Es ist zu vermuten, daß sich die Rückstoßenergie, die an das gestoßene Atom im Kristallgitter abgegeben wird, in einer Schädigung des Festkörpergitters äußert. Die Rückstoßenergie eines isoliert betrachteten Atoms ist

$$E_{\text{Rückstoß}} = (1 - K_M) E_0. \quad (2.18)$$

Jedoch ist der Radius dichtester Annäherung des Ions an das Targetatom meist groß, das heißt die Wahrscheinlichkeit eines Direktstoßes mit großem Impulsübertrag gering. Nach Referenz [107] werden durchschnittlich pro einfallendem Ion nur etwa 10^{-2} bis 10^{-3} Atome von ihren ursprünglichen Gitterplätzen verschoben. Nach einer Bestrahlung mit einer typischen Strahlendosis von 5×10^{14} H^+ pro cm^2 mit 100 keV Energie sind damit weniger als 10^{-2} Monolagen in der Oberflächenregion von den Gitterplätzen verschoben. Jedes einfliegende Ion findet die Oberfläche also in einem ursprünglichen Zustand vor.

Das Energiespektrum stellt ein invertiertes Tiefenspektrum dar, wobei die Tiefenachse bei der Energie $K_M E_0$ an der Oberfläche beginnt. Für Energien kleiner als $K_M E_0$ nimmt die Tiefe proportional zu.

Die Umeichung der Energieachse setzt die Kenntnis des differentiellen Energieverlustfaktors $[dE/dx](E)$ voraus. Dieser Verlustfaktor $[dE/dx](E)$ ist für Energien im MEIS Bereich im Vergleich zu wesentlich höheren Energien im MeV Bereich groß. Hierdurch wird ein weiterer Vorteil der Methode sichtbar. Ist t die Tiefe, in der ein unter dem Winkel θ_1 zur Oberflächentangente einfliegendes Ion einen Rückstreuprozess erfährt, so ergibt sich [15] für die Energie des Ions als Funktion der Tiefe

$$E(t) = E_0 - \frac{t}{\sin \theta_1} \cdot \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{ein}} \quad (2.19)$$

Nachdem das Ion unter θ_2 zur Oberflächentangente zurückgestreut wurde, ist in einem Detektor folgende Energie meßbar

$$\begin{aligned} E_{\text{mess}} &= K_M E(t) - \frac{t}{\sin \theta_2} \cdot \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{aus}} \\ &= K_M E_0 - t \cdot \underbrace{\left[\frac{K_M}{\sin \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{ein}} + \frac{1}{\sin \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{aus}} \right]}_{[S]} \end{aligned} \quad (2.20)$$

Die differentiellen Energieverluste sind hier für den einfallenden und ausfallenden Weg indiziert. Die Größe $[S]$ heißt Energieverlustfaktor und hat für die meisten Metalle einen Wert zwischen 50 und 100 eV/Å [119]. Sie ist gleichzeitig die Proportionalitätskonstante zur Umeichung einer gemessenen Energiedifferenz in eine Längeneinheit. Da wie eingangs erwähnt der Energieverlust für MEIS typische Energien in der Nähe seines Maximalwertes ist, wird durch den beschriebenen Formalismus eine hohe Tiefenauflösung ermöglicht.

Die Energieverlustfaktoren $[S]$ sind für H^+ und He^+ Projektile bei verschiedenen Energien aus Tabellen bekannt [119]. Die Tiefenauflösung δx eines Detektors ist direkt proportional zu seiner Energieauflösung δE über

$$\delta x = [S]^{-1} \cdot \delta E. \quad (2.21)$$

Si-Sperrschichtzähler, die normalerweise zum Nachweis der rückgestreuten Intensitäten verwendet werden, haben eine Energieauflösung von ~ 15 keV für He^+ und ~ 5 keV für H^+ . Die Tiefenauflösung ist daher für diese Detektoren ~ 150 Å und damit nur bedingt geeignet für Oberflächenstudien. Eine elektrostatische Meßmethode wird in Kapitel 3.3 vorgestellt.

2.3.2 Strukturuntersuchung mit MEIS

Die beschriebene experimentelle Methode MEIS ermöglicht unter Verwendung eines Toroidalen Elektrostatischen Analysators eine ausgezeichnete Energie- oder Tiefenauflösung eines Oberflächenprofils. Die Energieauflösung beträgt für einen Ionenstrahl mit 100 keV Energie 290 eV. Dies entspricht einer Tiefenauflösung von 2.7\AA oder 1.8 Atomlagen eines Au Kristalls.

Diese Detektoreigenschaften im Zusammenspiel mit den analytischen Methoden der MEIS Technik eignen sich daher besonders gut, um strukturelle Übergänge von ein-kristallinen Oberflächen und Relaxationen der obersten Atomlagen zu untersuchen. Aus zwei Meßparametern werden Informationen über die Oberfläche gewonnen. Zum einen wird die rückgestreute Energie gemessen, welche Informationen zur Kristallstruktur der Festkörperoberfläche beinhaltet, zum anderen lassen sich aus dem Winkelspektrum, in dem die Blockingverteilungen enthalten sind, insbesondere aus der Lage der Blockingminima, die Positionen von Oberflächenatomen berechnen.

Messung von ungeordneten Oberflächenschichten

Wenn an einer geordneten Oberfläche ein paralleler Ionenstrahl entlang einer niedrig-indizierten Kristallachse ausgerichtet wird, und die rückgestreuten Ionen entlang einer weiteren Kristallachse beobachtet werden, so beteiligen sich durch Shadowing und Blocking Effekt nur die oberste Atomlagen an der Rückstreuung. Ohne thermischer Schwingungsamplitude der Kristallatome wäre nur die erste Lage sichtbar, tiefere Lagen wären perfekt abgeschattet. Dies würde sich in einem Oberflächenpeak äußern, dessen Breite nur durch die Energieauflösung des Detektors bestimmt ist.

In einem thermisch schwingenden Gitter leisten jedoch die tieferen Atomlagen ebenfalls einen Beitrag zur Rückstreausbeute, aber in stark abgeschwächter Form aufgrund des Shadowing Effektes. Jedes Ion, das in das Gitter eindringt, 'sieht' zusätzlich die von Ihren Gleichgewichtspositionen verschobenen Atome in einem quasi gefrorenen Zustand, während es sich entlang der ausgerichteten Atomkette bewegt.

Die Folge der Teilnahme tieferer Lagen am Streuprozeß ist eine Asymmetrie des Oberflächenpeak, die den Anteil nicht abgeschatteter oder abgeblockter Atome wiedergibt. Die Asymmetrie zeigt sich bei Energien kleiner als $K_M E_0$, da das Ion bis zum Erreichen der tieferen Atomlagen schon elektronischen Energieverlust erlitten hat. Der Oberflächenpeak überlagert sich einem geringen Untergrund, der auch 'minimale Ausbeute' χ_{min} genannt wird. Die minimale Ausbeute ist ein Maß für den Anteil an Atomen, die sich nicht exakt entlang der Atomketten im Kristall befinden. Das Verhältnis der Zählrate hinter dem Oberflächenpeak zu einem 'Random'-Spektrum ist damit auch ein Maß für die kristalline Güte.

Die Situation für einen geordneten Kristall ist in Abbildung 2.4 (a) schematisch dargestellt. Mit zunehmender Temperatur und der damit verknüpften Zunahme der mittleren thermischen Schwingungsamplitude nach Gl.(2.12) werden mehr Atome sichtbar. Die

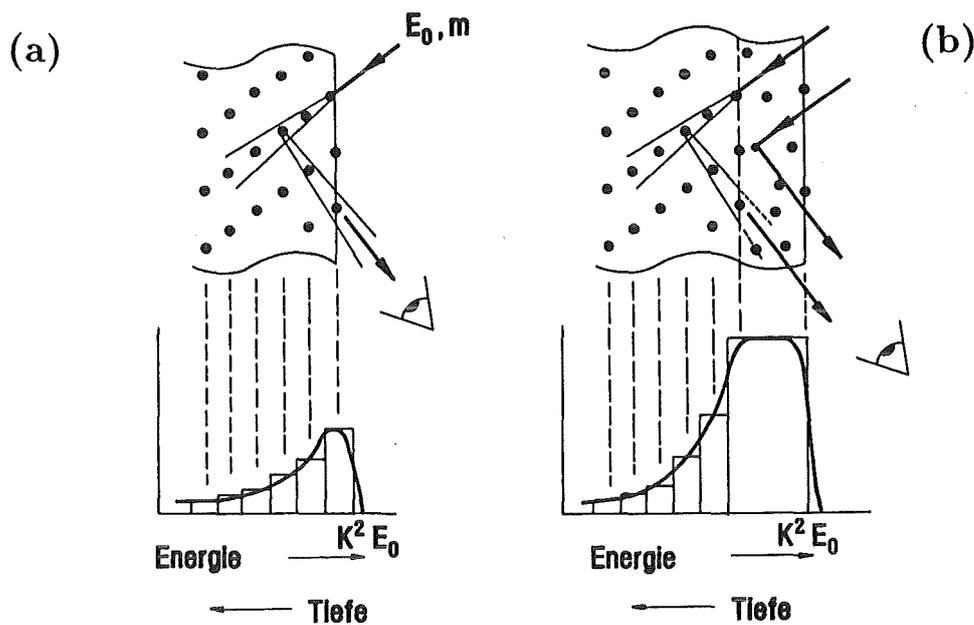


Abbildung 2.4: Messung einer ungeordneten Oberflächenschicht: Shadowing und Blocking Effekt sind schematisch dargestellt für eine geordnete Oberfläche (a) und einen Kristall, auf dem sich eine ungeordnete Oberflächenschicht befindet (b). Beide Ordnungszustände der Oberfläche lassen sich im rückgestreuten Energiespektrum deutlich unterscheiden.

Fläche unter dem Oberflächenpeak, die direkt proportional zur Anzahl Y_0 sichtbarer Atome pro Flächeneinheit ist, steigt mit der Temperatur näherungsweise linear an, solange sich an Struktur und Verhalten der Oberfläche nichts ändert. Mit Monte Carlo Methoden konnte dieses proportionale Verhalten bestätigt werden [70]. Möglich sind beispielsweise Rekonstruktionen, Relaxationen, starke Änderungen der thermischen Schwingungsamplitude der Oberflächenatome und Übergänge von einer geordneten zu einer ungeordneten Oberflächenstruktur. Diese Änderungen machen sich in einer temperaturabhängigen Studie sofort in einer Abweichung vom linearen Anwachsen der Oberflächenpeakfläche bemerkbar.

Innerhalb einer ungeordneten Oberflächenschicht tragen die Atome nicht mehr zum Shadowing und Blocking Effekt bei, da sie nicht mehr an ihren Gitterplätzen sitzen und daher die Symetriebedingung für diese Effekte nicht mehr erfüllen. Sie werden infolgedessen voll sichtbar und der Oberflächenpeak vergrößert und verbreitert sich. Diese unterschiedliche Situation ist in Teil (b) von Abbildung 2.4 dargestellt. Die Fläche unter dem Oberflächenpeak oder die Anzahl Y^* sichtbarer Atome pro Flächeneinheit vergrößert sich dann sehr stark. Aus der Differenz zwischen Y^* und der Anzahl sichtbarer Atome pro Flächeneinheit, die für eine geordnete Oberfläche bei gegebener Temperatur zu erwarten wäre, läßt sich direkt der Grad der Unordnung oder die Anzahl der ungeordneten Atome pro Flächeneinheit angeben.

Für den Fall einer quasiflüssigen Oberflächenschicht läßt sich natürlich die Ausbeute, die bei einer geordneten Oberfläche bei der vorliegenden Temperatur zu erwarten ist, nicht mehr experimentell bestimmen. Ein Wert für Y_0 wird entweder aus der Extrapolation des gemessenen temperaturabhängigen Verlaufs oder aus dem Simulationsergebnis von

Monte Carlo Methoden, die sämtliche experimentellen Parameter und Kristallstrukturen berücksichtigen, bestimmt.

Die MEIS Spektroskopie stellt eine direkte experimentelle Methode zur Ausmessung des temperaturabhängigen Wachstums ungeordneter Oberflächenbereiche dar.

Messung von Gitterrelaxationen

Die Analyse der winkelabhängigen Rückstreuintensitäten insbesondere die Messung der Lage der Blockingminima und der Form der Blockingkurve ermöglicht, Gitterrelaxationen der Oberfläche zu messen. Eine schematische Darstellung des Meßprinzips veranschaulicht Abbildung 2.5.

Durch den Shadowing Effekt nehmen nur wenige Atomlagen an der Rückstreuung teil. Durch den Blocking Effekt bildet sich hinter den Oberflächenatomen in Ausfallsrichtung der Ionen ein Intensitätsminimum, der Blockingdip.

Bei einer Relaxation der obersten Atomlage ist zu erwarten, daß dieses Minimum im Vergleich zum Minimum, das sich bei idealer Struktur ohne Relaxation ergeben würde, um den Betrag $\Delta\alpha$ verschoben ist. α bezeichnet hierbei den Austrittswinkel der Ionen aus dem Festkörper und wird gegen die Oberflächentangente in der Streuebene gemessen.

Mit einem elektrostatischen Analysator werden die rückgestreuten Ionenenergien aus dem Festkörperinneren bis hin zur Oberfläche gemessen. Die Intensitäten werden dabei mit

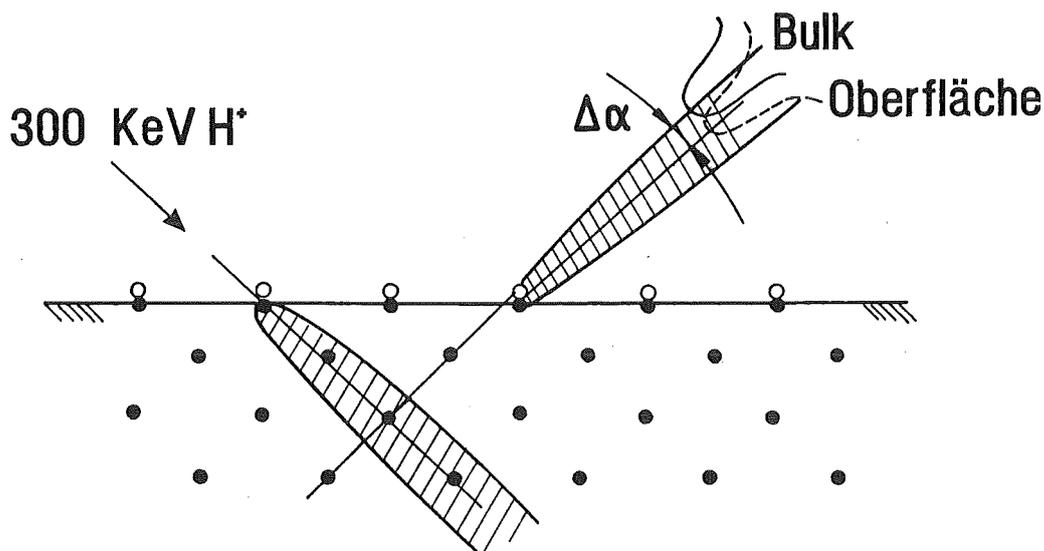


Abbildung 2.5: Messung von Gitterrelaxationen am Beispiel eines kubischen Kristalls, dessen erste Atomlage nach innen kontrahiert ist. Diese Situation ist typisch für viele Metalloberflächen. Die offenen Kreise sind die Atompositionen in einem perfekt kubischen Gitter. Die Blockingverteilung der Oberflächeatome ist um den Winkel $\Delta\alpha$ vom Blockingminimum des Kristallinneren verschoben. Die Differenz ist ein Maß für die Gitterrelaxation.

einem ortsauflösenden Detektor gleichzeitig in einem Winkelbereich von 25 Grad aufgenommen. Die Fläche unter dem Oberflächenpeak wird in eine Anzahl sichtbarer Atome pro Flächeneinheit kalibriert und es ergibt sich eine Blockingkurve für die Oberfläche als Funktion des Austrittswinkels α . Das Blockingminimum dieser Oberflächen-signale ist um $\Delta\alpha$ zum Intensitätsminimum, das bei Energien unterhalb des Oberflächenpeaks meßbar ist, verschoben. Dort liegt das Minimum bei α_{bulk} , was der Richtung im Kristallinneren entspricht. Aus dieser Abweichung ist im Prinzip die direkte Messung der Oberflächenrelaxation der ersten Lage Δd_{12} möglich. Mit einer einfachen trigonometrischen Betrachtung ist folgende Gleichung ableitbar [30]

$$\frac{\Delta d_{12}}{d} = \frac{\tan(\alpha_{bulk} + \Delta\alpha)}{\tan(\alpha_{bulk})} - 1. \quad (2.22)$$

Die Größe d ist hierbei der Lagenabstand. Gleichung (2.22) läßt sich jedoch nur bei kleinen Einschußenergien und niedrigen Temperaturen, das heißt bei großen Schattenkonen und kleiner mittlerer thermischer Schwingungsamplitude, anwenden. Dann ist das gemessene Blockingsignal zum überwiegenden Anteil nur ein Signal der obersten Atomlage.

Bei höheren Einschußenergien bzw. Temperaturen tragen mehrere Lagen zur Intensität im Oberflächenpeak bei, und die Blockingminima der einzelnen Ebenen superponieren. In diesem Fall reflektiert $\Delta\alpha$ nicht mehr die wahre Änderung des ersten Interlagenabstandes Δd_{12} , sondern stellt nur noch eine mittlere Verschiebung dar, die von weiteren Relaxationen tieferer Atomlagen Δd_{ij} mit $i > 2, j = i + 1$ abhängig ist. Da aber tiefere Lagen nur mit monoton fallender Trefferwahrscheinlichkeit beitragen, wird der Hauptanteil zur Blockingintensität trotzdem noch von der ersten Lage bestimmt. Es läßt sich dann zumindest eine mittlere Relaxation berechnen.

Für eine genauere quantitative Analyse ist aber in diesem Fall ein Vergleich mit Monte Carlo Simulationsrechnungen erforderlich [33, 70, 111]. Dazu werden auf einem Computer die für viele verschiedene Kristallmodelle bei einer bestimmten Streugeometrie erwarteten Blockingkurven simuliert. Dies geschieht in einer Multiparametersimulation für verschiedene Relaxationswerte der einzelnen Atomlagen unter Berücksichtigung von eventuellen Rekonstruktionen und unterschiedlichen thermischen Schwingungsamplituden von Atomen, die im Kristallinneren bzw. an der Oberfläche positioniert sind. Die thermische Schwingung der Atome wird dabei durch eine dreidimensionale Gaussverteilung angenähert. Die Breite dieser Verteilung ist für die Oberflächenatome größer, da an der Oberfläche die Debyetemperatur typischerweise um 40% kleiner ist [110], und die mittlere thermische Schwingungsamplitude nach Gl.(2.12) damit ansteigt.

Aus der Vielzahl der für verschiedene Temperaturen erhaltenen Simulationsergebnisse wird, um den temperaturabhängigen Verlauf der Multilagenrelaxation klären zu können, nach der besten Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation gesucht.

Die Relaxationsmessungen sind mit besonders geringem Fehlern behaftet, wenn niederenergetische Ionen bei möglichst tiefen Temperaturen verwendet werden. Nach Gl.(2.8) erzeugt ein Proton mit 150 keV denselben Schattenkonus wie ein Heliumion mit 300

keV Energie. Das Blockingsignal besteht für beide Projektile aus der gleichen Anzahl sichtbarer Lagen und es ist unter diesem Aspekt gleichgültig, mit welchem Projektil das Streuexperiment durchgeführt wird. Heliumionen bieten aber den Vorteil des größeren differentiellen Wirkungsquerschnitts und des höheren Energieverlustfaktors [S], mit dem sich die Tiefenauflösung verbessert. Jedoch ist die Nachweiswahrscheinlichkeit für Protonen bei dem im nächsten Kapitel beschriebenen Detektorsystem größer. Trotz des kleineren Wirkungsquerschnitts der Protonen, lassen sich höhere Zählraten erzielen.

Bei den Relaxationsuntersuchungen an niedrigindizierten Au Oberflächen, die in dieser Arbeit beschrieben werden, wurden sowohl 75-150 keV Protonen als auch 300 keV Heliumionen verwendet.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

Wie im vergangenen Kapitel beschrieben, ist die Energieauflösung direkt proportional zur Tiefenauflösung. Mit der hier beschriebenen elektrostatischen Meßmethode der rückgestreuten Ionenenergie wird eine Tiefenauflösung im Atomlagenbereich erreicht. Im Vergleich zu Si Sperrschichtzählern mit einer Tiefenauflösung von 150-200Å ist die Tiefenauflösung hier etwa 3Å bei Einschluß von 100 keV Protonen. Dies bedeutet für die Netzebenenabstände eines Au(110) Gitters eine Auflösung von etwa 2 Atomlagen. Einen Überblick über die geforderten apparativen Eigenschaften für hochauflösende und temperaturabhängige MEIS Spektrometrie gibt folgende Zusammenstellung:

- Die Ionen, die von den einzelnen Atomlagen unterhalb der Oberfläche zurückgestreut werden, müssen unterscheidbar sein. Dies wird durch die angesprochene Energieauflösung erreicht. Die rückgestreuten Ionen werden bei der elektrostatischen Analyse nach ihren Energien selektiert. Die Energiemessungen ergeben im Gegensatz zu Halbleiterzählern kein kontinuierliches sondern ein diskretes Spektrum, das aus vielen einzelnen Energiemessungen besteht.
- Die Apparatur sollte die rückgestreuten Intensitäten I nach Energie E und für viele Rückstreuwinkel Θ gleichzeitig selektieren können. Im Vergleich zu einem Abtasten der Intensitäten für einzelne Rückstreuwinkel wird so Meßzeit eingespart, und die Ionendosis kann reduziert werden, um strahlinduzierte Strukturänderungen der Probenoberfläche zu vermeiden. Die Intensitäten sollten in großer Winkelakzeptanz mit hoher Winkelauflösung detektiert werden, da der genaue Verlauf der Intensität als Funktion des Rückstreuwinkels wichtige Informationen zur Oberflächenstruktur enthält. Die Winkelauflösung muß wesentlich besser als die Breite der zu erwartenden Blockingkurven sein.
- Die Effekte Shadowing und Blocking können nur genutzt werden, wenn verschiedene Streugeometrien zugänglich sind. Um die Probe mit dem Ionenstrahl und dem Detektor ausrichten zu können, sollte diese daher in allen drei Raumwinkeln orientierbar sein. Dazu ist ein UHV kompatibler Probenmanipulator (Goniometer) mit Winkelaufösungen von etwa 0.01° für jeden Raumwinkel nötig. Der Detektor muß ebenfalls mit großer Genauigkeit beweglich sein.

- Um Untersuchungen an reinen Oberflächen vornehmen zu können, müssen eventuelle Verunreinigungsatome beseitigt werden. Meist handelt es sich bei Verunreinigungen um Wasserdampf, C oder O, die aus der Luft stammen. Zur Reinigung der Oberfläche auf atomarer Skala wird üblicherweise eine 'Sputter' Apparatur verwendet, die adsorbierte Verunreinigungen durch Beschuß mit Ar^+ -Ionen beseitigt.
- Der Kristall muß mit einem Temperaturfehler von 1 K von Raumtemperatur bis zum Schmelzpunkt hin heizbar sein. Messungen bei tiefen Temperaturen machen außerdem einen Kryostaten erforderlich.
- Die kristalline Güte und die Probenreinheit müssen meßbar sein. Die Charakterisierung der kristallinen Güte wird mit LEED (Low Energy Electron Diffraction) vorgenommen, und die Probenreinheit entweder mit Auger Elektronen Spektrometrie (AES) oder, wie in 2.3.1 beschrieben, mit einem MEIS Experiment gemessen.
- Zur Vermeidung von Kontaminationen der Probenoberfläche sind Ultrahochvakuum Bedingungen (UHV) unerlässlich. Die Messungen an der 'reinen' Oberfläche müssen unter einem Druck in der Größenordnung 10^{-8} Pa stattfinden. Restgasanteile werden massenspektroskopisch mit einem Quadrupol gemessen.
- Um die UHV Kammer nicht bei jedem Probenwechsel belüften zu müssen, ist eine Kombination der Apparatur mit einer Präparatkammer und einem Probentranslationssystem wünschenswert.

Diese Bedingungen für das Experiment werden durch das verwendete MEIS System mit toroidalem elektrostatischem Analysator, kurz TEA, alle erfüllt. Der Spektrometertyp TEA wurde 1985 am FOM Institut in Amsterdam entwickelt [100].

Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit bestand in Aufbau und Inbetriebnahme des kommerziell [45] erworbenen Detektorsystems, der Planung mechanischer und elektronischer Details, der Konzeption und Realisierung der digitalen Ausleseelektronik und Schnittstellen zum Prozessrechner sowie der Steuerungs- und Analysesoftware. Die Anlage ist heute komplett automatisiert.

In diesem Kapitel sollen die wichtigsten Aspekte dieser Aufbauphase zum Experiment in einer kurzen Beschreibung des MEIS Systems zusammengefasst werden.

3.1 Systembeschreibung

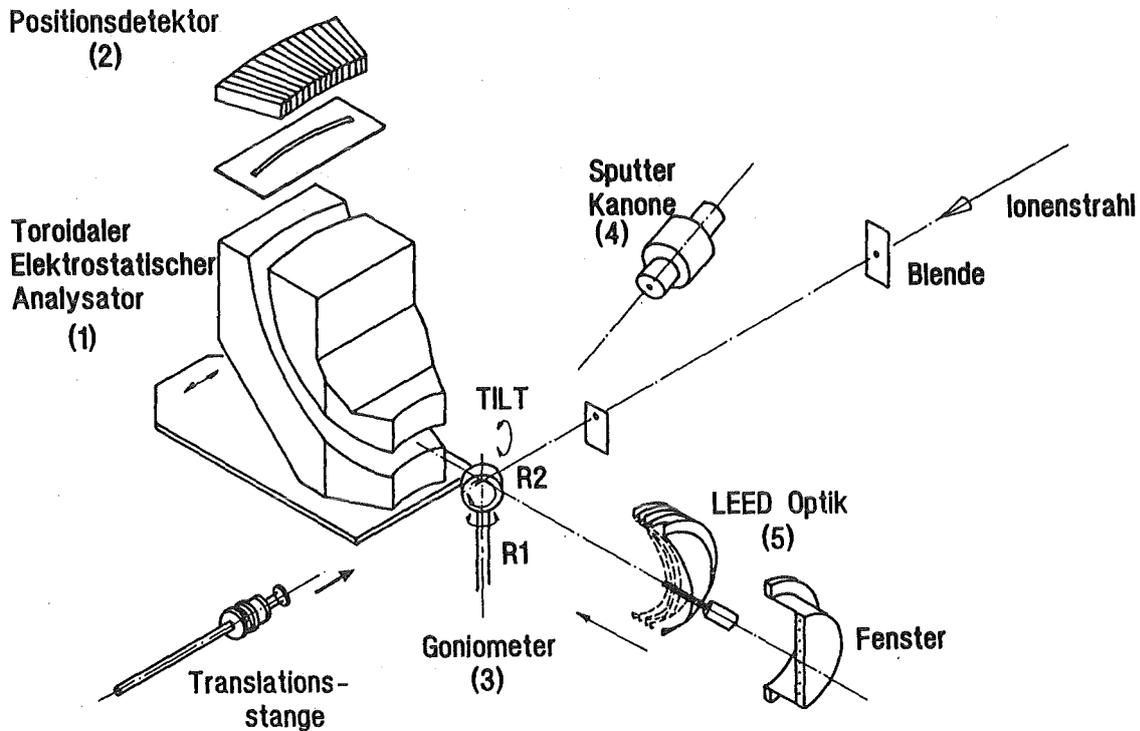


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus. Die Komponenten der Kammer sind der TEA, das Goniometer, die Sputteranlage sowie die LEED Optik. Die Probe, die sich in der Mitte des Goniometerkopfes befindet, kann zusammen mit der Probenheizung leicht mit einer Translationsstange gewechselt werden.

Abbildung 3.1 zeigt eine schematische Darstellung der experimentellen Komponenten, die sich alle in einer Hauptkammer befinden. Dies sind ein Probenmanipulator mit drei Dreh- und drei Translationsrichtungen, ein Toroidaler Elektrostatischer Analysator mit positionsempfindlichem Detektor für winkelaufgelöste Ionenmessung in einem Winkelbereich von 25 Grad, eine LEED Optik mit rückwärtigem Leuchtschirm sowie eine Sputterkanone zur Oberflächenreinigung.

Die Kammer besteht aus einem Edelstahlzylinder mit einem Innendurchmesser von 550 mm und einer Höhe von 510 mm. Der Analysator befindet sich auf einem drehbaren Tisch. Dieser läßt sich mit einer Genauigkeit von 0.1 Grad im gesamten Rückstreubereich um das Zentrum der Kammer rotieren. Der Antrieb erfolgt spielfrei über einen kugellagerten Zahnkranz, der von einem hochauflösenden Schrittmotor mit 1100 Schritten pro Winkelgrad bewegt wird. Der Probenmanipulator ist mit einem 150 mm CF Flansch zentrisch im Kammerboden eingebaut. In der Mitte dieses Manipulators befindet sich der austauschbare und heizbare Probenhalter, auf dem der zu untersuchende Kristall mit Edelstahlspangen oder einem Platindraht gehalten wird. Eine detaillierte Ansicht der Bestandteile befindet sich im Anhang A.1.

Die gesamte Kammer wird mit einer LN_2 gekühlten Titan Getterpumpe (2000 l/s) und

einer 200 CF Turbomolekularpumpe (1000 l/s) in den UHV Bereich evakuiert. Alle CF Flansche der Kammer sind mit Cu Ringen abgedichtet mit Ausnahme des oberen Flansches, auf dem sich die Turbomolekularpumpe befindet. Dieser ist wegen seines Durchmessers von 595 mm mit einem Golddraht abgedichtet. An der Seite der Kammer befinden sich mehrere Flansche und Durchführungen. Diese werden benötigt für:

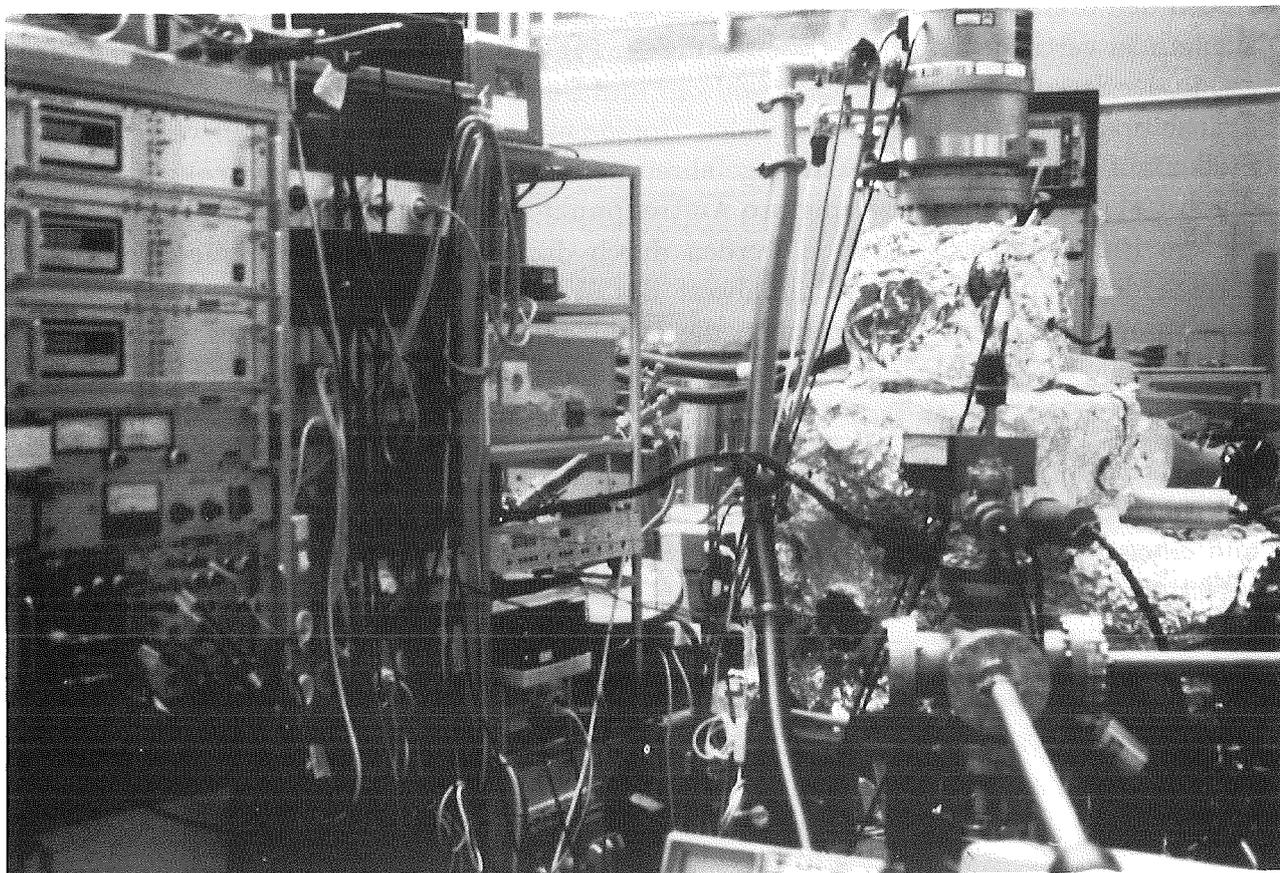
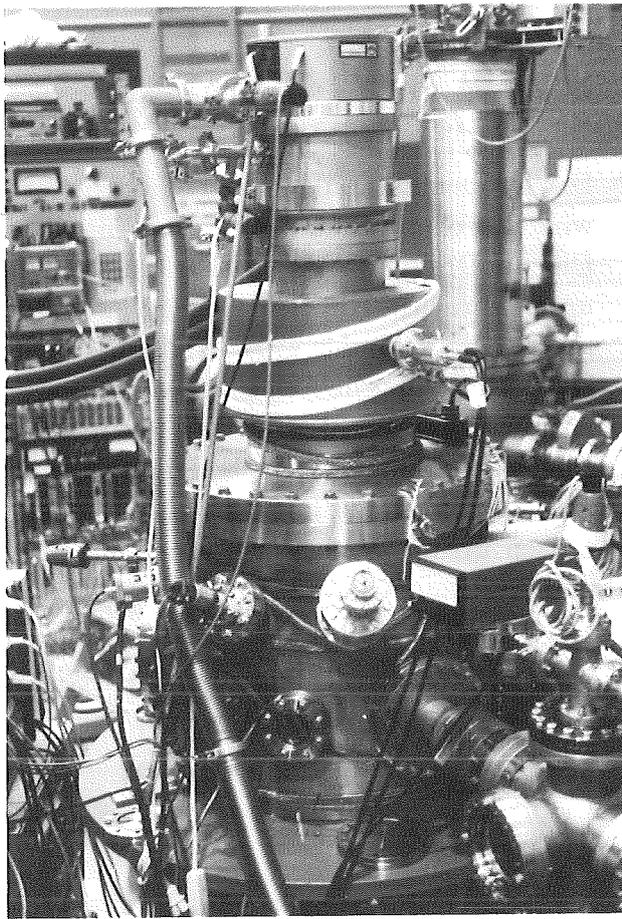
1. Ankopplung der Kammer an einen Van de Graaf Beschleuniger, der Ionenenergien E_0 von 100 keV bis 2.5 MeV mit verschiedenen einfach positiv geladenen Ionensorten und einer Energiestabilität von kleiner 0.1% E_0 erzeugen kann.
2. eine LEED Optik mit rückwärtigem Leuchtschirm
3. Verbindung zu einer Präparatkammer, die bis zu 4 vorbereitete Probenhalter aufnehmen kann
4. Einbau einer Sputterkanone, die Ar^+ Ionen erzeugt und auf eine Energie von 0.5-2.0 keV bei einem Emissionsstrom bis 40 mA beschleunigt
5. Einbau eines Quadrupol-Massenanalysators zur Spektroskopie der Restgase
6. Kühlung der Probe mit einer Kupferlitze, die mit einem kontinuierlich durchflossenen Flüssighelium Kryostaten verbunden ist und eine Probenkühlung bis zu einer Temperatur von etwa 60 K ermöglicht.
7. Vakuummeßröhren
8. Beobachtungsmöglichkeiten über CF Schaugläser
9. ± 20 kV Hochspannungsversorgung des TEA
10. Elektrische Durchführungen für
 - (a) Signalkabel des Positionsdetektors
 - (b) Probenheizung
 - (c) NiCrNi Thermoelement
 - (d) Probenerdung

Die Präparatkammer ist mit einem Ventil von der Hauptkammer getrennt und enthält bis zu 4 Proben auf einem Probenkarussell, die mit einer magnetisch gekoppelten Translationstange einfach in das Goniometer eingesteckt werden können. Die Ankopplung an den Beschleuniger geschieht über ein differentiell gepumptes Strahlrohr, in dem ein rotierender Draht den einfliegenden Ionenstrom mißt. Das gesamte System kann mit externen Heizbändern bis zu einer Temperatur von 200°C ausgeheizt werden. Alle verwendeten Materialien und Zuleitungen wurden unter Berücksichtigung der UHV Konditionen ausgelegt. Fotografien der MEIS Apparatur zeigt Abbildung 3.2.

Abbildung 3.2:

Fotografie der MEIS Apparatur: Rechts ist die UHV Kammer, auf der sich die Turbomolekularpumpe befindet, sowie die Präparatkammer zu erkennen, in der mehrere Proben gelagert und bei Bedarf in die UHV Kammer eingeschleust werden können.

Unten ist die gesamte Anlage während einer Ausheizphase fotografiert. Zur thermischen Isolierung wird die Kammer in Al Folie gewickelt. Links befindet sich die Elektronik mit den drei Goniometer Steuereinheiten.



3.2 Das Goniometer

Der Probenmanipulator mit Goniometer kann eine Probe um drei unabhängige Raumwinkel drehen. Eine detaillierte Ansicht des Goniometers befindet sich im Anhang A.1. Die zur Drehung nötigen Schrittmotoren sind in einem Gehäuse außerhalb der Kammer untergebracht. Die Rotationen werden durch eine kardanische Aufhängung dreier konzentrischer Zylinder zum Probenhalter im Goniometerkopf übertragen. Eine Rotation (R1) erfolgt um die Achse des Manipulators, die zweite Rotation ist eine Drehung um den Azimutwinkel und geschieht senkrecht zur Oberflächennormalen (R2), die dritte stellt eine Verkipfung der Probenoberfläche dar. Diese Verkipfung (TILT) erfolgt um eine Achse senkrecht zu R1, die in der Ebene der Probenoberfläche liegt. Alle drei Rotationsachsen überschneiden sich an einem Punkt der Probenoberfläche. Die Winkelbereiche und Auflösungen sind für die jeweiligen Rotationsachsen:

Rotation:	Winkelbereich:	Winkelauflösung
Rotation R1	$\Delta\alpha = 366^\circ$	$\pm 0.016^\circ$
Rotation R2	$\Delta\beta = 204^\circ$	$\pm 0.012^\circ$
Totation TILT	$\Delta\gamma = 7.7^\circ$	$\pm 0.007^\circ$

Tabelle 3.1: Auflösungen und Winkelbereiche des Goniometers

Neben den drei Rotationen ermöglicht das Goniometer durch Mikrometerschrauben drei zueinander vertikale Translationsbewegung der Probe um ± 20 mm. Zwei davon (x, y) liegen in der Streuebene, die durch Strahlrohr und Detektoröffnung definiert wird, und eine Translation z ist parallel zur vertikalen Goniometerachse. Damit können verschiedene Stellen auf der Probenoberfläche angefahren werden, um beispielsweise Strukturschäden durch zu hohe Strahlenbelastung pro Auftreffpunkt ($\varnothing 0.5$ mm) zu vermeiden. Die Pulse für die Rotationsschrittmotoren werden durch drei Kontrolleinheiten erzeugt. Diese können den Maximal- und Minimalwert des Winkelbereiches überwachen, eine LED Schrittanzeige steuern und erlauben die Wahl eines Referenzzeichpunktes. Über eine Schnittstelle ist zusätzlich deren Ansteuerung über einen Prozeßrechner möglich.

Im Kopf des Goniometers befindet sich eine Kermikplatte, in der eine 5-polige elektrische Steckverbindung zur Probenhalterung vorgesehen ist. Zwei der Kontakte dienen der resistiven Probenheizung, zwei der Temperaturmessung durch ein NiCrNi Thermoelement, und einer der Erdung der Probe. Die Probe befindet sich auf einem separaten Halter, befestigt auf einem Molybdän-Körper von 15 mm Durchmesser, der die Widerstandsheizung und das Thermoelement beinhaltet. Die Steckverbindung erlaubt ein schnelles Austauschen der Probe über das Probenwechselsystem.

3.3 Toroidaler Elektrostatischer Analysator

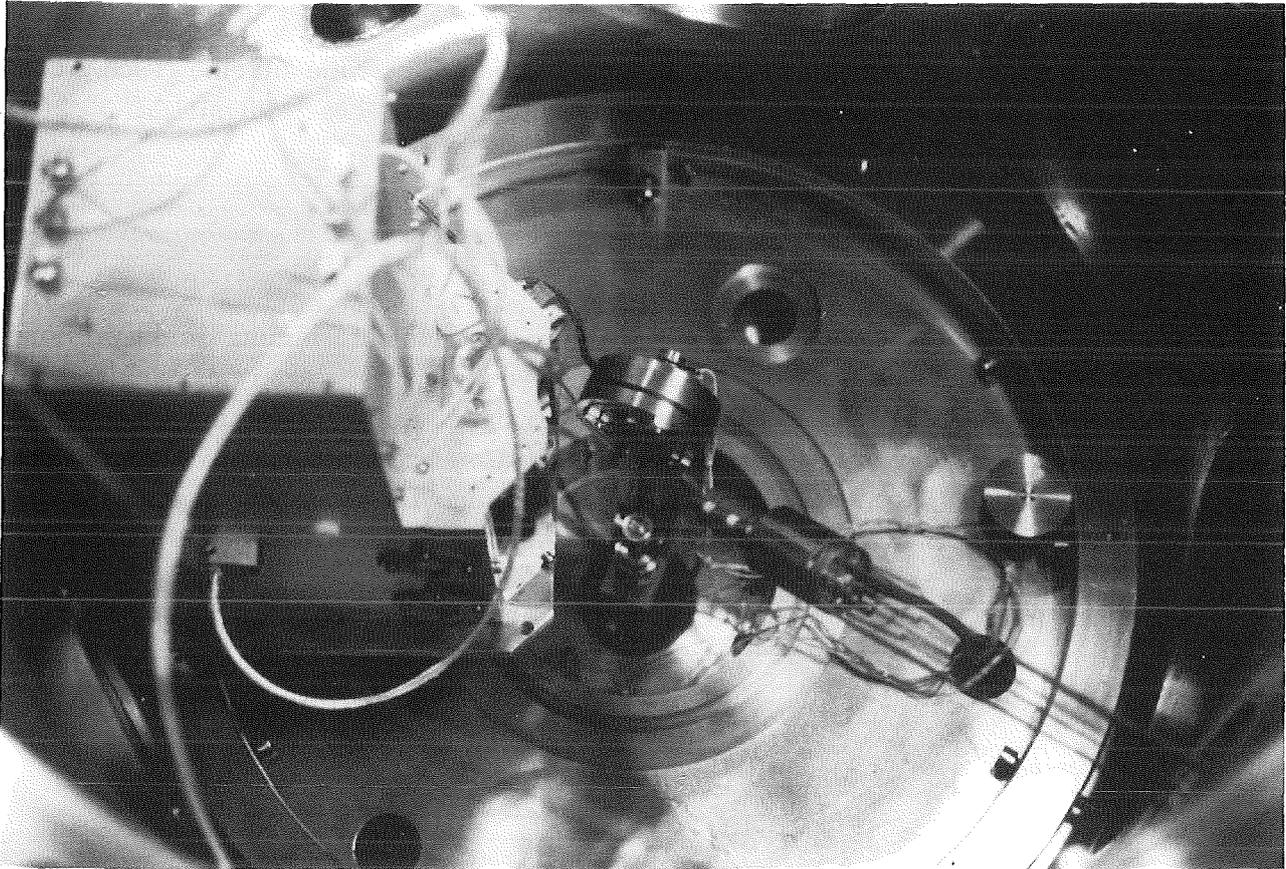


Abbildung 3.3: Blick in das geöffnete UHV System: In der Mitte der Fotografie ist der Probenhalter auf dem Dreiaxsengoniometer zu erkennen. Links davon befindet sich der Toroidale Elektrostatische Analysator TEA, in dem die rückgestreuten Ionen nach Energie und Winkel detektiert werden. Das TEA Gehäuse kann in vollem Raumwinkel sehr genau um den Kammermittelpunkt gedreht werden. Rechts unten sieht man die Sputterkanone. Der Ionenstrahl fällt längs der Mittelsenkrechten der Fotografie von unten nach oben ein.

Eine Innenansicht der MEIS Apparatur mit dem TEA zeigt die Fotografie in Abbildung 3.3. Der Analysator besteht aus zwei toroidal geformten viertelkreisförmigen Elektroden aus Aluminium, die ein Kugelsegment mit Radius $r = 100$ mm beschreiben und in einem Abstand von $d = 6$ mm angebracht sind. Die toroidale Geometrie umfaßt einen Raumwinkel von 30 Grad.

Ein Schema der Detektorkomponenten und der zugehörigen Elektronik zur Signalaufbereitung zeigt Abbildung 3.4.

Das Energiemeßprinzip beruht auf der elektrostatischen Filterung der Ionenenergie durch eine an die Elektroden angelegte Potentialdifferenz ΔU . Wenn einfach positiv geladene Ionen der Energie E_{kin} diese Kreisbahn durchlaufen, gilt für die Gleichgewichtsbedingung entlang der Bahnkurve

$$\frac{2E_{kin}}{r} = e \frac{\Delta U}{d}, \text{ mit Elementarladung } e. \quad (3.1)$$

Wird die untere Elektrode auf eine positive und die obere Elektrode auf eine gleich große negative Hochspannung U gelegt, entsteht ein radialsymmetrisches Feld mit $\Delta U = 2U$. Die Ionenenergie läßt sich dann einfach ausdrücken als

$$E_{kin} = \frac{r}{d} \cdot e \cdot U, \quad (3.2)$$

und ist mit einem Konversionsfaktor $k = r/d$ und e der Elementarladung direkt proportional zur angelegten Spannung U . Der Konversionsfaktor k ist wegen der Elektrodengeometrie $k = (100/6) \text{ keV/kV}$. Dies bedeutet beispielsweise, daß ein Ion mit einer Energie von 100 keV bei Spannungen von +6 und -6 kV das Elektrodenpaar passieren kann. Der genaue Wert des Konversionsfaktors ist beim realen Detektor jedoch eine lineare Funktion des Eintrittswinkels in den TEA. Der Eintrittswinkel wird auf die Mittelachse

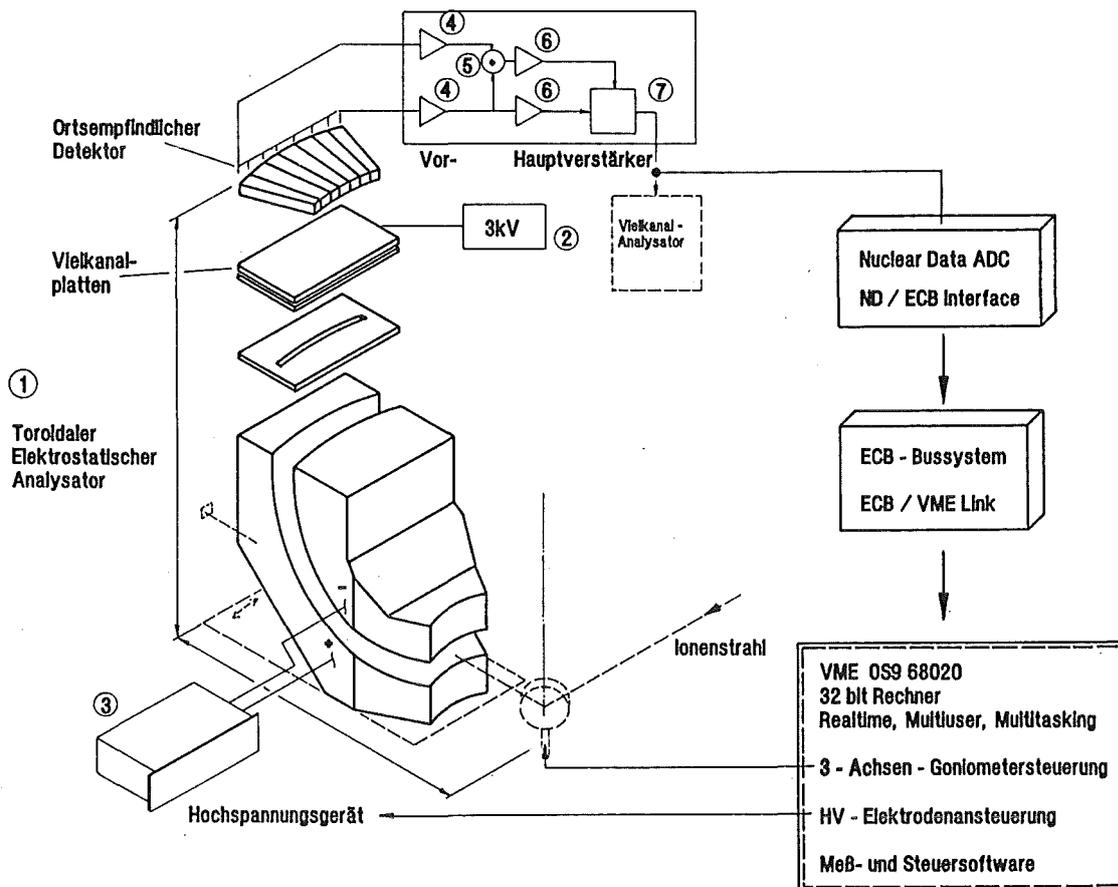


Abbildung 3.4: Toroidaler Elektrostatischer Analysator (1), Signalaufbereitung (3-7) und Steuerung durch einen VME Rechner in schematischer Darstellung. Die Komponenten werden im Text beschrieben.

des erfaßten Rückstreubereiches im Intervall $[-15^\circ, 15^\circ]$ normiert. Der Konversionsfaktor ändert sich infolge mechanischer Abweichung des Elektrodenabstandes linear von 16.8 auf 17.0 keV/kV. Einer genauen Energiemessung muß deshalb eine ausführliche Kalibration vorausgehen (Anhang A.2). Mit dem verwendeten ± 20 kV Hochspannungsgerät (3) ergibt sich ein Energiemessbereich von 0.02 bis 338 keV.

Die experimentelle Energieauflösung wird bei dieser Meßmethode wesentlich durch die Schärfe der Ionenbahnkurve bestimmt. Den Haupteinfluß auf die Energieauflösung haben dabei der verwendete Eingangs- und Ausgangsschlitz des TEA und die Blende vor der Kammer, die den Ionenstrahl auf der Probe begrenzt. Alle Blenden haben eine Breite von 0.5 mm. Damit ergibt sich eine Energieauflösung von $\delta E = 3 \cdot 10^{-3} E_{ion}$. Der Wert von 0.5 mm stellt einen Kompromiß zwischen guter Energieauflösung und guter Zählrate dar. Weitere, jedoch geringere Einflüsse auf die experimentelle Energieauflösung haben Inhomogenitäten des elektrischen Feldes, Schwankungsbreite des Hochspannungsnetzgerätes und Unschärfen der vom Van de Graaf Beschleuniger erzeugten Ionenenergie. Diese Faktoren überlagern sich quadratisch und ergeben eine gemessene Energieauflösung von $4 \cdot 10^{-3}$ der einfliegenden Ionenenergie.

Die winkelaufgelöste Intensitätsmessung geschieht über dem Elektrodensystem. Mit zwei Vielkanalplatten (MCP¹) in der sogenannten Chevron Konfiguration wird die Ionenladung vervielfältigt. Diese Platten bestehen aus einer Glasstruktur mit $\sim 10^6$ wabenartigen Kanälen, an deren Innenseite Si Halbleitermaterial aufgebracht ist. Durch eine Spannungsdifferenz zwischen Plattenvorderseite und Rückseite von etwa 1 kV, erzeugt ein einfliegendes Ion in den Kanälen Sekundärelektronen. Diese Elektronen werden dann durch eine zwischen den Platten anliegende Potentialdifferenz von 0.5 kV zur nächsten beschleunigt, wo diese wiederum Sekundärelektronen erzeugen. Ein einfliegendes Ion erzeugt auf diese Weise am Ausgang des Plattenpaketes eine Ladungswolke von etwa 1 pC, was einem Verstärkungsfaktor von 10^6 entspricht. Die Nachweiswahrscheinlichkeit beträgt für positive Ionen (H^+ , He^+) im Energiebereich 50-300 keV 30-60%. Da die Vielkanalplatten im pulsgesättigten Modus arbeiten, haben alle verstärkten Signale der einfliegenden Ionen die gleiche Amplitude.

Die Ladungswolke wird durch einen positionsempfindlichen Detektor gemessen. Der Detektor besteht aus 80 Kupferstreifen auf einem Al_2O_3 Substrat, die durch ein Netzwerk aus Widerständen und Kondensatoren (RC) miteinander verbunden sind. Er befindet sich auf Erdpotential. Das RC-Netzwerk bewirkt, daß eine Ladungswolke in ein Spannungsimpuls umgewandelt wird, der je nach Ort eine verschiedene Amplitude hat. Mißt man die Spannungen U_A und U_B zu beiden Enden des Positionsdetektors hin, so ergibt sich der Ort x der auftreffenden Ionenwolke direkt aus dem Quotienten

$$x \sim \frac{U_A}{U_A + U_B}. \quad (3.3)$$

Funktionstests des Detektors und Bestimmung der experimentellen Auflösungen sind im Anhang A.2 beschrieben. Die Winkelauflösung, die mit dieser Ortsmessmethode erzielt

¹Multi Channel Plates

wird, ist 0.15 Grad und entspricht bei der Strukturbestimmung relaxierter Oberflächen einer atomaren Verschiebung von 0.01Å. Die typischen Zählraten bei einem Experiment an einer Au Oberfläche, einem Ionenstrom von 100 nA und einem Streuwinkel von 90° liegen in der Größenordnung 10 kHz. Bei Nutzung der maximalen Energieauflösung und Berücksichtigung einer ausreichenden Statistik kann damit eine Messung eines winkelaufgelösten Energiespektrums in weniger als 10 min erfolgen. Eine solche dreidimensionale Messung $I(E, \Theta)$ der Intensität I als Funktion von Energie E und Streuwinkel Θ ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Sie zeigt ein typisches MEIS Spektrum einer Au(110) Oberfläche bei Raumtemperatur.

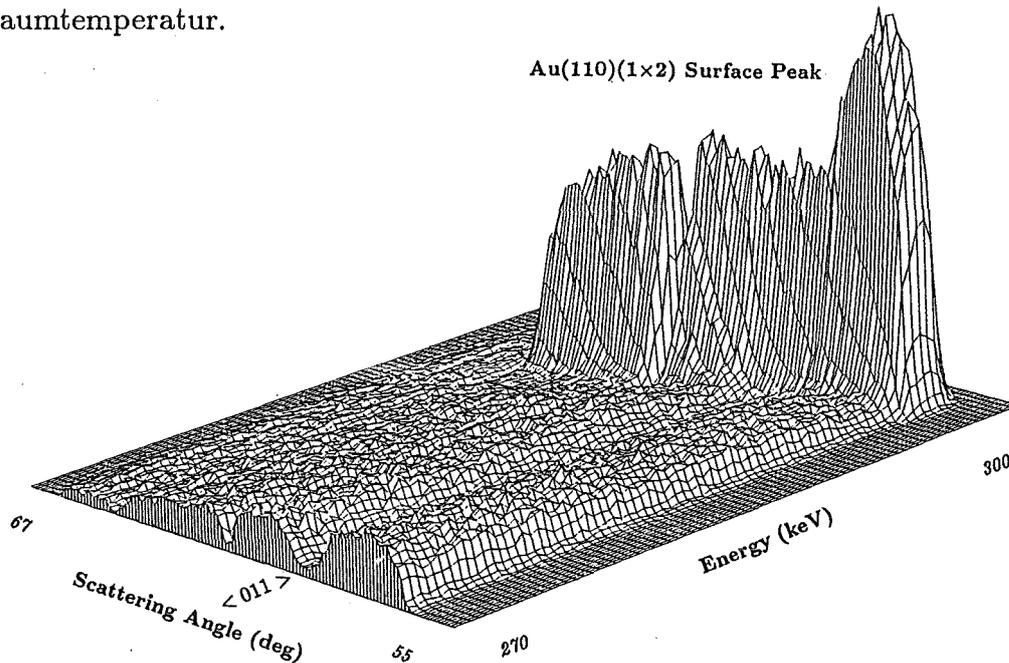


Abbildung 3.5: Eine typische dreidimensionale Intensitätsverteilung $I(E, \Theta)$ gemessen an der Au(110) Oberfläche. Man erkennt rechts den Oberflächenpeak, dessen Mittelwert sich für verschiedene Rückstreuungswinkel verschiebt. Der Hauptanteil der Verschiebung wird durch die Θ Abhängigkeit des kinematischen Faktors K_M verursacht, zusätzlich überlagert sich der Einfluß der Nichtlinearität des Detektors (s. Anhang A.2). Im Vordergrund ist die Blockingrichtung des Kristallinneren, also bei niedrigen Energien, längs $\langle 011 \rangle$ zu erkennen.

3.4 Elektronik und Datenverarbeitung

Analogelektronik

Die Analogelektronik ist in Abbildung 3.4 ebenfalls schematisch angedeutet und besteht aus einem ± 20 kV Hochspannungsnetzgerät (Bertran 205 A -20 P), das eine auf $\pm 0.05\%$ genaue Spannung an den TEA Elektroden erzeugt und über einen Remote Eingang ferngesteuert werden kann. Nach Gl.(3.2) lassen sich damit Durchlassenergien von 0.02 bis 338 keV einstellen. Der untere Energiewert ergibt sich durch die kleinste einstellbare Ruhespannung des Netzgerätes von etwa 1V.

Die Vielkanalplatten (MCP) werden mit einem 3.5 kV Hochspannungsgerät versorgt, das seine Ausgangsspannung in eine Spannungsteilerschaltung einspeist. Diese Schaltung erzeugt an den MCP-Elektroden ein Potentialgefälle in Richtung des einfliegenden Ions. Der Ausgangsschlitz am oberen Ende der TEA Elektroden liegt auf Massepotential. An der ersten MCP-Platte, in welcher das Ion die Sekundärelektronen erzeugt, liegt ein Spannungsgefälle von -3 kV auf -2 kV an, während das Gefälle an den Elektroden der zweiten Vielkanalplatte, in der die Sekundärelektronen nochmals nach dem Dynodenprinzip vervielfältigt werden, -1.5 kV auf -0.5 kV beträgt. Der positionsempfindliche Detektor wird auf Massepotential betrieben, und dessen beide Signale in zwei ladungsempfindliche Vorverstärker (Ortec 142 A) eingespeist. Die 'Timing Out' Signale werden in ihrer Amplitude summiert und einem Hauptverstärker (Ortec 575) zugeführt, während das 'Energy Out' Signal eines der beiden Vorverstärker als Eingangssignal eines zweiten Hauptverstärker (Ortec 575) dient. Die Ausgangssignale der beiden Hauptverstärker erzeugen dann in einem Analogdividierer (PSDA Position Sensitive Detector Analyzer Ortec 464) ein zum Auftreffort des Ions proportionales Signal zwischen 0 und 10 V.

Digitalelektronik und Experimentsteuerung

Das gesamte Experiment wird mit einem ELTEC-VME Multiuser, Multitasking Prozessrechner gesteuert, der mit einem 68020 Mikroprozessor ausgerüstet ist. Der Rechner arbeitet mit dem OS9 Betriebssystem und verwaltet einen VME Bus. An dieses VME Bussystem ist ein ECB System angeschlossen, in welchem sich die für verschiedenen Experimentsteuerungen erforderlichen Platinen befinden, und welches mit dem Rechner mit einer Frequenz von 10 MHz kommuniziert.

Die Positionsdaten des PSDA² werden mit einem ND580 ADC, der im Modus Pulshöhenanalyse arbeitet, in eine ECB Vielkanalanalysator Platine (MCA) eingespeist. Die Daten werden dabei via einer selbstentwickelten 'Handshake' Platine auf dem MCA in ein Zusatz RAM von 250 kB mit bis zu 1 MHz zwischenspeichert. Eine DAC Platine steuert die Spannungsversorgung der Vielkanalplatten, eine weitere die TEA Elektrodenspannung. Eine selbstentwickelte ECB-IO Platine steuert die drei Goniometereinschübe, die Kammerheizung und das Strahlrohrventil an. 32 ADC Meßstellen stehen weiterhin zur

²Position Sensitive Detector Analyzer

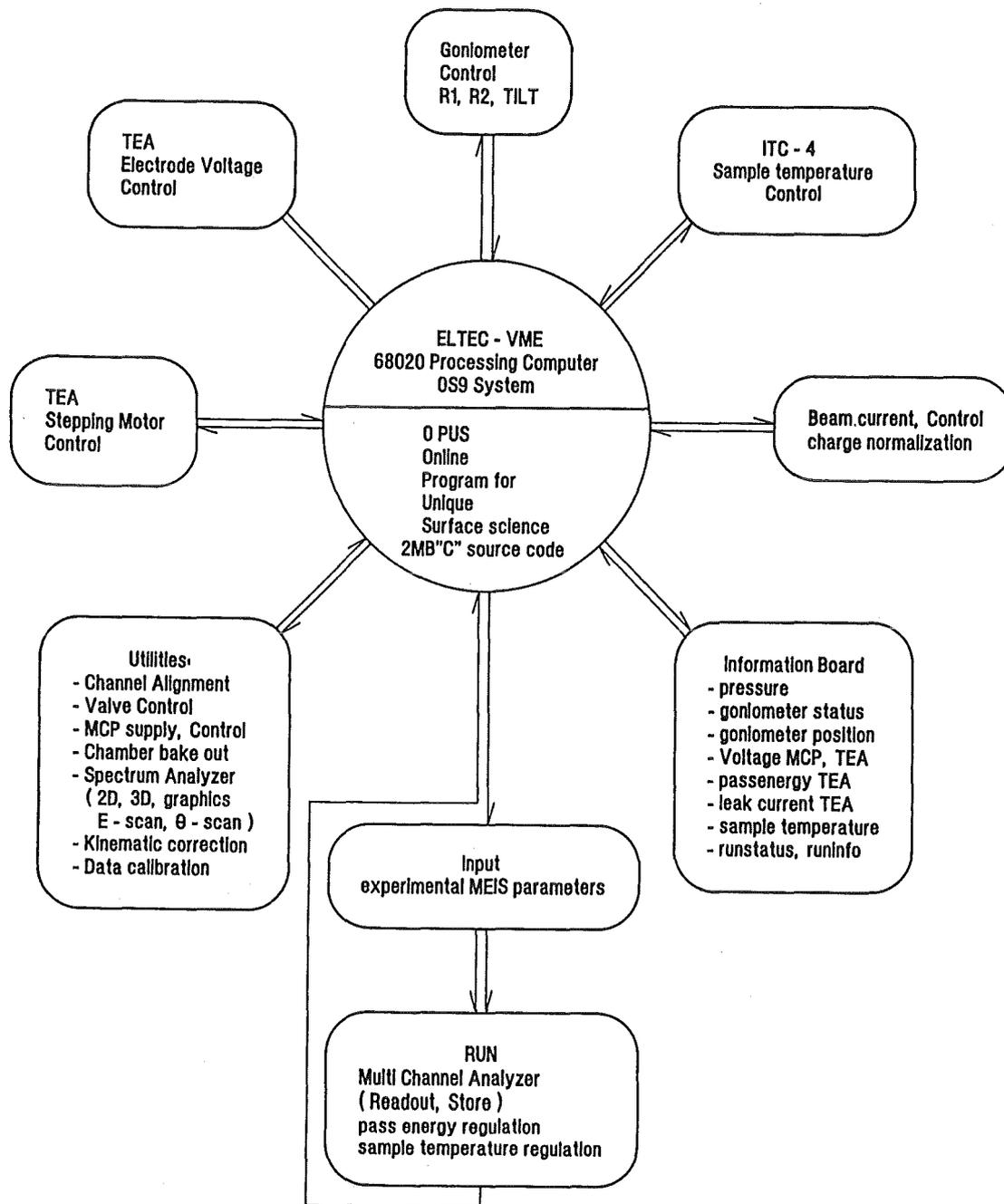
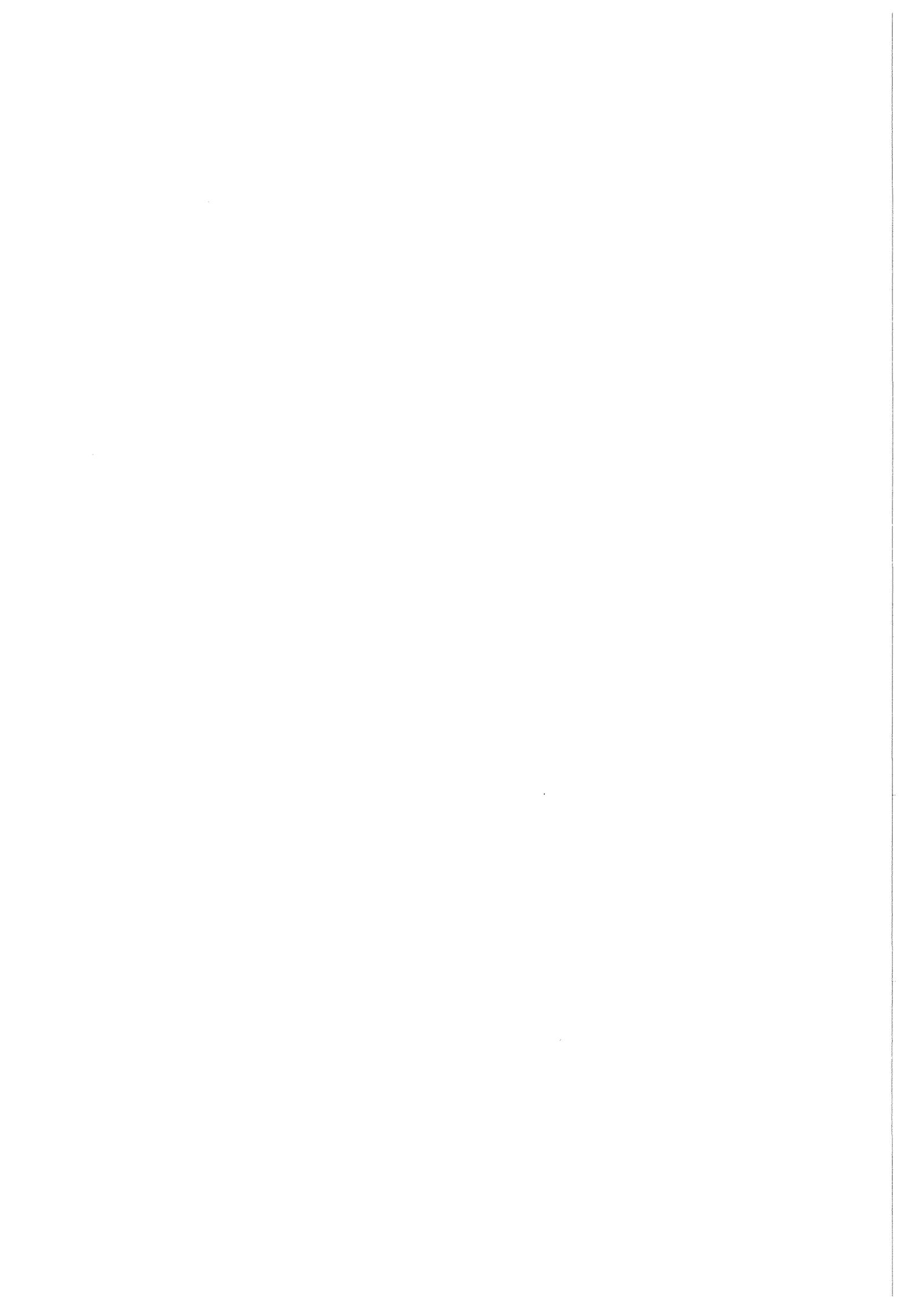


Abbildung 3.6: Architektur des Programmpaketes OPUS, das die verschiedenen Komponenten der MEIS Apparatur ansteuert, überwacht und die Meßdaten registriert.

Verfügung, um die verschiedenen Apparaturparameter, wie Vakuum, Ströme und Spannungen zu überwachen. Eine Zählerplatine mißt die einfliegenden Ionenladungen, und dient der Normierung der Meßdaten. Ein Einplatinenrechner dient zur Schrittmotorsteuerung des TEA Drehtisches. Die Temperatur der Probe wird mit einem externen PID Temperatur Controller geregelt. Die Ansteuerung dieses Controllers geschieht über eine RS232 Schnittstelle.

Der obige Prozessrechner gewährleistet das Zusammenspiel sämtlicher digitaler Kompo-

zenten während einer Messung. Den Ablauf des gesamten Meßprozesses, die Ansteuerung, Überwachung und den Schutz des empfindlichen Detektors steuert ein Programmpaket OPUS. Es besteht aus einem Programmcode mit etwa 2 MB Länge, ist in Sprache 'C' geschrieben und ermöglicht eine komfortable Steuerung sämtlicher experimentellen Abläufe. Einen Überblick über die Architektur des Programmes zeigt Abbildung 3.6, in der die verschiedenen Funktionsbereiche angedeutet sind. Diese Funktionen können in obigem OS9 Rechner alle gleichzeitig und im Echtzeitbetrieb erfolgen. Dies ist in Abbildung 3.6 mit einer zentralen Hierarchie angedeutet.



Kapitel 4

Theoretische Aspekte

Als Diskussionsgrundlage der untersuchten Ordnungs–Unordnungsübergänge an den Oberflächen (100), (110) und (111) müssen verschiedene theoretische Aspekte im Vorfeld der experimentellen Ergebnisse erwähnt werden. Sie werden benötigt, um die im nachfolgenden Kapitel 5 zusammengefassten Resultate dieser MEIS Studie in den Rahmen der theoretischen Modellvorstellungen einzugliedern. Daher wird in diesem Kapitel der theoretische Hintergrund kurz behandelt, der für ein vertieftes Verständnis eines Ordnungs–Unordnungsübergangs an Oberflächen, wie es der Premelting Effekt darstellt, erforderlich ist.

Bei diesem Phasenübergang, an dem sich eine quasiflüssige Oberflächenschicht ausbildet, wenn sich der Festkörper dem Schmelzpunkt T_M annähert, zerfällt die kristalline Ordnung an der Oberfläche mit einem exponentiellen Gesetz kontinuierlich gegen Null. Der Ordnungsparameter des Kristallverbandes dagegen ändert sich abrupt auf Null, wenn die Schmelztemperatur erreicht ist. Der Festkörperkristall, der sich als semi-infinites System beschreiben läßt und beim Schmelzen einen Phasenübergang erster Ordnung im Inneren vollzieht, zeigt an der Oberfläche kritische Fluktuationen¹ [57], die für einen Phasenübergang zweiter Ordnung typisch sind. Der Phasenübergang erster Ordnung ist gekennzeichnet durch einen Knick in der Gibbsfunktion $G(P, T)$ für $T = T_M$. Am Schmelzpunkt T_M ändert der Festkörper Entropie S , die Dichte ρ , die spezifische Wärme c_v sowie elektrische und thermische Leitfähigkeit σ_E und σ_T . Auch die Diffusions- und elastischen Eigenschaften ändern sich bei diesem Phasenübergang erster Ordnung.

Die wachsende quasiflüssige Schicht, die unterhalb von T_M gebildet wird, unterliegt dabei der Wechselwirkung mit den darunter liegenden geordneten Kristallregionen und zeigt ein für die Wechselwirkung charakteristisches Wachstumsgesetz. Ein Ansatz für diese Wechselwirkung soll im nachfolgenden skizziert werden.

¹Lipowsky-Theorem

Modell nach der Landau-Ginzburg-Theorie

Strukturelle Phasenübergänge lassen sich im Rahmen einer Landau-Ginzburg-Theorie beschreiben [54, 57, 58, 108].

Als ein Maß der Kristallinität wird ein Ordnungsparameter M eingeführt, der nur eine Funktion der Koordinate z senkrecht zur Oberfläche ist. Die Oberflächenebene liegt bei $z = 0$. Ein semiinfinites System wird beschrieben durch ein Landau-Funktional der freien Energie F

$$F[M] = f_1(M_s) + \int_0^{\infty} \left[f(M) + \frac{1}{2}J \left(\frac{dM}{dz} \right)^2 \right] dz. \quad (4.1)$$

Hier ist $f(M)$ die freie Energie pro Einheitsvolumen im Kristallinneren, J eine Konstante und $f_1(M_s)$ der Beitrag der Oberfläche zur freien Energie pro Einheitsfläche. M_s ist der Ordnungsparameter an der Oberfläche, also der Wert für $z = 0$. Der zweite Term des Integrals stellt den Verlust an freier Energie infolge des Gradienten des Ordnungsparameters dar.

Für die freien Energien im Inneren und an der Oberfläche werden folgende parabolische Ansätze verwendet:

1. Term im Kristallinneren $f(M)$:

$$f(M) = \frac{1}{2}\alpha M^2 + \Lambda \quad \text{für } M \leq M^* \quad (4.2)$$

$$f(M) = \frac{1}{2}\alpha (M_{cr} - M)^2 \quad \text{für } M \geq M^*, \quad (4.3)$$

wobei $\alpha > 0$ und M^* der Ordnungsparameter ist, an dem sich die Parabeln schneiden. M_{cr} ist der Ordnungsparameter im perfekt kristallinen System. Der Parameter Λ stellt die freie Energiedifferenz zwischen fest und flüssig dar. Es gilt für diesen Parameter

$$\Lambda = L_M \left(1 - \frac{T}{T_M} \right), \quad (4.4)$$

wobei L_M die latente spezifische Schmelzwärme ist, die pro schmelzendem Einheitsvolumen frei wird.

2. Oberflächenterm $f_1(M_s)$:

$$f_1(M_s) = \gamma_{lv} + \frac{1}{2}\alpha_1 M_s^2, \quad (4.5)$$

mit der Konstanten $\alpha_1 > 0$ und γ_{lv} der Grenzflächenenergie zwischen der quasiflüssigen Schicht (liquid) und der gasförmigen Phase (vapour).

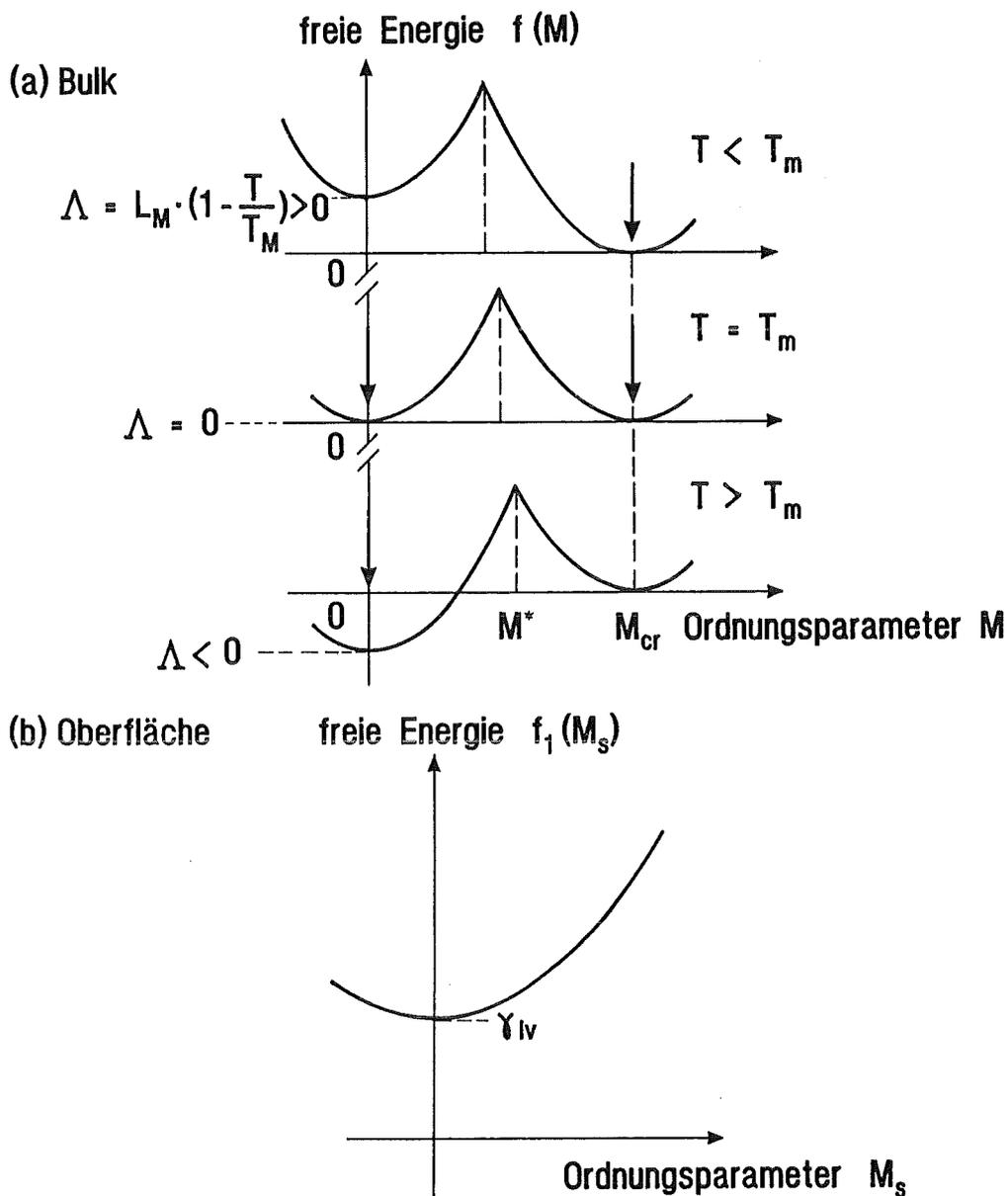


Abbildung 4.1: (a) Der Term $f(M)$ der freien Landau-Energie im Kristallinneren für einen Übergang erster Ordnung bei der Schmelztemperatur T_M . (b) Der Beitrag der Oberfläche $f_1(M_s)$ zur freien Energie

Diese parabolischen Ansätze für den Kristallverband und die Oberfläche geben das erwartete physikalische Verhalten für einen Phasenübergang erster Ordnung bei Überquerung des Schmelzpunktes wieder. Der Ansatz ist in Abbildung 4.1 graphisch dargestellt.

Das System versucht den Zustand geringster freier Energie anzunehmen. Deshalb ändert sich der Ordnungsparameter im Gleichgewichtszustand bei Überschreitung der Temperatur T_M abrupt vom Wert $M = M_{cr}$ auf den Wert $M = 0$. Am Schmelzpunkt direkt sind beide Zustände koexistent. Dieses Verhalten ist in Abbildung 4.1(a) mit Pfeilen angedeutet.

Der Gleichgewichtszustand und der Verlauf des Ordnungsparameters M als Funktion der vertikalen Koordinate z wird nach dem Variationsprinzip abgeleitet, bei dem eine Eulersche Differentialgleichung gelöst werden muß. Eine ausführliche Lösung kann Referenz

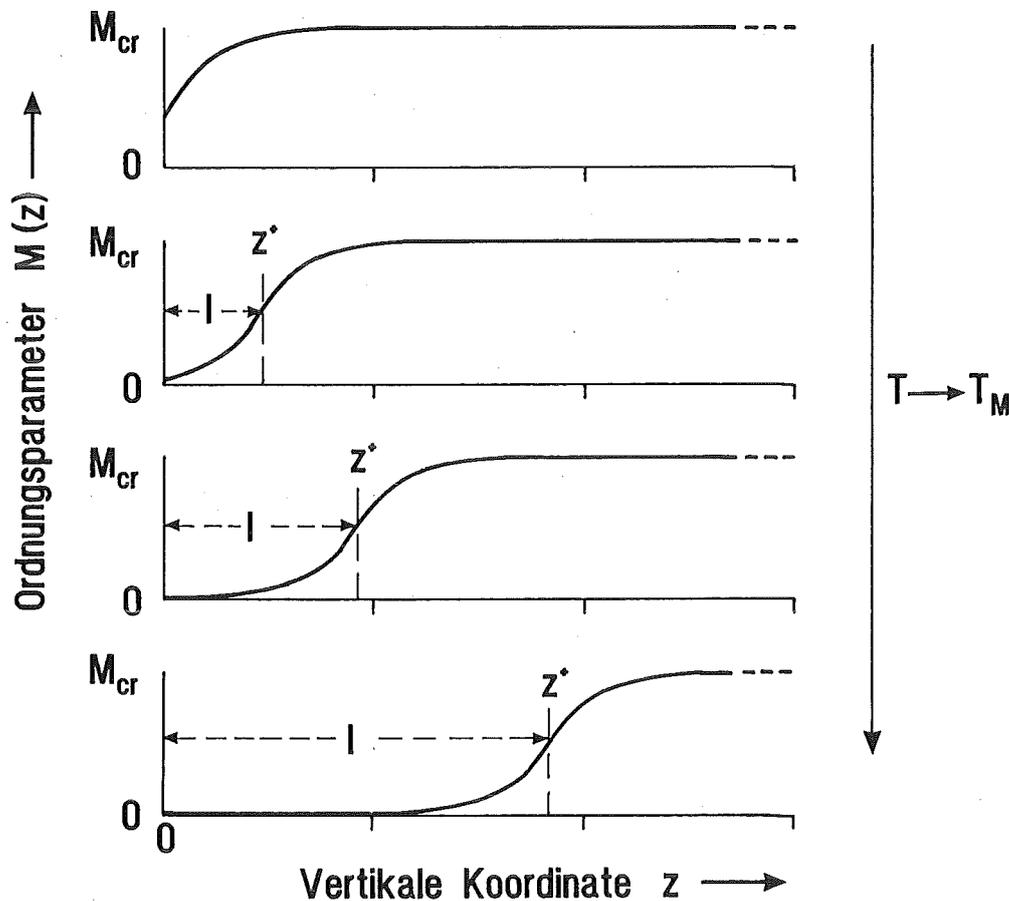


Abbildung 4.2: Profil des Ordnungsparameters $M(z)$ für einen Premelting Übergang der Oberfläche bei Annäherung an die Schmelztemperatur T_M . Die Koordinate z beginnt an der Oberfläche ($z = 0$) und steigt in Richtung Kristallverband an. Die Grenzfläche zwischen Festkörper und quasiflüssiger Oberflächenschicht liegt bei der Koordinate $z = z^*$, die als die Koordinate der halben Höhe zwischen kristalliner Ordnung $M = M_{cr}$ und $M = 0$ definiert ist. Die Variable l bezeichnet die Dicke der quasiflüssigen Schicht.

[108] entnommen werden.

Für ansteigende Temperaturen ergibt sich für die Funktion $M(z)$ das in Abbildung 4.2 dargestellte Profil bei Annäherung an den Schmelzpunkt. Es ist zu erkennen, daß eine ungeordnete Oberflächenschicht zunehmend anwächst. Die Dicke dieser quasiflüssigen Schicht, die mit der Koordinate z^* bezeichnet ist, wächst dabei logarithmisch für $T \rightarrow T_M$ oder $\Lambda \rightarrow 0$ an. An der Oberfläche fällt der Ordnungsparameter kontinuierlich auf Null.

Durch Einsetzen des erhaltenen Ordnungsprofil $M(z)$ für den Gleichgewichtszustand in das Landau-Funktional der freien Energie nach Gl.(4.1) wird die freie Energie minimiert.

Für die freie Energie F als Funktion der z -Koordinate z^* , welche die mittlere Position der Ordnungs-Unordnungsgrenzfläche darstellt, ergibt sich folgende Lösung

$$F(z^*) = \underbrace{(\gamma_{lv} + \gamma_{sl})}_I + \underbrace{L_M \left(1 - \frac{T}{T_M}\right)}_{II} z^* + \underbrace{(\gamma_{sv} - \gamma_{lv} - \gamma_{sl}) e^{-2z^*/\xi}}_{III}. \quad (4.6)$$

Die Größe ξ wird als Korrelationslänge in der ungeordneten Phase bezeichnet. Sie stellt physikalisch die Längeneinheit dar, nach der sich der Oberflächenordnungsparameter $M(z)$ um einen Faktor $1/e$ geändert hat. Die Werte γ mit den Indizes sv, lv und sl sind hier die Energien der Grenzflächen zwischen der fest-gasförmigen (solid-vapour), flüssig-gasförmigen (liquid-vapour) und fest-flüssigen (solid-liquid) Phase. Die Grenzflächenenergien γ_{lv} und γ_{sl} sind nur bei $T = T_M$ im Gleichgewicht (Term I) bzw. γ_{sv} nur für den Fall, daß keine ungeordnete Schicht vorhanden ist. Für den Temperaturbereich in der Nähe von T_M muß der bei tiefen Temperaturen bekannte Gleichgewichtswert für γ_{sv} extrapoliert werden. Die Grenzflächensituation ist zur Veranschaulichung in Abbildung 4.3 skizziert.

Term II stellt anschaulich die Korrektur der freien Energie um den Betrag dar, der zum Unterkühlen einer Flüssigkeit notwendig ist. Die Exponentialfunktion in Term III gibt den Zerfall der kristallinen Ordnung wieder. Der Faktor davor wird zusammengefaßt in

$$\Delta\gamma = (\gamma_{sv} - \gamma_{lv} - \gamma_{sl}). \quad (4.7)$$

Diese Energiebilanz $\Delta\gamma$ stellt den Wert dar, um den es für eine feste Oberfläche energetisch günstiger ist, eine quasiflüssige Oberflächenschicht zu bilden, als weiterhin kristallin

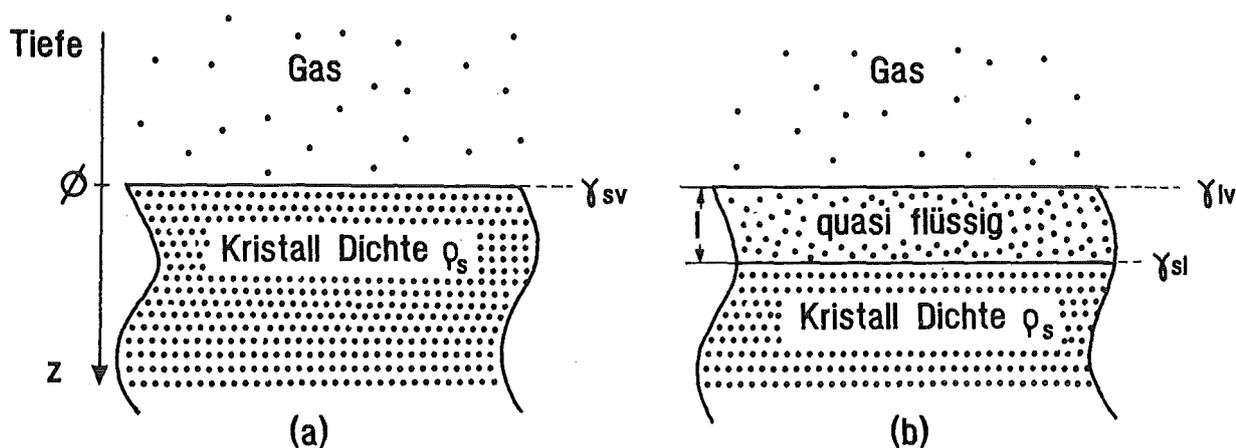


Abbildung 4.3: Grenzflächen an einer quasiflüssigen Oberfläche.

(a) Eine feste Oberfläche im Gleichgewicht mit der gasförmigen Phase bzw. ihrem Dampfdruck.

(b) Entstehende Grenzflächen an einer Oberfläche, die von einer quasiflüssigen Schicht überzogen ist. Die Grenzflächenenergien γ werden nach den jeweiligen Phasen indiziert, γ_{sv} für die fest-gasförmige, γ_{sl} für die fest-flüssige und γ_{lv} für die flüssig-gasförmige Grenzfläche.

zu verbleiben.

Der in Gl.(4.6) angegebene Zusammenhang der freien Energie mit der Koordinate z^* muß konsistent sein mit den beiden Grenzfällen für eine gegen unendlich strebende Dicke der Flüssigkeitsschicht, d.h. $z^* \rightarrow \infty$ für $T \rightarrow T_M$ ($\Lambda \rightarrow 0$), sowie für den Fall $z^* \rightarrow 0$ (Λ maximal), bei dem keine Quasiflüssigkeit vorhanden ist.

Beide Fälle werden richtig beschrieben, wie durch eine Grenzwertbetrachtung von Gl.(4.6) zu verifizieren ist,

$$F(z^* \rightarrow \infty) = \gamma_{lv} + \gamma_{sl} \quad , \text{ für eine unendlich dicke flüssige Schicht} \quad (4.8)$$

$$F(z^* \rightarrow 0) = \gamma_{sv} \quad , \text{ ohne quasiflüssige Schicht.} \quad (4.9)$$

Ersetzt man in Gl.(4.6) die Koordinate z^* durch eine Dicke l der quasiflüssigen Oberflächenschicht und sucht das Minimum der freien Energie $F(l)$, muß gelten

$$\frac{dF(l)}{dl} = 0. \quad (4.10)$$

Als Lösung erhält man einen logarithmischen Zusammenhang der Dicke l mit der Temperatur. Für diese Gleichgewichtslage $l(T)$ wird die freie Energie $F(l)$ in Gl.(4.6) minimiert. Für $l(T)$ gilt

$$l(T) = \frac{\xi}{2} \ln \left(\frac{2T_M \Delta\gamma}{L_M (T_M - T) \xi} \right). \quad (4.11)$$

In einem MEIS Experiment mißt man wie in Kapitel 2 beschrieben eine Anzahl Atome pro Flächeneinheit. Durch Multiplikation der Längeneinheiten in Gl.(4.11) mit der Dichte ρ_l in der quasiflüssigen Schicht läßt sich das logarithmische Wachstumsgesetz dann in einfacher Form darstellen als Anzahl der sichtbaren Monolagen $N(T)$

$$N(T) = N_0 \cdot \ln \frac{T_0}{T_M - T} \quad \left[\frac{\text{Atome}}{\text{cm}^2} \right]. \quad (4.12)$$

N_0 ist eine charakteristische materialspezifische Konstante der Größenordnung 10^{15} at/cm². T_0 hat die Dimension einer Temperatur, die den Premelting Effekt kennzeichnet. Ein Schmelzen der Oberfläche unterhalb des Kristallschmelzpunktes T_M ist energetisch möglich, wenn für $\Delta\gamma$ in Gl.(4.11) gilt

$$\gamma_{sv} - \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \equiv \Delta\gamma > 0. \quad (4.13)$$

Dies ist aus mathematischer Sicht sofort verständlich, da das Argument des Logarithmus positiv sein muß. Aus thermodynamischer Sicht bedeutet dies aber, daß der Vorgang energetisch attraktiv sein muß, wenn die feste Oberfläche mit einer quasiflüssigen Schicht

überzogen wird. Umgekehrt ist zu erwarten, daß der Effekt ausbleibt, wenn $\Delta\gamma < 0$ ist, und der Kristall dann erst direkt bei $T = T_M$ schmilzt.

Offene Oberflächen, dies bedeutet Oberflächen mit geringer atomarer Packungsdichte, haben höhere Grenzflächenenergien. Für niedrigindizierte *fcc* Kristalle gilt daher im allgemeinen die Ungleichung

$$\gamma_{sv}^{(110)} > \gamma_{sv}^{(100)} > \gamma_{sv}^{(111)}. \quad (4.14)$$

Aufgrund von Bedingung (4.13) ist daher ein Premelting Effekt für (110) Oberflächen häufig energetisch günstiger als für (100) bzw. (111) Oberflächen.

Die Herleitung der freien Energie nach Gl.(4.6) bezieht sich auf eine kurzreichweitige Wechselwirkung zwischen den Atomen in der quasiflüssigen Oberflächenschicht mit einer Reichweite von nur wenigen Å, die typischerweise durch einen exponentiell zerfallenden Ordnungsparameter beschrieben wird, der durch den Term III der Gleichung gegeben ist.

Zusätzliche langreichweitige Wechselwirkungen durch anziehende van der Waals Kräfte innerhalb der Quasiflüssigkeit erweitern das der Wechselwirkung zugrunde liegende Lennard-Jones Potential [97] um ein weiteres Paarpotential, das für große Abstände r zwischen den Atomen einen attraktiven Anteil der Form $-z(r/\lambda)^{-6}$ hat. z ist dabei die vertikale Tiefenkoordinate, die in den Kristall zeigt, λ eine Wechselwirkungslänge und r die Entfernung der Atome.

Die freie Energie erweitert sich damit um einen weiteren langreichweitigen Term IV und läßt sich folgendermaßen darstellen

$$F(l) = \gamma_{lv} + \gamma_{sl} + L_M \left(1 - \frac{T}{T_M}\right) \cdot l + \underbrace{\Delta\gamma e^{-2l/\xi}}_{III.} + \underbrace{\frac{H}{l^2}}_{IV.} \quad (4.15)$$

Die Größe H heißt Hamakerkonstante. Die Hamakerkonstante für diesen langreichweitigen Anteil der Wechselwirkung ist gegeben durch

$$H = \pi \rho_s (\rho_s - \rho_l) z \frac{\lambda^6}{12}, \quad (4.16)$$

mit ρ_s und ρ_l Teilchenzahldichte im Festkörper und in der Flüssigkeit. Wird l groß, dominiert in Gl.(4.15) der IV.Term gegenüber dem III.Term der kurzreichweitigen Wechselwirkung. Eine Minimierung der freien Energie $F(l)$ mit $dF(l)/dl = 0$ ergibt dann für die Dicke der ungeordneten Schicht statt eines logarithmischen Zusammenhanges laut Gl.(4.11) ein Potenzgesetz

$$l(T) = \left(\frac{L_M (T_M - T)}{2T_M H} \right)^{-1/3} \quad (4.17)$$

Es wird dabei angenommen, daß die Hamakerkonstante $H > 0$ ist, was gleichbedeutend mit einer größeren Dichte des Festkörpers im Vergleich zur Flüssigkeit ist ($\rho_s > \rho_l$).

Ein Vorzeichenwechsel der Hamakerkonstante könnte bedeuten, daß die Ausbildung eines Wachstumsgesetzes unterdrückt wird. Das Potential zwischen den Atomen würde dann von einem anziehenden zu einem abstoßenden Potential wechseln. Den Vorgang bezeichnet man als blockiertes oder unvollständiges Oberflächenschmelzen (Blocked Melting), bei dem sich plötzlich eine ungeordnete Schicht bilden kann, die aber kein weiteres Wachstumsgesetz bei Annäherung der Temperatur an T_M zeigt.

Der mit einem MEIS Experiment gemessene Verlauf der Dicke einer quasiflüssigen Schicht mit der Temperatur ist aufgrund dieser theoretischen Betrachtungen des Premelting Effektes nach einer Landau-Ginzburg ähnlichen Theorie ein direkter Hinweis auf die Reichweite der vorliegenden Wechselwirkung. Die Möglichkeiten, die sich aus dieser Theorie für das zu erwartende temperaturabhängige Wachstumsgesetz ergeben, sind in Abbildung 4.4 für die verschiedenen Oberflächenschmelzverhalten und Wechselwirkungen als Überblick skizziert. Das Schmelzverhalten der Oberflächen wird in drei Kategorien 'Premelting', blockiertes 'Premelting' und kein 'Premelting' eingeteilt.

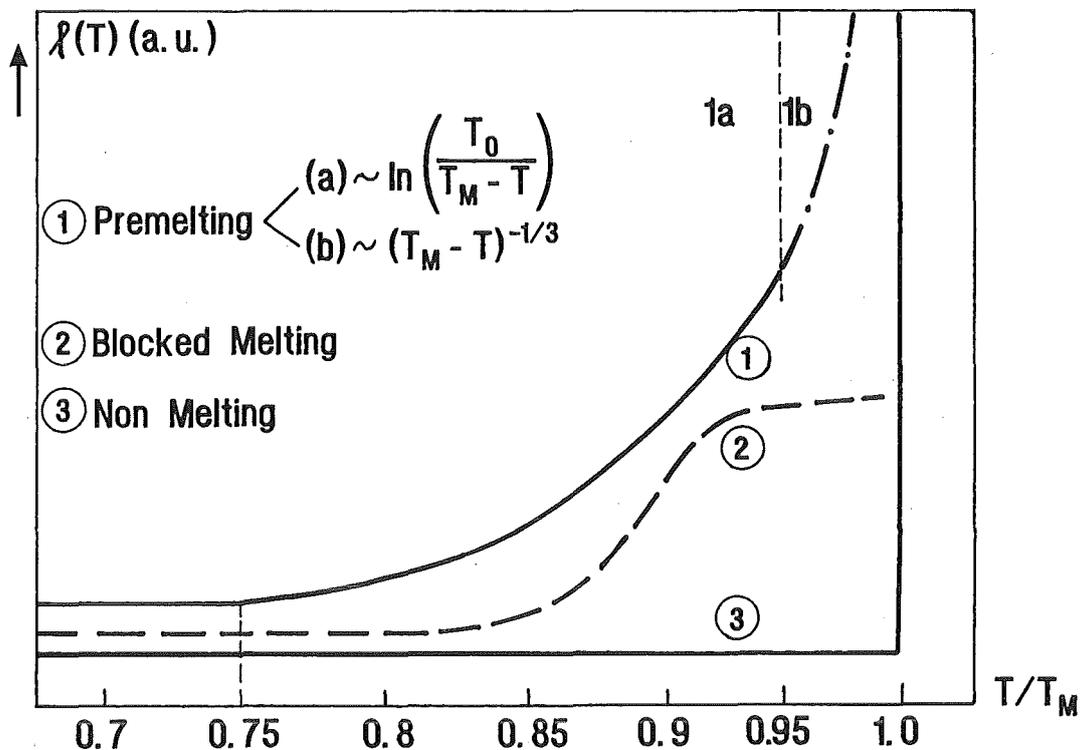


Abbildung 4.4: Wachstumsgesetze für eine quasiflüssige Oberflächenschicht (Premelting), Unterdrückung des Premelting (Blocked Melting) und Ausbleiben des Premelting Effektes (Non Melting).

Kapitel 5

Experimentelle Resultate

5.1 Strukturbestimmung an niedrigindizierten Au Oberflächen

Reine Metalle können eine Oberflächenstruktur aufweisen, die sich nicht aus der Fortsetzung der Atomstruktur des Kristallverbands ergibt. Sie bilden vielmehr eine Überstruktur, die im Vergleich zum Kristallinneren eine geringere Symetrie hat. Dabei nehmen unter den Edelmetallen die Oberflächen von Gold ($^{197}_{79}\text{Au}$) eine Sonderstellung ein. Das Edelmetall Au mit der Elektronenstruktur $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$ zeigt für alle seine niedrigindizierten Oberflächen bei Raumtemperatur eine Rekonstruktion. Au ist das einzige fcc Metall, das infolge kontrahierender Kräfte an der Oberfläche sogar eine Rekonstruktion der bereits dichtest gepackten (111) Struktur zeigt [49, 99]. Bei Raumtemperatur wurden die Rekonstruktionen der (100), (110) und (111) Oberflächen von Gold mit den verschiedenen Techniken der Oberflächenphysik LEED, He-Atom Streuung, Rastertunnelmikroskopie, RBS und mit anderen Methoden durch einige Experimente bereits untersucht. Genaue Messungen der lateralen Oberflächenstruktur und Tiefenprofile in einem großen Temperaturbereich, wie sie durch ein MEIS Experiment ermöglicht werden, liegen jedoch keine vor.

Grundsätzliche Fragestellungen ergeben sich im Hinblick auf Phasenübergänge an Au Oberflächen, wie sie beispielsweise das Verschwinden der rekonstruierten Überstruktur bei einer Dekonstruktionstemperatur T_{dec} darstellt. Aufgrund der Anharmonizität der Oberflächenpotentiale und theoretischer Strukturmodelle erwartet man auch eine oszillierende Multilagenrelaxation des Kristallgitters [53] in den obersten Atomlagen, deren Vorzeichen von Lage zu Lage wechselt, und deren Betrag mit zunehmender Kristalltiefe abnimmt. Der Verlauf der Gitterrelaxation der einzelnen Atomebenen mit der Temperatur ist für die niedrigindizierten Au Oberflächen unbekannt. Gitterrelaxationsmessungen sind bisher nur bei Raumtemperatur erfolgt [18, 49, 90].

Weitere Unklarheiten gibt es bezüglich Ordnungs-Unordnungsübergängen unterhalb des Schmelzpunktes, die generell nur für wenige Oberflächen dokumentiert sind. Bei diesen

Rauhigkeitsübergängen (Roughening) entstehen stufenähnliche Gebilde, die eine Höhe von wenigen Atomabständen haben.

Das größte Interesse an Au in dieser Studie gründet sich aber darauf, daß neben Gitteranomalien, wie Relaxation und Rekonstruktion, quasiflüssige Oberflächenschichten unterhalb des Schmelzpunktes von 1337 K zu erwarten sind. Der Rauhigkeitsübergang kann als Vorstufe des Premelting Effekts verstanden werden, der diesen einleitet [106]. Für Au(110) gibt es dabei sowohl theoretische [113] als auch experimentelle [21, 73, 87] Hinweise auf einen solchen Rauhigkeitsübergang.

Weiterhin existiert für Au(110) die Voraussage durch molekulardynamische Simulationen, daß ein Schmelzen (Premelting) der realen Oberfläche unterhalb von 1000 K einsetzt. Experimentelle Bestätigungen des Premelting Effekts, die das Anwachsen der ungeordneten quasiflüssigen Schicht an fcc Kristallen quantitativ erfassen, sind nur für die Metalloberflächen Pb(110) [31] und Al(110) [39] bekannt.

Im Rahmen der im vorausgehenden Kapitel beschriebenen Theorie zu Premelting, erwartet man, daß die Au(110) Oberfläche ebenfalls Premelting zeigt, da die freie Energiebilanz $\Delta\gamma$ hier positiv ist. Sie beträgt $33 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ [63, 80]. Damit ist es für diese Au Oberfläche aus thermodynamischer Sicht günstig, Premelting zu zeigen. Bei der Überprüfung des Premelting Effektes für Au(110) sollten gleichzeitig auch die temperaturabhängigen Strukturen der verwandten Oberflächen mit (100) und (111) Orientierung studiert werden.

Dies geschieht, um zu untersuchen, ob ein eventuell vorhandenes Premelting eine Abhängigkeit von der Oberflächenorientierung zeigt. Die Orientierungsabhängigkeit von Premelting [7] konnte für die fcc Kristalle Pb und Al überprüft werden [106]. Das Ergebnis war, daß Premelting zwar an der (110) Oberflächen stattfindet, an den (100) und (111) Oberflächen dagegen nicht. Es wurde das charakteristische Wachstumsgesetz der ungeordneten Oberflächenschicht beobachtet, die ab einer Temperatur von $\sim 70\% T_M$ logarithmisch und für Pb(110) sehr nahe am Schmelzpunkt auch gemäß einem Potenzgesetz mit Exponent (-0.315) anwächst. Dies zeigte den Wechsel von einer kurzreichweitigen zu einer langreichweitigen Wechselwirkung. Die Resultate an Pb und Al bestätigten, daß Premelting sehr gut innerhalb des theoretischen Rahmens nach der Landau Ginzburg ähnlichen Beschreibung verstanden werden kann.

Mit diesen grundsätzlichen Fragenstellungen als Hintergrund werden in diesem Kapitel die experimentellen Ergebnisse beschrieben, die zur Klärung der temperaturabhängigen Oberflächenstruktur der niedrigindizierten Au Oberflächen mit beitragen sollen. Die Beschreibung erfolgt in chronologischer Reihenfolge der Experimente, bei denen zuerst die (110) dann die (111) und schließlich die (100) Oberfläche mit MEIS untersucht wurde. Im letzten Teilkapitel wird ein Experiment an Al(110) beschrieben. Für Al(110) wurde gerade während der experimentellen Aufbauphase zu dieser Arbeit der Premelting Effekt nachgewiesen [39]. Die Messungen an Al(110) waren in etwa zeitgleich mit dem Datum der Veröffentlichung von *van der Gon et al.* [39]. Das beschriebene Experiment an Al(110) stellt damit eine Reproduktionsmessung an einem erst kürzlich bekannt gewordenen Premelting Kandidaten dar und stellt die Funktionstüchtigkeit der Apparatur und Kalibrationsmethode unter Beweis.

5.2 Ergebnisse für die Au(110) Oberfläche

5.2.1 Oberflächencharakterisierung

Die Au(110) Oberfläche zeigt bei einer kritischen Übergangstemperatur von $T_c=(650\pm 20)$ K einen 2D Ising Phasenübergang [10, 11, 82, 114]. Unterhalb dieser Temperatur liegt die Au(110) Oberfläche in einer rekonstruierten Phase vor. Diese Phase ist wegen ihrer typischen Symmetrie bekannt unter dem Namen 'missing row' Rekonstruktion. Jede zweite Atomkette längs der $\langle \bar{1}10 \rangle$ Richtung fehlt an der obersten Atomlage. Daher ist die Oberflächengitterkonstante in der $\langle 001 \rangle$ Richtung im Vergleich zur Gitterkonstante im Kristallinneren ($a_0=4.08\text{\AA}$) verdoppelt. Mit der bei der Beugungsmethode LEED (Low Energy Electron Diffraction) üblichen Terminologie wird diese Phase deshalb auch als (2×1) Rekonstruktion bezeichnet. Oberhalb von T_c liegt die unrekonstruierte Oberfläche mit (1×1) Phase vor. Näher untersucht wurden die Strukturparameter dieser Rekonstruktion bereits durch mehrere Experimente mit LEED [67, 68], Röntgendiffraktion [86] und Ionenstreuung [18, 19, 21, 65]. Diese 'missing row' Rekonstruktion, die auch auf den (110) Oberflächen von Platin *Pt* und Iridium *Ir* beobachtet wird, ist von großem Interesse in der Oberflächenphysik und nur unvollständig verstanden. Ein theoretischer Hintergrund hierfür wird durch Referenz [43] gegeben. Zur Veranschaulichung der Au(110) Oberflächenstruktur bei niedrigen Temperaturen zeigt Abbildung 5.1 eine dreidimensionale schematische Darstellung der rekonstruierten Oberfläche.

Für Temperaturen in der Nähe von T_c wird ein Rauigkeitsübergang ('*Roughening*') aus theoretischen Beschreibungen der Oberfläche vorhergesagt [50, 51, 55, 69, 112]. Aus Modellrechnungen wird ermittelt, daß dieser Rauigkeitsübergang bei einer Temperatur T_R etwa 100 K über T_c stattfindet [113]. Die Temperaturangabe für T_R ist jedoch mit

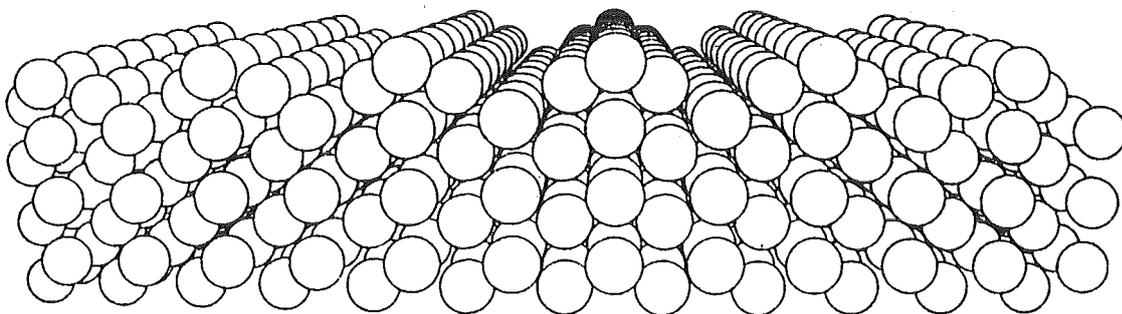


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der 'missing row' Rekonstruktion einer Au(110) Oberfläche. Jede zweite Atomkette entlang der $\langle \bar{1}10 \rangle$ Richtung fehlt. Damit verdoppelt sich die Gitterkonstante der Oberfläche in $\langle 001 \rangle$ Richtung auf 8.16\AA .

einem großen Fehler behaftet, so daß lediglich die Größenordnung $T_R \simeq T_c$ als gesichert gelten kann. Nur mit wenigen experimentellen Untersuchungen durch Röntgendiffraktion [85], Ionenstreuung [21, 73, 84] und LEED [87, 121] wurden bisher Stufendichten an der Au(110) Oberfläche gemessen. Es wurde gezeigt, daß der Rauigkeitsübergang an der Au(110) Oberfläche eine hohe Stufendichte mit einer Stufenhöhe von 2-3 Atomlagen erzeugt, die für Temperaturen $T \geq T_R + 50 \text{ K}$ wieder verschwindet [87].

Weiterhin ist bekannt, daß die Au(110) Oberfläche relaxiert ist. In einer molekulardynamischen Simulation [34] wurden verschiedene Rekonstruktionsmodelle der Au(110) Oberfläche berechnet. Die optimale Struktur mit geringster Oberflächenenergie von $107.4 \text{ meV}/\text{Å}^2$ wurde für eine relaxierte (2×1) Struktur erreicht, mit Relaxationswerten der ersten drei Lagen von $\Delta d_{12}/d = -27.5\%$, $\Delta d_{23}/d = -4.7\%$ und $\Delta d_{34}/d = -2.2\%$. Das simulierte Modell sagt auch eine lineare Verschiebung der beiden obersten Atomreihen längs ihrer Ausrichtung in $\langle \bar{1}10 \rangle$ für $T < 230 \text{ K}$ voraus. Die Beträge der Verschiebungen sind $\Delta x_1 = 0.27 \text{ Å}$ für die erste und $\Delta x_2 = 0.06 \text{ Å}$ für die zweite Atomlage. Copel und Gustafsson *et al* [18, 19] haben mit einem MEIS Experiment bei Raumtemperatur eine negative Relaxation der ersten Lage von $\Delta d_{12}/d = -18\%$ und eine positiv relaxierte zweite Lage von $\Delta d_{23}/d = +4\%$ gemessen, wobei d der Lagenabstand im Kristallinneren mit $d = 1.44 \text{ Å}$ ist. Die dritte Atomlage zeigt eine um $\pm 7\%$ von den Gitterplätzen verschobene Atomkette, wobei die Atome unterhalb des unbesetzten Gitterplatzes der ersten Lage nach oben relaxiert, ihre Nachbaratome dagegen nach unten relaxiert sind. Diese durch die alternierenden Atompositionen entstehende Anordnung in der dritten Atomlage wird 'Buckling' genannt.

Eine vor kurzem durchgeführte LEED Untersuchung [70] ergab ferner, daß das Gitter an der Au(110) Oberfläche einen anomalen thermischen Expansionskoeffizienten α_S aufweist. Zwischen 35 K und T_c beträgt $\alpha_S (22 \pm 1) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Bei Überquerung von T_c ändert sich der Expansionskoeffizient um einen Faktor 3. Der experimentelle Wert zwischen T_c und 800 K ist $(69 \pm 8) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Der thermische Expansionskoeffizient im Kristallinneren α_B ändert sich dagegen bei Überquerung von T_c nur von 14.3 nach $15.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [4].

Neben diesem experimentellen Hintergrund für die Au(110) Oberflächenstruktur sagen molekulardynamische (MD) Simulationen voraus [23], daß für Temperaturen oberhalb des $(2 \times 1) \rightarrow (1 \times 1)$ Phasenüberganges eine flüssigkeitsähnliche Oberflächenunordnung entstehen kann. Die Unordnung ist für Temperaturen größer als 1000 K zu erwarten. Für Au mit einer Schmelztemperatur T_M von 1336.7 K bedeutet dies einen erwarteten Ordnungs-Unordnungsübergang oberhalb einer Temperatur von $75\% T_M$. Die Simulationen ergeben ein logarithmisches Wachstumsgesetz, wie es für ein System, das unter dem Einfluß von kurzreichweitigen Kräften steht, erwartet wird.

Den Hintergrund für das MEIS Experiment stellt Tabelle 5.1 als Übersicht dar, welche die Eigenschaften der Au(110) Oberfläche in bekannte und erwartete Eigenschaften untergliedert:

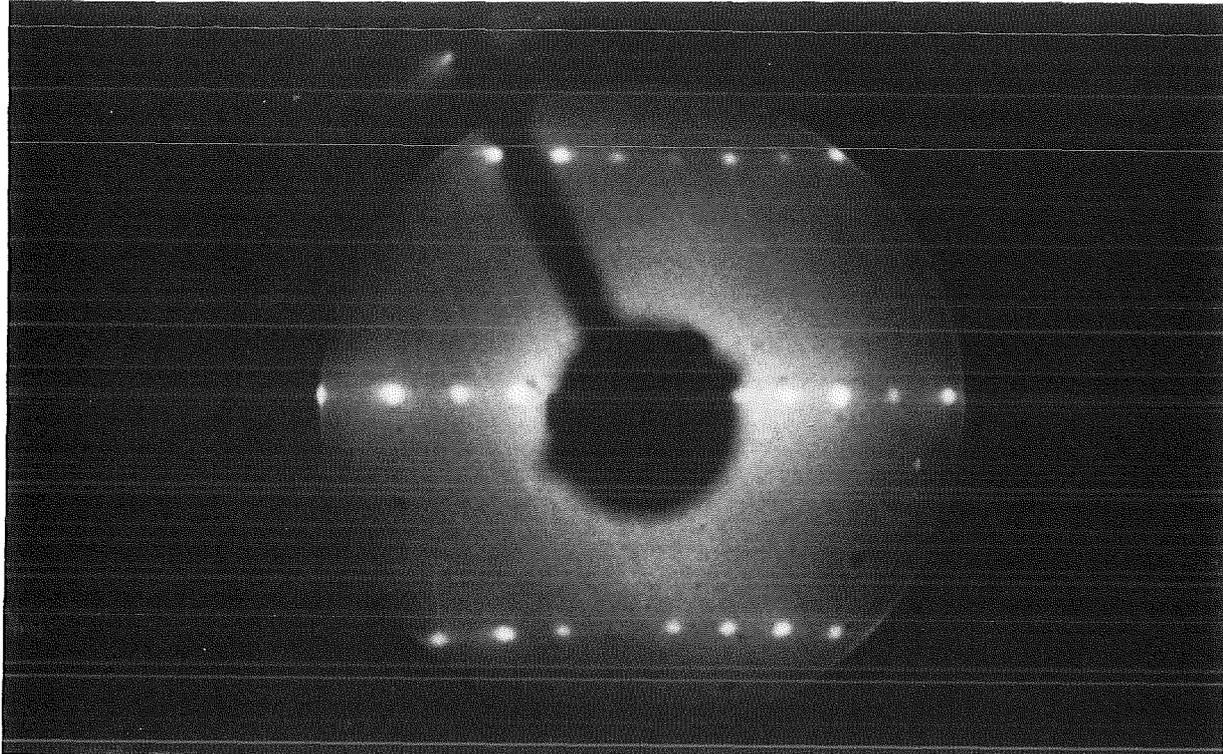
Das Ziel dieses MEIS Experimentes an der Au(110) Oberfläche ist, zu untersuchen, ob ein Rauigkeitsübergang mit einem anschließenden Premelting der Oberfläche stattfindet.

<u>Bekannte Eigenschaften:</u>		
• (2×1) 'missing row' Rekonstruktion	Moritz <i>et al</i> 1985	[67, 68]
• Dekonstruktionsübergang (2×1)→(1×1) bei $T_c \sim 650K$	Campuzano <i>et al</i> 1985 McRae <i>et al</i> 1987	[10] [82]
• Relaxation 1.Lage -18% Relaxation 2.Lage +4% 'Buckling' 14%	Copel <i>et al</i> 1986	[18, 19]
<u>Erwartete Eigenschaften:</u>		
• 'Roughening' Übergang bei $T_R \simeq T_c$ oder $T_R > T_c$ (?)	Robinson 1983 Villain <i>et al</i> 1988 Levi <i>et al</i> 1989 van de Riet <i>et al</i> 1990 Sprösser <i>et al</i> 1991 Romahn <i>et al</i> 1991	[86] [113] [55] [84] [92] [87]
• 'Premelting' für $T > 1000K$ (MD Simulation)	Ercolessi <i>et al</i> 1991	[23]

Tabelle 5.1: Bekannte und erwartete Eigenschaften der Au(110) Oberfläche

5.2.2 Probenpräparation, LEED

Vor dem eigentlichen MEIS Experiment muß die Probe, ein kommerzieller Au(110) Kristall mit $\varnothing 10$ mm und 3 mm Dicke, präpariert werden. Die Oberfläche ist mit einer Genauigkeit von 15' parallel zu den (110) Ebenen orientiert. Ein Platindraht ($\varnothing 0.5$ mm), der in eine Nut am Kristallrand paßt, hält die Probe auf dem Mo-Probenträger fest. Der Kristall wird durch Sputtern mit 0.5-2 keV Ar^+ Ionen gereinigt, die für 20-30 min mit einem Emissionsstrom von 30 mA bei 450 K Probertemperatur unter einem Einfallswinkel von 45 Grad auf die Oberfläche treffen. Anschließend wird die Oberfläche bei 750 K für mehrere Stunden (2-10) wieder ausgeheilt ('annealing'). Um einen homogene Reinigung der Oberfläche zu erreichen, wurde die Probe während des Sputterns gedreht. Ein Au(110) Kristall, der mit derselben Präparationsmethode in einer anderen UHV Kammer mit Auger Elektronen Spektrometrie AES überprüft wurde, zeigte keine Kontaminationen mit einer Nachweisgrenze von 1% einer Monolage. Um Verunreinigungen direkt in der Streukammer zu überprüfen, wurde vor jedem Experiment eine MEIS Überprüfung durchgeführt. Es wurden keine Verunreinigungen wie C oder O festgestellt mit einer Nachweisgrenze von 8% einer Monolage. Die Probe war 'rein' gemäß den ISS



$\langle 1\bar{1}0 \rangle \uparrow \longrightarrow \langle 001 \rangle$

Abbildung 5.2: LEED Beugungsbild der Au(110) Oberfläche bei Raumtemperatur. Die Elektronenenergie beträgt 55 eV. Die Kristallrichtung $\langle 100 \rangle$ liegt horizontal und die $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ Richtung vertikal zu den Beugungsreflexen.

Richtlinien. Um die vollständige (2×1) Rekonstruktion zu erreichen, mußte der Kristall nach der obigen Prozedur nochmals für 2 min mit 0.5 keV Ar^+ -Ionen gesputtert und anschließend bei 520 K getempert werden. Die Oberflächenstruktur wurde dann mit LEED überprüft und zeigte scharfe Reflexe, angeordnet in einem Beugungsbild, wie es für die (2×1) Rekonstruktion typisch ist. Abbildung 5.2 zeigt ein solches Beugungsbild bei einer Elektronenenergie von 55 eV.

Um die LEED Reflexe quantitativ auszuwerten, können die Beugungsbilder auch mit einer Videokamera digitalisiert werden. Einen Schnitt durch die digitalisierte Datenmenge der $(0,i)$ Reflexe, mit $-2 < i < 2$ ist in Abbildung 5.3 dargestellt.

5.2.3 MEIS Streugeometrie

Als Projektil wurden wahlweise entweder Protonen oder Heliumionen mit einer Energie von 300 keV verwendet. Die MEIS Daten der verschiedenen Ionensorten können verglichen werden, indem beispielsweise die Heliumdaten um die Differenz 'sichtbarer' Monolagen zwischen einer Monte Carlo Simulation für He^+ und H^+ korrigiert werden. Der Strahl wird durch einen van de Graaf Beschleuniger erzeugt. Die Energiestabilität des Beschleunigers ist besser als 100 eV und der auf die Probe fallende Ionenstrom beträgt

100-400 nA. Die Ionendosis hat einen Wert von etwa $2.5 \times 10^{12} \text{ H}^+/\text{s mm}^2$, was ausreichend klein ist, um auch nach längeren Meßzeiten keine Strukturschädigung zu erzeugen.

Es wurde eine in Kapitel 2 beschriebene 'double alignment' Geometrie gewählt, bei der der Ionenstrahl längs einer niedrigindizierten Shadowing Richtung einfällt, und der Detektor längs einer Blocking Richtung positioniert wird. Während der Experimente zeigte sich, daß eine Geometrie, bei der die Streuebene schräg zu den fehlenden Atomreihen der obersten Lage liegt, besonders günstig für Relaxationsmessungen ist, da der Kristall dann für die Ionen transparenter erscheint.

Die verwendeten Streugeometrien in den MEIS Experimenten an dieser Oberfläche sind in Tabelle 5.2 aufgelistet.

Um den Kristall, der zunächst noch völlig unorientiert auf dem Probenhalter sitzt, auszurichten wird der Drehtisch des TEA so verfahren, daß die Mittelachse des TEA parallel zum Rückstreuwinkel Θ_{block} der erwarteten Blockingrichtung ist. Die Drehtischeinstellung wurde zuvor gegen die Strahlrichtung auf 0.1 Grad genau geeicht. Anschließend werden mehrere Orientierungsexperimente durchgeführt, bei denen die Probe in einer der möglichen Drehrichtungen des Goniometers um gleiche Winkelschritte gedreht wird.

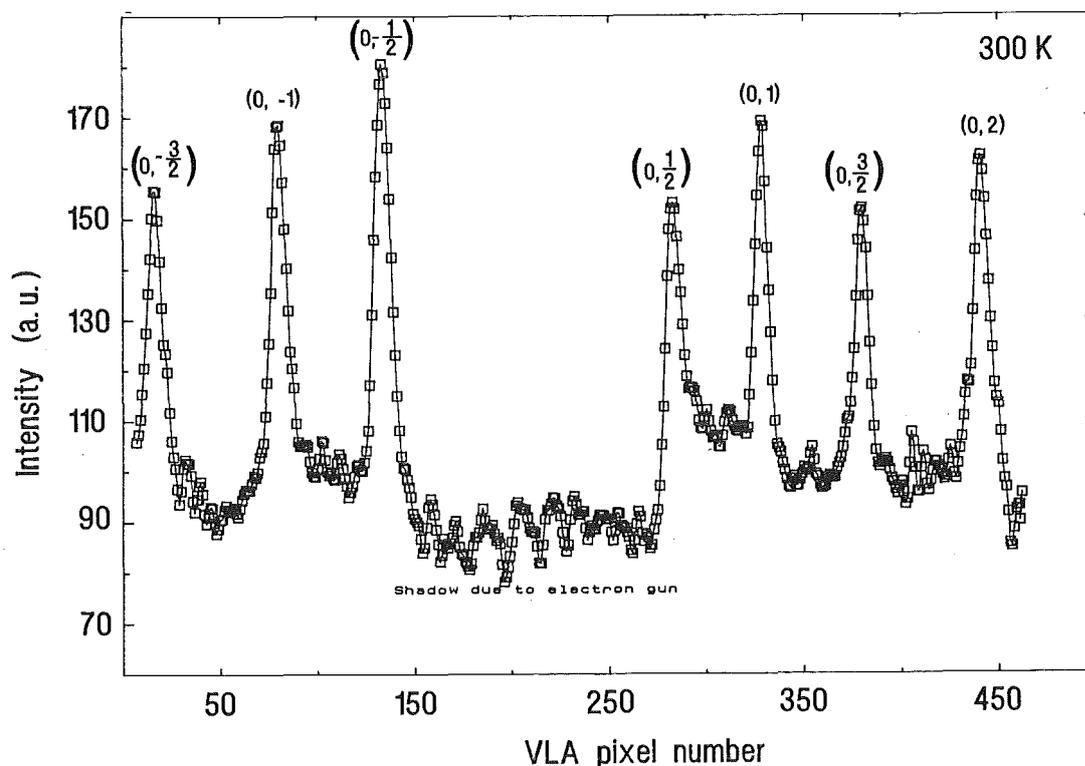


Abbildung 5.3: Digitalisierte Video LEED Daten der Au(110)(2×1) Oberfläche bei 300 K und 55 eV Elektronenenergie. Entlang $\langle 100 \rangle$ (s. Abb. 5.2) sind von links nach rechts die Reflexe von $(0, -3/2)$ bis $(0, 2)$ aufgetragen. Sie haben in etwa dieselbe Intensität und Halbwertsbreite. Zusätzliche Reflexe als für (2×1) erwartet, sind nicht zu erkennen. Dies ist Hinweis auf eine vollständig ausgebildete 'missing row' Rekonstruktion.

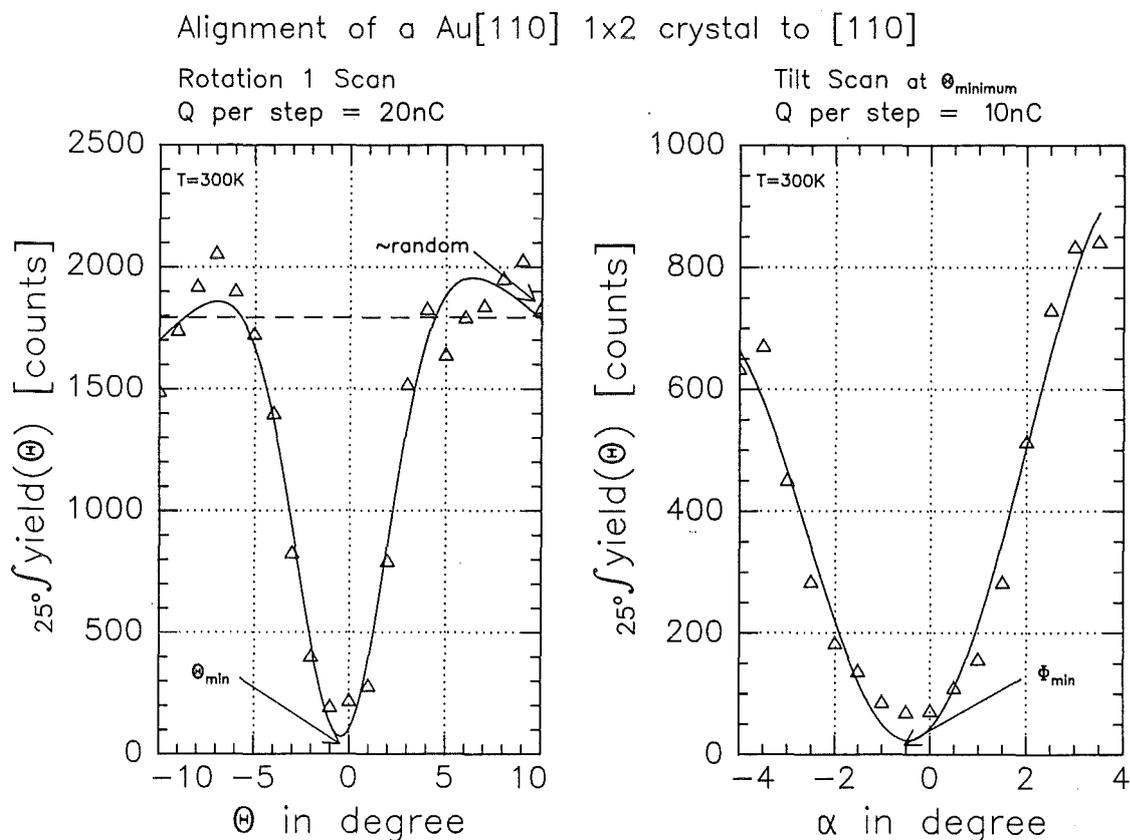


Abbildung 5.4: Positionierung des Au(110) Kristalls in eine Channeling Richtung. Der TEA Detektor befindet sich in einer 'double alignment' Blocking Richtung. Mit dem Goniometer werden die Minima der integralen Zählrate für jeder der drei Drehrichtungen Θ , Φ , α gesucht.

Dabei wird die integrale Zählrate rückgestreuter Ionen im TEA Streuwinkelbereich von $[\Theta_{\text{block}} \pm 15^\circ]$ als Funktion des Goniometerwinkels aufgezeichnet. Fällt der Ionenstrahl in eine Channeling Richtung, nimmt die rückgestreute Intensität rapide ab. Die Probe wird dann auf das Minimum der ausgerichteten Winkelrichtung positioniert. Daraufhin wird in der nächsten Drehrichtung des Goniometers minimiert, bis schließlich alle drei Rotationen (Θ , Φ , α) auf den Kanal in Shadowing Richtung eingestellt sind. Die Intensitätsminima werden mit der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt. Es ergibt sich nach mehreren Ausrichtungsexperimenten eine Genauigkeit von 0.05 Grad längs der

	Shadowing Richtung:	Blocking Richtung:	Streuwinkel Θ_{block} [Grad]:	α_{bulk} [Grad]:
1.	$[\bar{1}01]$	$[011]$	60.	30.
2.	$[110]$	$[100]$	135.	45.

Tabelle 5.2: Streugeometrien für die Au(110)(2x1) Oberfläche

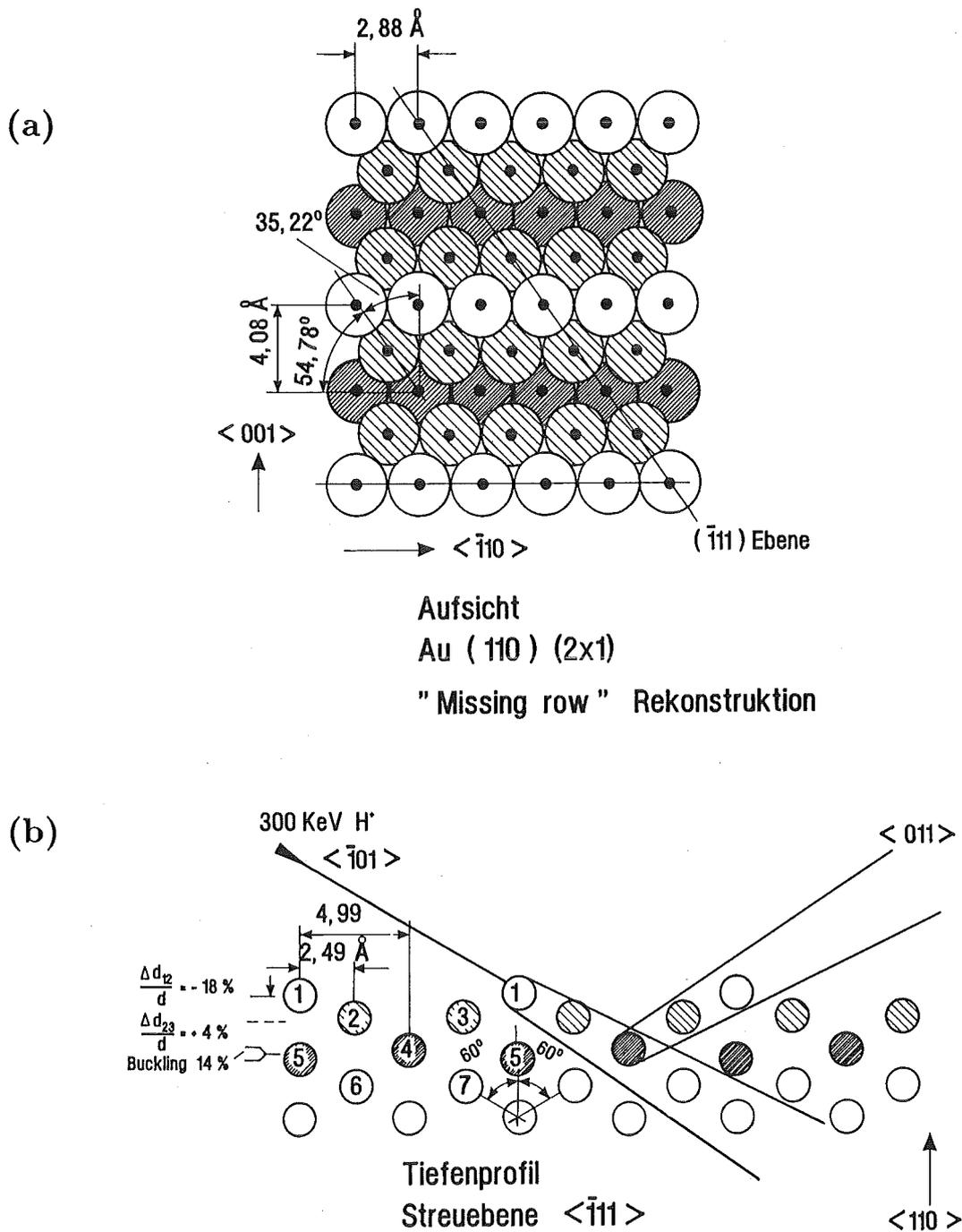


Abbildung 5.5: (a) Laterale Au(110)(2x1) Oberflächenstruktur mit Streuebene ($\bar{1}11$) schräg zu den fehlenden Reihen in $\langle \bar{1}10 \rangle$ Richtung. (b) Schnitt in der Streuebene durch die relaxierte Oberfläche. Protonen mit 300 keV Energie fallen in Shadowing Richtung $\langle \bar{1}01 \rangle$ ein und werden in $\langle 011 \rangle$ Richtung geblockt.

angestrebten Kristallrichtung. Im Positionsdetektor ist dann ein deutliches Blocking Minimum der rückgestreuten Zählrate meßbar. Einen typischen Verlauf der integralen Zählrate während des Ausrichtens zeigt Abbildung 5.4.

Einen lateralen Überblick über die Au(110)(2x1) Oberflächenstruktur, in der die Streuebene von Geometrie 1 aus Tabelle 5.2 schräg eingezeichnet ist, zeigt Abbildung 5.5(a). Die

Streuebene der Geometrie 2 schneidet die Oberfläche parallel zu den fehlenden $\langle \bar{1}10 \rangle$ Atomketten. Ein Tiefenprofil in der Streuebene $(\bar{1}11)$ der Geometrie 1 ist in Teil (b) mit den Relaxationswerten und 'Buckling' nach [18, 19] dargestellt.

5.2.4 Roughening

Hinweise auf einen Rauigkeitsübergang der Au(110) Oberfläche wurden in Anomalien der MEIS Daten bei 680 K gefunden. Die temperaturabhängigen Experimente wurden unter verschiedenen Aspekten, die eine Indikation eines Rauigkeitsübergang geben können, ausgewertet.

Die Summe der Intensitäten unter dem Oberflächenpeak ist proportional zur Anzahl sichtbarer Monolagen. Wird eine Integration über den Energiebereich des Peaks für alle erfassten Streuwinkel ausgeführt, und das Integrationsergebnis auf ein 'Randomspektrum' (siehe Anhang A.3) kalibriert, so ergibt sich die Blockingkurve, die durch die Struktur der Oberflächenatome erzeugt wird. Eine typische Blockingkurve längs der $\langle 011 \rangle$ Richtung zeigt Abbildung 5.6.

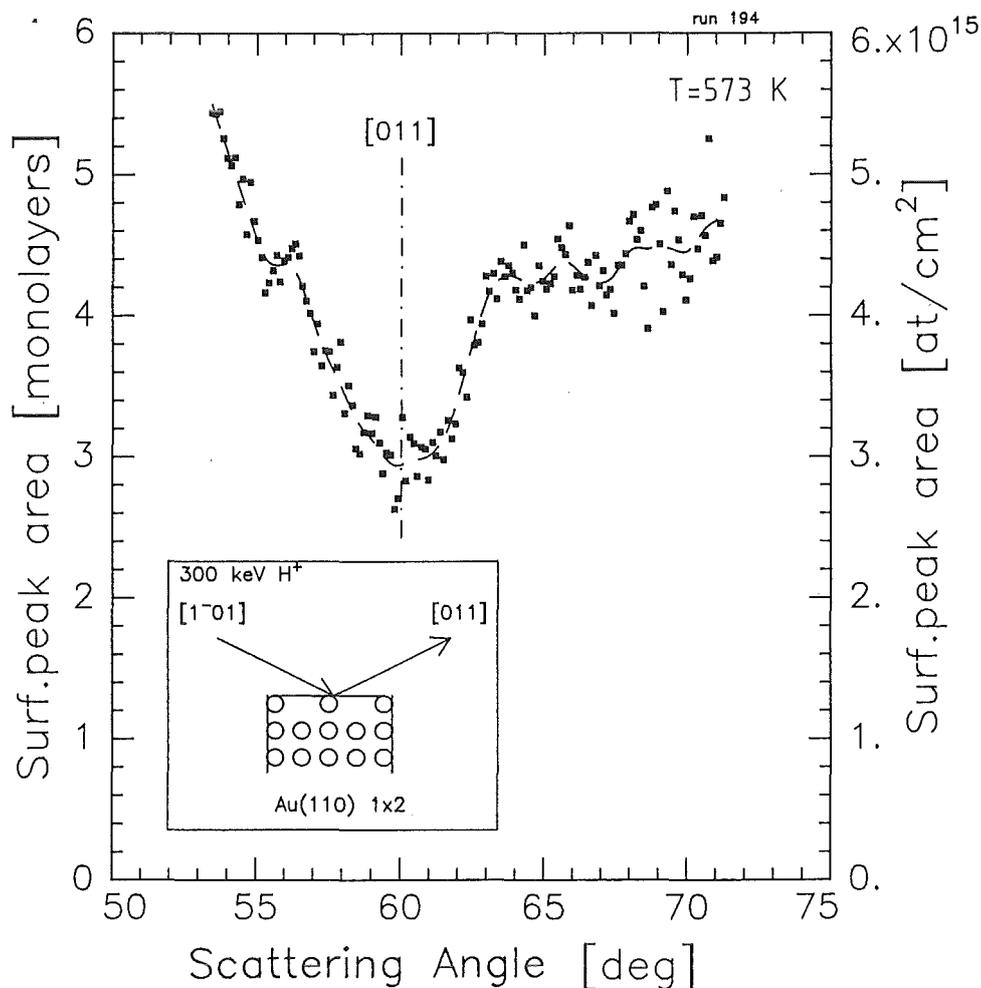


Abbildung 5.6: Typischer Blockingdip der durch die Oberflächenatome der Au(110) Oberfläche längs $\langle 011 \rangle$ erzeugt wird. Als Projektil wurden 300 keV Protonen verwendet. Jeder Punkt des Spektrums entspricht der integrierten Zählrate unter dem Oberflächenpeak.

Um eine temperaturabhängige Aussage über die Oberflächenstruktur und das Schwingungsverhalten der Atome machen zu können, werden zwei verschiedene Charakteristika der Blockingverteilung näher untersucht. Eine Größe stellt der Mittelwert 'sichtbarer' Monolagen in einem Winkelbereich von $[\pm 2^\circ]$ um das Blocking Minimum herum dar. Das zweite Charakteristikum ist die Halbwertsbreite der Verteilung.

Beide Meßgrößen sind kennzeichnend für das Schwingungsverhalten und die Position der Oberflächenatome. Mit zunehmender Temperatur steigt die mittlere Schwingungsamplitude der Atome an, wie es durch Gleichung 2.12 in Kapitel 2 gegeben ist. Es ist daher zu erwarten, daß mit steigender Temperatur immer mehr Atome tieferer Lagen sichtbar werden. Dies ist darin begründet, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome außerhalb des Schattenkonus ansteigt. Atome, die bei tieferen Temperaturen perfekt abgeschattet waren, leisten bei höheren Temperaturen auch einen Beitrag zur Rückstreuung, was sich in einer vertikalen Verschiebung der Blockingkurve aus Abbildung 5.6 bemerkbar macht.

Eine Simulation des Experimentes mit einem Computer ergibt einen Anstieg sichtbarer Monolagen. In Abbildung 5.7 ist dieser temperaturabhängige Anstieg der Trefferwahrscheinlichkeit einzelner Atomlagen für zwei verschiedene Relaxationswerte der ersten Lage von -13.4% und -20% simuliert.

Außerdem zeigen die Simulationsrechnungen, daß die Halbwertsbreite der Blockingverteilung mit ansteigender Temperatur kontinuierlich abnimmt. Aufgrund des Anstiegs der mittleren Schwingungsamplitude der Oberflächenatome nimmt die Wahrscheinlichkeit für einen Streuvorgang der rückgestreuten Ionen in Blockingrichtung zu. Die zusätzlichen Streuprozesse überlagern sich und verursachen eine Verschmälerung der Verteilung in Richtung des Blockingminimums Θ_{block} für ansteigende Temperaturen. Durch Auftragung der Halbwertsbreite als Funktion der Temperatur können Anomalien des Schwingungsverhaltens der Oberflächenatome an einer Abweichung von der erwarteten, monoton fallenden Funktion erkannt werden. Eine Anomalie wäre ein indirekter Hinweis auf einen Roughening Übergang. Jedoch muß ausgeschlossen sein, daß nicht etwa starke Relaxationsänderungen zu einem ähnlichen Verhalten führen. Mit Monte Carlo Simulationsrechnungen können solche Aspekte untersucht werden.

Die beschriebene typische Temperaturabhängigkeit der Blockingkurven ist in Abbildung 5.8 zu sehen. Die durchgezogene Linie stellt die beste Anpassungskurve an die Datenmenge dar.

Eine weitere Möglichkeit nach Anomalien zu suchen, ist durch Analyse der Breite des Oberflächenpeaks nach Entfaltung der Detektorenergieauflösung gegeben. Die Halbwertsbreite dieses Peaks im Energiespektrum, läßt sich durch Kenntnis des Energieverlustfaktors $[S]$ direkt in eine Distanz in Å oder in eine Anzahl Atomlagen umrechnen. Eine Atomlage entspricht dabei 1.44Å und ist nicht zu verwechseln mit dem Begriff Monolagen, der ein Maß für die Flächendichte sichtbarer Atome aus der Peakintegration ist. Der Energieverlustfaktor $[S]$ läßt sich aus einem Polynomfit nach [120] in Abhängigkeit von Rückstreuwinkel, Teilchenenergie und Material berechnen. Für 300 keV Protonen, die in Streugeometrie 1 auf einen Au Oberfläche ($5.9012 \times 10^{22} \text{at/cm}^3$) treffen,

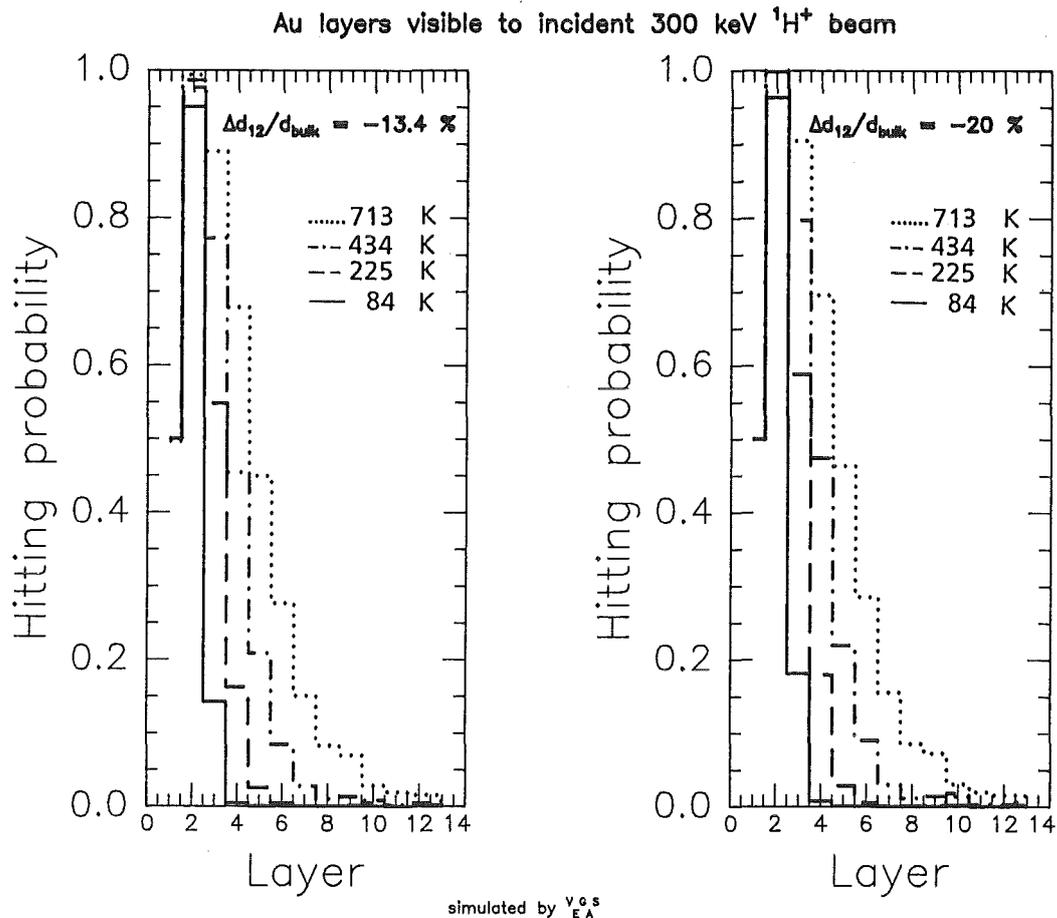


Abbildung 5.7: Trefferwahrscheinlichkeit einzelner Atomlagen bei 84 K, 225 K, 434 K und 713 K bei 300 keV Protonenenergie, die ein Maß für den temperaturabhängigen Beitrag der Atomlagen zur Rückstreuung ist. Die Trefferwahrscheinlichkeit der ersten Lage ist wegen der (2×1) Rekonstruktion auf 0.5 normiert.

ergibt sich ein Energieverlustfaktor $[S]$ von $74.74 \text{ eV}/\text{\AA}$, für 300 keV He^+ Ionen dagegen $235.09 \text{ eV}/\text{\AA}$. Bei der Untersuchung der Au(110) Oberfläche auf Phasenübergänge sind alle drei Methoden angewandt worden. Analysiert wurden als Funktion der Temperatur

- die Halbwertsbreite des Oberflächenpeaks
- die Fläche unter dem Oberflächenpeak \Rightarrow die Anzahl sichtbarer Monolagen
- die Halbwertsbreite der Blockingverteilung

Die Untersuchungen führten zu folgenden Ergebnissen:

Die Fläche und Breite des Oberflächenpeaks wachsen für größer werdende Temperaturen an. Einen typischen Anstieg zeigt Abbildung 5.9.

Bei der Auswertung der Zählraten unter dem Peak muß der Untergrund subtrahiert werden. Korrigiert wird um die Zählrate, die in dem in Abbildung 5.9 gestrichelt eingezeichneten Dreieck enthalten ist. Das Dreieck wird beschrieben durch zwei Werte auf der Energieachse (mittlere Energie des Peaks und Energie hinter dem Peak) sowie

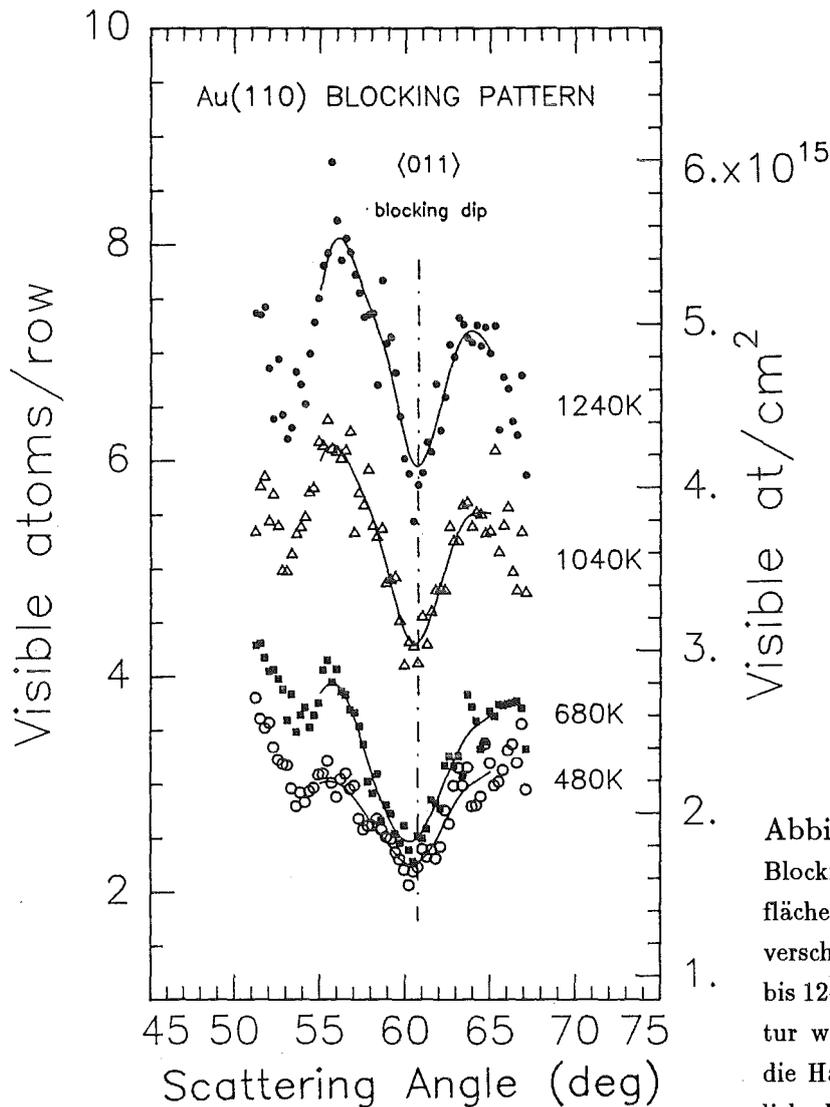


Abbildung 5.8:
Blockingkurven einer Au(110) Oberfläche entlang der $\langle 011 \rangle$ Richtung für verschiedene Temperaturen von 480 K bis 1240 K. Mit zunehmender Temperatur werden mehr Monolagen sichtbar; die Halbwertsbreite nimmt kontinuierlich ab.

der Zählrate χ_{min} hinter dem Peak. Die Wartezeit zwischen den einzelnen temperaturabhängigen Messungen war 15 Minuten. Dieser Wert stellt einen Kompromiß zwischen der Zeit zur Erreichung eines thermischen Gleichgewichts der Au Oberflächenstruktur und einer sinnvollen Meßdauer dar. Nach Entfaltung der Gaußkurvenförmigen Detektorenergieauflösung mit einer Halbwertsbreite von $0.4\%E_0$ ergibt sich der in Abbildung 5.10 dargestellte Verlauf der zur Rückstreuung beitragenden Anzahl von (110) Lagen mit der Temperatur T .

Das Diagramm zeigt eine Anomalie bei $T_R = 680 \text{ K}$. Bei dieser Temperatur steigt die Anzahl der zum Peak beitragenden (110) Lagen sprunghaft um etwa 2 Atomlagen und fällt für Temperaturen größer als 750 K wieder ab. Der Verlauf vor der Anomalie ist linear mit einem schwach angedeuteten Plateau (Meßpunkte \circ, \bullet) für Temperaturen um die Dekonstruktionstemperatur $T_c = 650 \text{ K}$. Der Verlauf für $T > 750 \text{ K}$ ist ebenfalls linear. Die mittlere Steigung der Gerade ist aber etwas größer.

Bis zur Dekonstruktion steigt die Breite des Oberflächenpeaks aufgrund der Zunahme der mittleren atomaren Schwingungsamplitude linear an. Die Umordnung der Oberflächen-

struktur von (2×1) nach (1×1) beginnt bei 600 K. Da während der Umordnung die Symmetriebedingungen für Shadowing und Blocking Effekt gestört werden, tragen weniger Atome aus tieferen Lagen zur Rückstreuung bei. Dies äußert sich in einem schwach ausgeprägten Plateau für Temperaturen um $T = T_c$.

Für einen Rauigkeitsübergang erwartet man eine zunehmende Anzahl atomarer Stufen an der Oberfläche bei der Temperatur T_R . Durch die Stufen erhöht sich die Wegstrecke, die die rückgestreuten Ionen im Kristall durchlaufen. Der zusätzliche Energieverlust der Ionen beim Durchqueren der stufenförmigen Gebilde läßt diese daher bei kleineren Energien aus dem Kristall austreten. Dies verursacht eine Erhöhung der Zählrate im hinteren Teil des Oberflächenpeaks und führt zu dessen Verbreiterung. In einem Channeling Experiment [61] an dünnen Filmen wurde ein inselförmiges Wachstum von Oberflächenschichten mit ähnlicher Argumentation abgeleitet. Der Anstieg der Oberflächenpeakbreite ist ein direkter Hinweis auf einen Roughening Übergang.

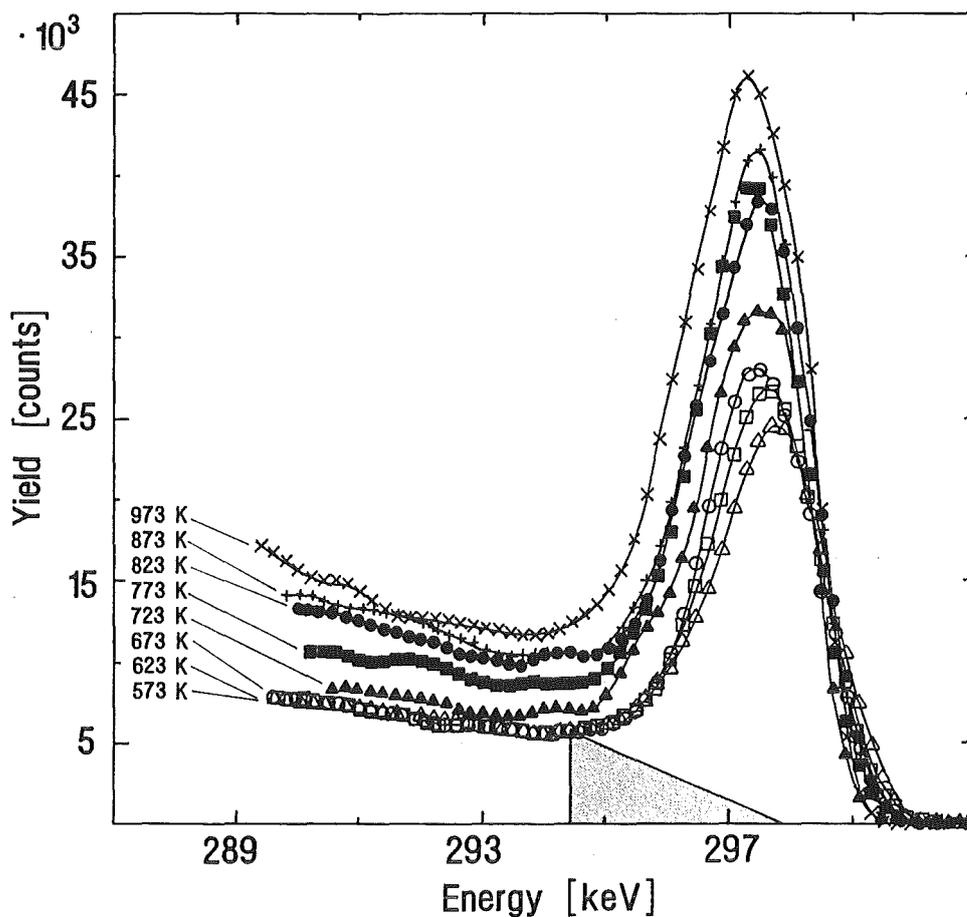


Abbildung 5.9: Anstieg der Oberflächenpeaks in einem Intervall von $\pm 2^\circ$ um den Rückstreuwinkel $\Theta_{block} = 60^\circ$ in $\langle 011 \rangle$ Richtung für Temperaturen zwischen 573 K und 973 K. Der schattierte Bereich veranschaulicht die Untergrundkorrektur für die Peakintegration bei 573 K.

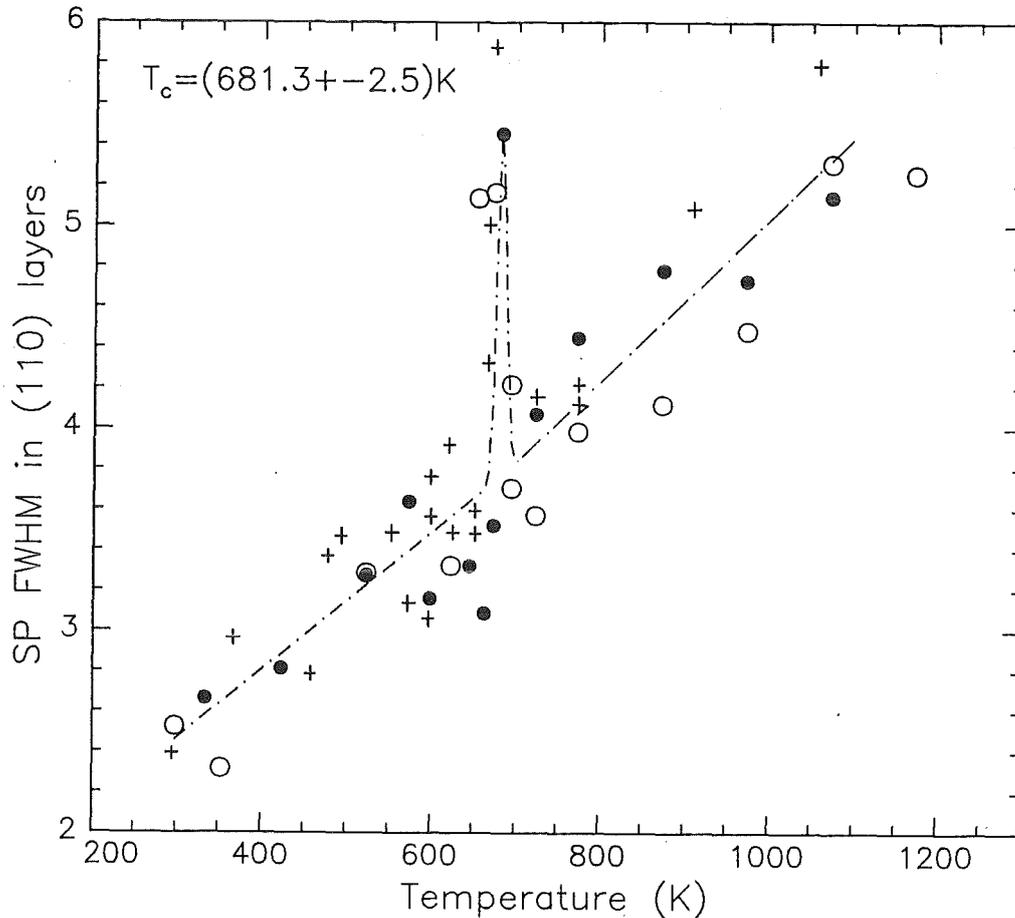


Abbildung 5.10: FWHM des Oberflächenpeaks als Funktion der Temperatur T . Bei 680 K steigt die Anzahl der zur Rückstreuung beitragenden (110) Schichten sprunghaft an. Die verschiedenen Symbole deuten Ergebnisse aus drei verschiedenen Messungen an. Die strichpunktiierte Linie ist eine mittlere Anpassungskurve an die Daten.

Für Temperaturen größer T_R bildet sich wieder eine glatte Oberfläche. Die etwas größere Steigung in diesem Temperaturbereich weist auf eine erhöhte Schwingungsamplitude der obersten Atomlagen der (1×1) Struktur im Vergleich zur 'missing row' Struktur hin. Die Oberflächenatome haben eine größere mittlere Schwingungsamplitude σ im Vergleich zur Schwingungsamplitude des Kristallverbands σ_{bulk} , da die Debyetemperatur an der Oberfläche kleiner als der Wert im Inneren des Kristalls $\Theta_D = 170 \text{ K}$ ist. Eine typische mittlere Schwingungsamplitude im Kristallinneren, die sich aus Gl.(2.12) bei 320 K berechnet ist 0.09 \AA . Aus LEED Studien [70, 88, 121] ergab sich für die Debyetemperatur der Oberfläche Θ_D^* für $T < T_c$ ein experimenteller Wert von $93 \pm 10 \text{ K}$. Bei $T = T_c$ wurde ein Knick in der Intensität des (1,0) Reflexes aufgetragen über der Temperatur beobachtet, der als eine Auswirkung der durch den Roughening Übergang verursachten Strukturänderung an der Oberfläche interpretiert wurde. In Monte Carlo Simulationen wurden für die verschiedenen Temperaturbereiche die Amplitudenüberhöhungen aus

Tabelle 5.3 für die ersten beiden Lagen gewählt.

Temperaturbereich:	1.Lage	2.Lage
$T \leq T_c$	$\sigma_{1,L} = 1.5 \cdot \sigma_{bulk}$	$\sigma_{2,L} = 1.3 \cdot \sigma_{bulk}$
$T > T_c$	$\sigma_{1,L} = 2.0 \cdot \sigma_{bulk}$	$\sigma_{2,L} = 1.5 \cdot \sigma_{bulk}$

Tabelle 5.3: Überhöhung der mittleren Schwingungsamplituden der beiden obersten Atomlagen in Simulationen

Einen weiteren Hinweis auf eine Anomalie ergaben Analysen der Oberflächenpeakfläche. Den temperaturabhängigen Verlauf der für den Ionenstrahl und Detektor 'sichtbaren' Anzahl Monolagen zeigt Abbildung 5.11. Das Experiment wurde in Streugeometrie 2 durchgeführt.

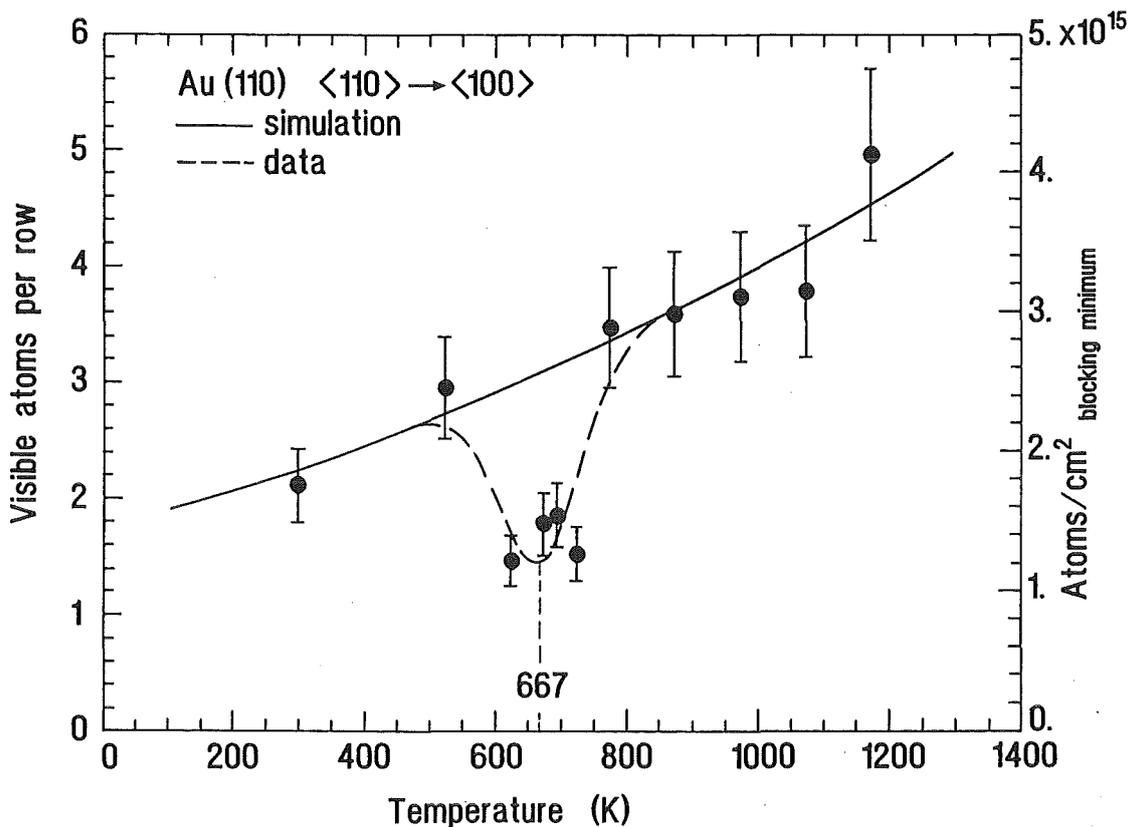


Abbildung 5.11: Anzahl der sichtbaren Au(110) Monolagen als Funktion der Temperatur in Streugeometrie 2. Bei 667 K zeigt die Oberflächenpeakfläche ein Minimum mit etwa 1.6 Atomen pro Atomkette in $\langle 100 \rangle$ Richtung. Die durchgezogene Linie ist das Ergebnis einer Monte Carlo Simulation.

Es wurde ein Minimum bei 667 K mit etwa 1.6 Atome pro Atomkette in $\langle 100 \rangle$ Richtung gemessen. Eine Erklärung für das Minimum der Anzahl sichtbarer Monolagen kann die Änderung des Korrelationskoeffizienten der Schwingungsamplituden an der Oberfläche sein. Am Roughening Übergang erwartet man eine höher korrelierte Schwingungsbewegung der Oberflächenatome, bei der mehr Atome in Phase schwingen. Dies entspricht einer Erhöhung des Korrelationskoeffizienten. Eine Erhöhung des Korrelationskoeffizienten macht sich in Simulationen in einer Abnahme der Anzahl sichtbarer Monolagen bemerkbar (Vgl. Abb.5.19(b)). In Abb.5.11 ist das Ergebnis einer Monte Carlo Simulation eingezeichnet, für die der Dekonstruktionsübergang zur (1×1) Phase mit einer Schwingungsamplitudenänderung nach Tabelle 5.3 gerechnet wurde. Für $T > T_c$ steigt die simulierte Anzahl sichtbarer Monolagen deshalb etwas stärker an. Das gemessene Minimum konnte durch eine Änderung der simulierten Relaxationen der ersten und zweiten Atomlage bei T_c um $\pm 10\%$ nicht reproduziert werden. Die Interpretation des Minimums mit einer erhöhten korrelierten Schwingung ist kein eindeutiger Hinweis auf den Roughening Übergang. Es ist nicht auszuschließen, daß auch der Dekonstruktionsübergang durch kritische Fluktuationen zu korrelierten Schwingungen führt.

Eine andere Interpretation, die aber eine Stufenbildung plausibel erscheinen läßt, ergibt sich aus rein geometrischen Überlegungen für eine rauhe Oberfläche. Ein Ionenstrahl der auf eine Oberflächenstufe fällt, sieht eine kleinere Fläche als ein Ionenstrahl, der auf eine glatte Oberfläche fällt. Dies kann man sich anhand des Dreiecks in Abbildung 5.14 überlegen. Die Grundseite entspricht der glatten Oberfläche. Sie ist größer als eine der beiden anderen Seiten, durch die die Oberflächenstufe begrenzt wird. Das beobachtete Minimum der Anzahl sichtbarer Monolagen in Streugeometrie 2 kann daher als ein Hinweis auf einen Roughening Übergang der Oberfläche betrachtet werden.

Die Messungen der Breite der Blockingverteilung zwischen 300 K und 1240 K ergaben eine Abweichung von der erwarteten kontinuierlichen Abnahme der Halbwertsbreite mit der Temperatur. Um die Breite der Verteilung zu ermitteln, wurde an jede $\langle 011 \rangle$ Blockingkurve eine inverse Gaußverteilung, der ein Polynom erster Ordnung überlagert ist, angepaßt. Abbildung 5.12 stellt das Ergebnis der besten Anpassung an die winkelabhängigen Intensitätsverteilungen für Temperaturen zwischen 320 K und 1225 K zusammen.

Alle Messungen zeigten ein charakteristisches Minimum der Blockingdipbreite bei $T_c = 680$ K, das in Abbildung 5.13 dargestellt ist. Die durchgezogene Linie stellt das Ergebnis der Monte Carlo Simulation dar, die das erwartete Verhalten der Blockingdipbreite wiedergibt.

Eine Monte Carlo Simulation für die (1×1) Struktur, in der eine große Relaxationsänderung von $\Delta d_{12}/d = -18\% \rightarrow 0\%$ simuliert wurde, ergab, daß der Einfluß der Relaxation auf die Breite der Blockingverteilung kleiner als die Winkelauflösung des Detektors von 0.15° ist. Das Ergebnis der Simulation bei 680 K ist in der Teilabbildung von Schaubild 5.13 eingezeichnet.

Dieses Verhalten wurde bisher in keinem anderen MEIS Experiment beobachtet und es stellt sich die Frage, welche Erklärung sich für das Verhalten finden läßt. Eine mögliche

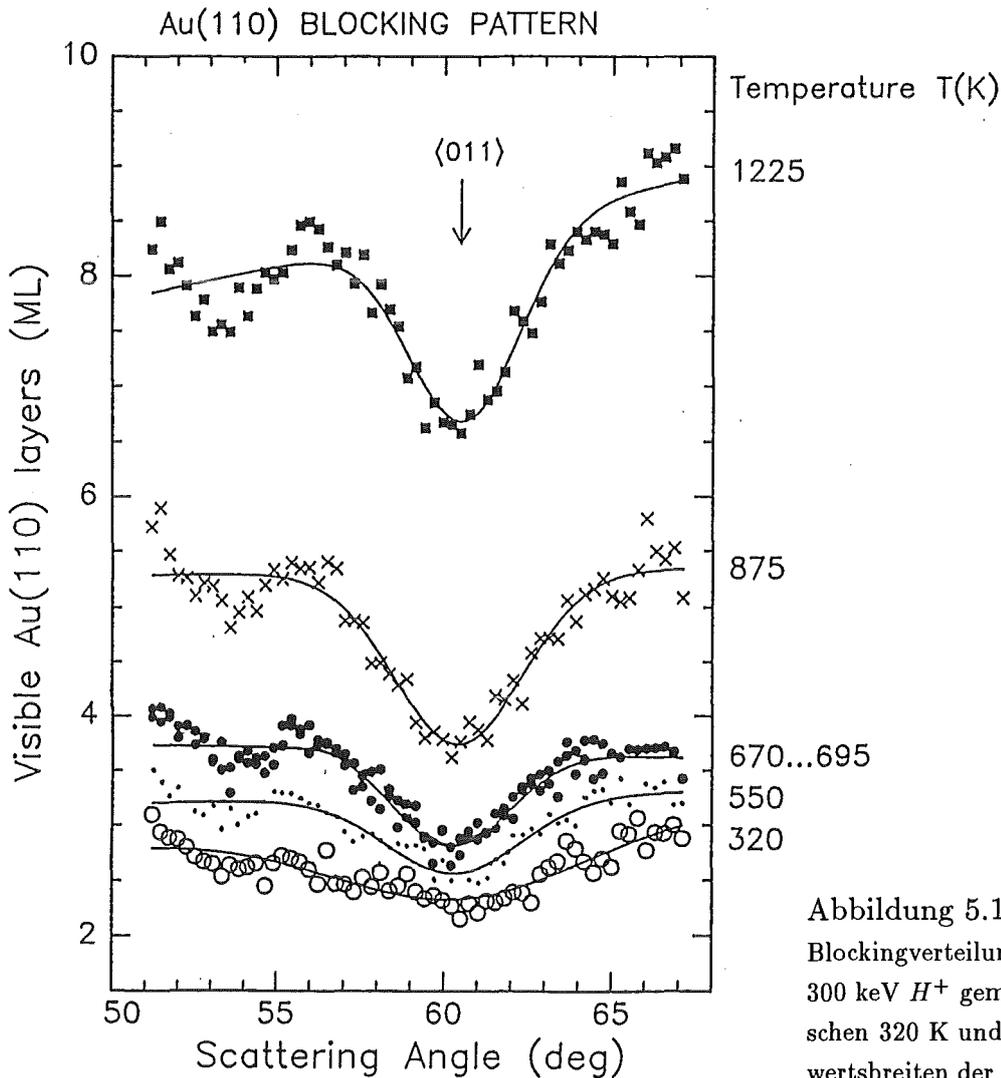


Abbildung 5.12:

Blockingverteilungen, die mit 300 keV H^+ gemessen wurden, zwischen 320 K und 1225 K. Die Halbwertsbreiten der Kurven werden mit einer inversen Gaußverteilung bestimmt.

Erklärung wäre der Anstieg der mittleren Schwingungsamplitude der Oberflächenatome, der für eine Oberfläche während eines Roughening Übergangs erwartet wird. Es wird angenommen, daß die Atome, die an einer 'rauen' Oberfläche die Kanten der atomaren Stufe bilden, eine im Vergleich zu Atomen der glatten Oberfläche größere und anisotrope Schwingungsamplitude besitzen. Dieses Verhalten ist in Abbildung 5.14 schematisch veranschaulicht.

Für ein MEIS Experiment in 'double alignment' bedeutet dies, daß zusätzliche Streuprozesse stattfinden werden, die sich in Blockingrichtung überlagern und eine Verschmälerung der Verteilung bewirken. Da die Streumethode auf Änderungen der atomaren Dichte an der Oberfläche empfindlich ist, kann eine anomale Abnahme der Blockingdipbreite als ein Anwachsen einer Stufendichte verstanden werden.

Es kann ausgeschlossen werden, daß die Dekonstruktion die Anomalie bewirkt, da diese gemäß Tabelle 5.3 in der Simulation bereits berücksichtigt wurde. Auch die simulierte

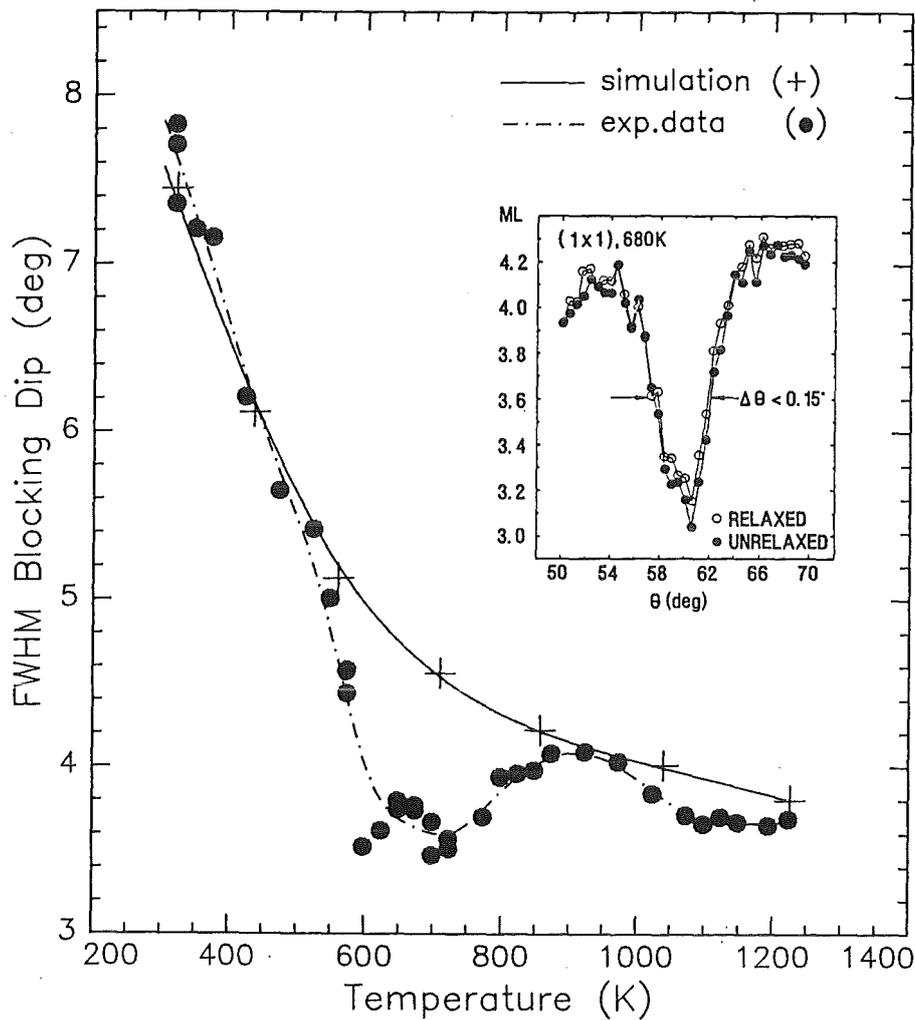


Abbildung 5.13: Halbwertsbreite der gemessenen (---) $\langle 011 \rangle$ Blockingverteilungen als Funktion der Temperatur im Vergleich zum simulierten (—) Verlauf der Blockingdipbreite. Die Teilabbildung zeigt das Simulationsergebnis einer Relaxationsänderung der ersten Lage von -18% (Symbol \circ) auf 0% (Symbol \bullet).

starke Relaxationsänderungen reproduziert den Effekt nicht. Ein weiterer Grund, der die Dekonstruktion als mögliche Ursache ausschließt, ist, daß sich die Messung für $T > T_c$ wieder an die Simulation anschmiegt. Dieses Verhalten kann mit einer Abnahme der Stufendichte an der Au(110) Oberfläche interpretiert werden, wie sie auch in einem LEED Experiment [87] für Temperaturen größer 720 K gemessen wurde.

Die MEIS Experimente an Au(110) ergeben bei drei unabhängigen Auswertekriterien Anomalien, die ein Hinweis auf einen Rauigkeitsübergang der unrekonstruierten Au(110)(1x1) Oberfläche sind. Der Übergang findet im Rahmen des Fehlers in einem Temperaturbereich von ($T_c = 680 \pm 20$)K statt.

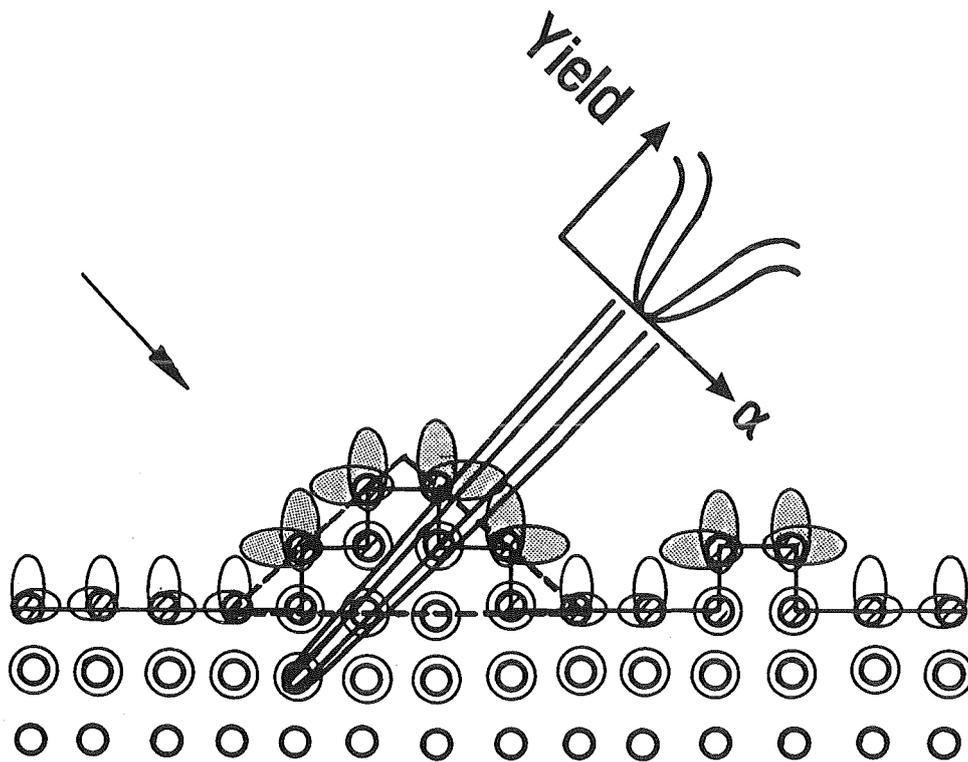


Abbildung 5.14: Schematische Darstellung einer 'rauen' Oberfläche mit Stufen: Die anisotrope Schwingungsamplitude der Eckatome ist durch punktierte Ellipsen dargestellt. Die überhöhten mittleren Schwingungsamplituden der beiden obersten Atomlagen sind durch Kreise mit größerem Durchmesser angedeutet. Das gestrichelte Dreieck verdeutlicht die für einen einfallenden Ionenstrahl sichtbare Fläche im Falle einer Oberfläche mit Stufen (1 Seite $\rightarrow \Delta$) und einer glatten Oberfläche (Grundseite des Δ).

5.2.5 'Premelting'

Die Auswertung der Energiespektren aus Streugeometrie 1 im Temperaturbereich von 60 K bis 1240 K ergab, daß die Fläche unter dem Oberflächenpeak für Temperaturen größer als 770 K nicht mehr durch ein lineares Verhalten, wie es durch den Anstieg der thermischen Schwingungsamplitude gegeben ist, beschrieben werden kann. Das überproportionale Anwachsen und die Verbreiterung des Peaks für Temperaturen größer als $T^*=770$ K zeigt Abbildung 5.15.

Ein überproportionales Anwachsen der Peakfläche bedeutet, wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, daß sich auf der Oberfläche eine ungeordnete Oberflächenschicht bildet. Es muß aber ausgeschlossen werden können, daß nicht etwa eine strahlinduzierte Schädigung des Kristalls eine Amorphisierung herbeigeführt hat, die sich ähnlich bemerkbar machen würde. Als ein Maß, das die kristalline Güte bei verschiedenen Temperaturen wiedergibt, kann der χ_{min} Wert bzw. die Zählrate hinter dem Oberflächenpeak dienen, der auf ein Randspektrum normiert wird. Die Betrachtung dieses Gütefaktors zeigte an, daß keine strahlinduzierte Schädigung vorhanden war. Abbildung 5.16 beweist, daß ein weitgehend linearer, reversibler Verlauf des χ_{min} Wertes vorhanden ist, der den Anteil an Protonen angibt, die nicht an Channeling und Blocking teilnehmen. Der lineare Anstieg ergibt sich aus dem Anstieg der mittleren thermischen Schwingungsamplitude.

Der Anstieg des Oberflächenpeaks ist reproduzierbar für verschiedene Auftreffpunkte auf der Au(110) Oberfläche und reversibel. Bei Abkühlung der Probe verkleinert sich der Peak wieder. Eine Monolage (1ML) Au(110) enthält 8.49×10^{14} Atome pro cm^2 . Die Konvertierung der Oberflächenpeakfläche in eine Anzahl sichtbarer Au(110) Monolagen ergibt eine Abhängigkeit von der Temperatur, die in Abbildung 5.17 dargestellt ist. Das Ergebnis der Monte Carlo Simulation ist als durchgezogene Linie eingezeichnet.

Die Simulationen [33, 70, 111] berücksichtigen Relaxationen [18, 19] und Schwingungsamplitudenänderung nach Tabelle 5.3. Für Temperaturen größer als T_c wurden die Relaxationswerte konstant gehalten. Die Werte waren $\Delta d_{12}/d = -18\%$, $\Delta d_{23}/d = +4\%$ und 0.2\AA Buckling. Die Simulation der Schwingungsamplituden erfolgte mit einer dreidimensionalen Gaußverteilung um die Ruhelage der Atome und unter der Annahme isotroper und unkorrelierter Schwingungen.

Im Tieftemperaturbereich wurden die Experimente mit 300 keV Heliumionen durchgeführt. Aufgrund von Gleichung 2.8 tragen mit Heliumionen weniger Lagen zur Rückstreuung bei. Die Heliumdaten müssen deshalb korrigiert werden. Um die Daten mit den Protonendaten vergleichen zu können, wurden Monte Carlo Simulationen für H^+ und He^+ durchgeführt. Zur Anzahl gemessener Monolagen wird dann die Differenz zwischen den Simulationsergebnissen hinzuaddiert.

Die Simulationen führen auf einen linearen Anstieg der Anzahl Monolagen mit der Temperatur. Er wird verursacht durch das Anwachsen der mittleren thermischen Schwingungsamplitude. Die Steigung der simulierten Kurve ist aufgrund der Schwingungsamplitudenänderung nach dem Dekonstruktionsübergang größer. Für $T < 400$ K liegt das Meßergebnis um 0.5 ML über der Simulation. Eine mögliche Erklärung für den Unter-

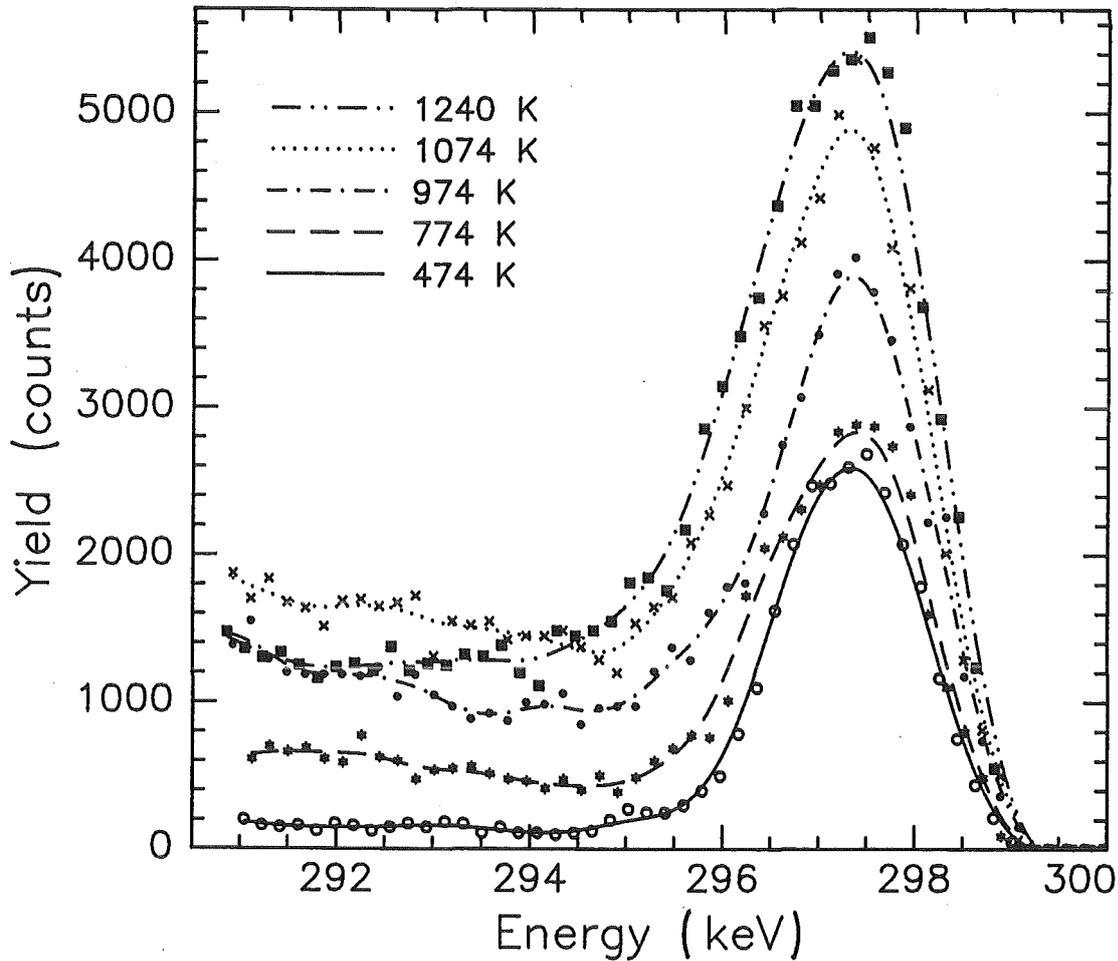


Abbildung 5.15: Anstieg des Oberflächenpeaks bei Annäherung an den Schmelzpunkt. Die Energiespektren zeigen die Verbreiterung und das überproportionale Anwachsen des Peaks ab einer Temperatur $T^* \approx 770$ K. Die Vorderkante des Peaks befindet sich bei der Energie $K_M E_0$, mit K_M dem kinematischen Faktor und E_0 der Protonenenergie (300 keV).

schied können größere Oberflächenschwingungsamplituden für diesen Temperaturbereich oder erhöhte Gitterverzerrungen sein. Das Plateau zwischen 450 K und 650 K zeigt den Einfluß des Ordnungs-Unordnungsübergangs auf die Anzahl sichtbarer (110) Monolagen. Bei $T = T_c$ kann die Vibrationsbewegung der äußersten Atome eine größere Korrelation aufweisen. Dies resultiert in einer Abnahme der Anzahl sichtbarer Atome pro Flächeneinheit.

Der temperaturabhängige Verlauf der gemessenen Anzahl (110) Monolagen steigt für $T > T_c$ stärker als die Simulation an und deutet ein Premelting der Oberfläche an. Nach Kapitel 2.3.2 ist die Differenz zwischen gemessener und simulierter Kurve ein direktes Maß für die Flächendichte der ungeordneten, quasiflüssigen Schicht. Um zu testen, ob die Dicke der quasiflüssigen Oberflächenschicht das nach der Premelting Theorie erwartete logarithmische Wachstumsgesetz zeigt, ist die Anzahl der ungeordneten Monolagen

in Abbildung 5.18 über einer logarithmischen und inversen ($T_M - T$) Temperaturskala aufgetragen.

Abbildung 5.18 zeigt, daß die Anzahl ungeordneter Monolagen sich ausgezeichnet mit einem logarithmischen Wachstumsgesetz beschreiben läßt. Eine Parametrisierung der Daten ergibt folgendes Wachstumsgesetz für Temperaturen größer als $T^*=770$ K

$$N_{eq}(T) = (1.16 \pm 0.01) \cdot 10^{15} \ln \left(\frac{639.7 \pm 8.2}{T_M - T} \right) \quad [\text{Atome} \cdot \text{cm}^{-2}]. \quad (5.1)$$

$N_{eq}(T)$ ist die Anzahl ungeordneter Atome pro cm^2 bei thermischen Gleichgewicht. Gleichung (5.1) entspricht dem Wachstumsgesetz der Theorie nach Landau Ginzburg aus Gl.(4.12) für eine Oberfläche, die Premelting zeigt. Ein Übergang in ein Potenzgesetz mit Exponent $(-1/3)$, das für die Pb(110) Oberfläche [79] erst sehr dicht am Schmelzpunkt bei $(T_M - 0.3K)$ gemessen wurde, konnte bis 90 K unterhalb von T_M nicht beobachtet werden. Es ist aber anzunehmen, daß auch für die Au(110) Oberfläche sehr dicht am Schmelzpunkt ein solches Gesetz, das den zunehmenden Einfluß langreichweitiger Wechselwirkungen zwischen den ungeordneten Oberflächenatomen andeutet, auftreten wird. Diese Voraussage konnte in dieser MEIS Studie nicht geprüft werden, da eine Temperaturregelung sehr dicht am Schmelzpunkt wegen thermischer Instabilitäten nur

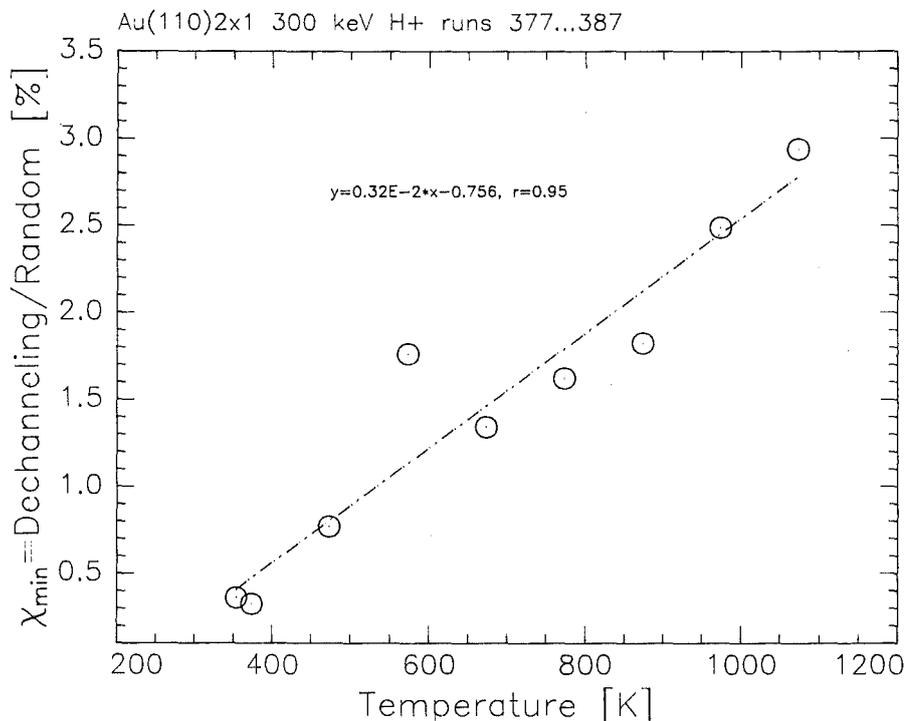


Abbildung 5.16: χ_{min} als Funktion der Temperatur: Die kristalline Güte läßt sich anhand des χ_{min} Wertes überprüfen. Ein linearer, reversibler Verlauf mit T schließt Strukturschädigungen durch den Ionenstrahl aus. Die Linie (- -) ist eine Ausgleichsgerade.

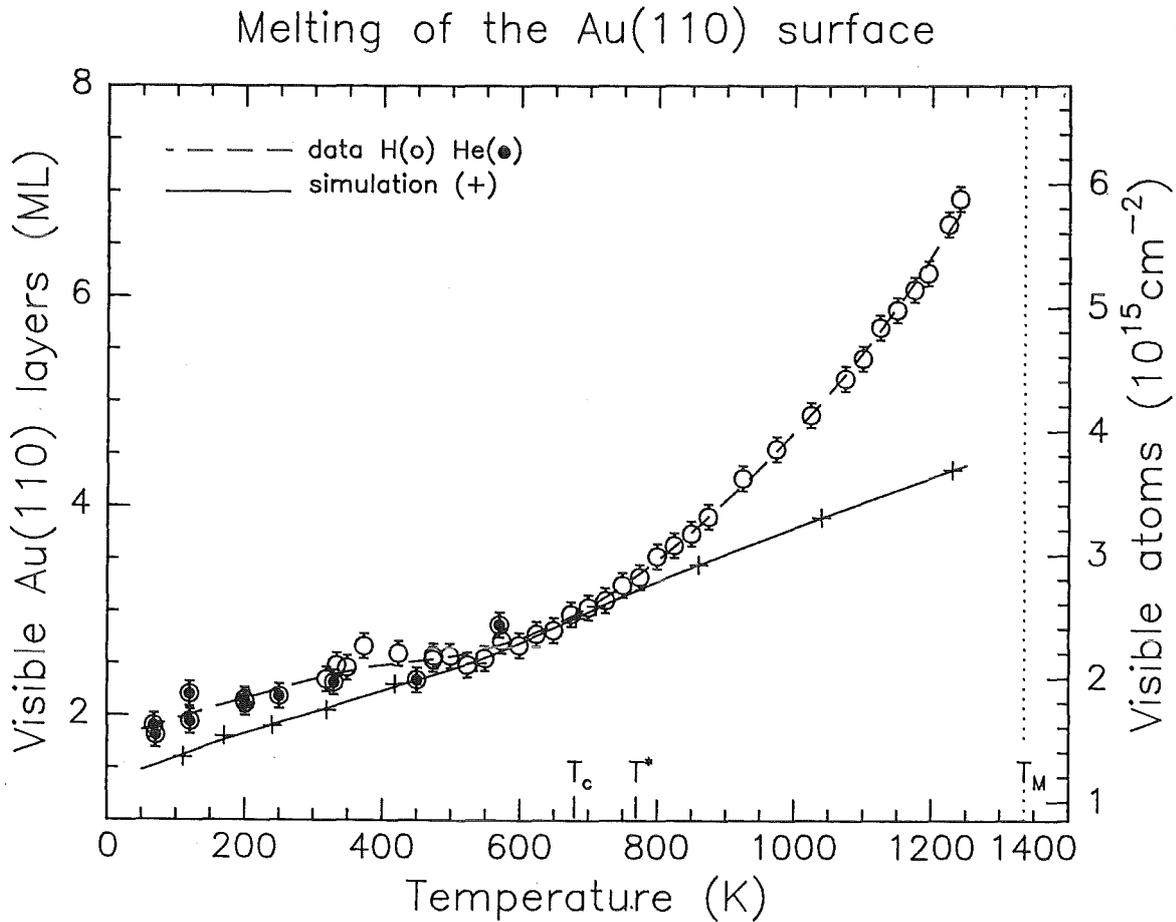


Abbildung 5.17: Au(110) Oberflächenpeakfläche als Funktion der Temperatur. Eine ungeordnete Oberflächenschicht, die zunehmend anwächst, bildet sich ab 770 K aufgrund von 'Premelting'. Die Monte Carlo Simulation wird durch die durchgezogene Kurve wiedergegeben. Die gefüllten Punkte sind Messergebnisse mit 300 keV Heliumionen. Sie wurden durch Vergleich mit Simulationen auf die Protonendaten korrigiert.

mit erheblichem experimentellen Aufwand möglich ist. Es konnte aber sehr schön das logarithmische Wachstumsgesetz bestätigt werden

$$N_{eq}(T) = N_0 \cdot \ln \left(\frac{T_M \Delta \gamma}{(T_M - T) L_M N_0} \right) \quad [\text{Atome} \cdot \text{cm}^{-2}]. \quad (5.2)$$

N_0 ist die materialspezifische Konstante von $1.16 \cdot 10^{15}$ Atomen pro cm^2 und L_M die spezifische Schmelzwärme pro schmelzendem Au Oberflächenatom mit $8.35 \times 10^{-21} \text{ J}$. $(T_M \Delta \gamma) / (L_M N_0)$ in Gleichung (5.2) hat die Dimensionen einer charakteristischen Temperatur. Der Fit an die experimentellen Daten ergibt $T_0 = 639.7 \text{ K}$. Mit der Schmelztemperatur $T_M = 1336.7 \text{ K}$ läßt sich daraus eine positive freie Energiebilanz $\Delta \gamma$ von $(46.6 \pm 0.8) \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$ bestimmen. Es ist daher für die Au(110) Oberfläche nach dem

theoretischen Modell für Premelting energetisch günstig, eine ungeordnete Oberflächenschicht zu bilden. In der Literatur [63, 80] sind für die spezifischen Grenzflächenenergien der (110) Oberfläche die Werte aus Tabelle 5.4 zu finden:

Übergang	Grenzflächenenergie	Literaturwert [$\times 10^{-3} J/m^2$]
fest-gasförmig	γ_{sv}	1363
fest-flüssig	γ_{sl}	200
flüssig-gasförmig	γ_{lv}	1130

Tabelle 5.4: Spezifische Grenzflächenenergien für Au(110)

Die Angaben für γ_{sl} und γ_{lv} sind aber mit einem großen Fehler behaftet. Für die freie Energiebilanz pro Flächeneinheit erhält man aus den Literaturwerten nach Gl.(4.7) einen Wert $\Delta\gamma = 33 \times 10^{-3} J/m^2$ (*).

Für die materialspezifische Konstante N_0 gilt die Beziehung

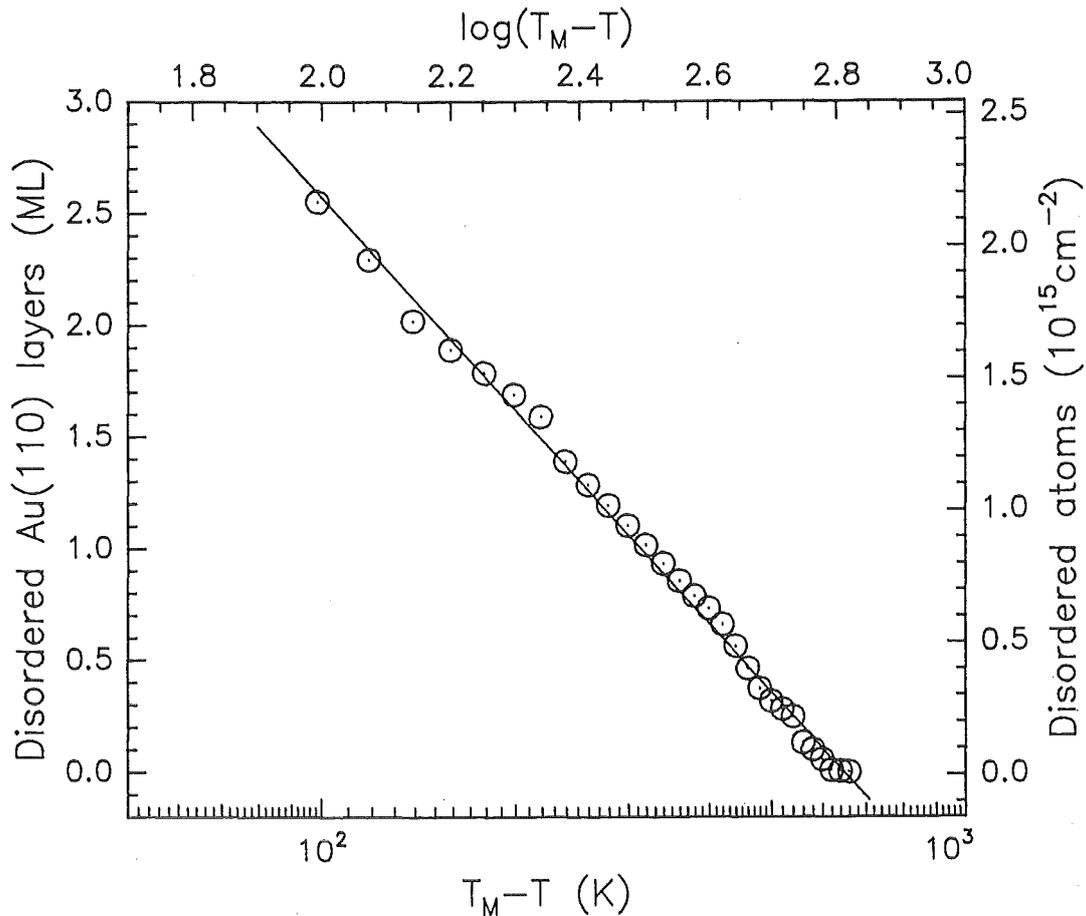


Abbildung 5.18: Anzahl ungeordneter Au(110) Monolagen aufgetragen über einer logarithmischen und inversen $(T_M - T)$ Skala. Bis 90 K unterhalb des Schmelzpunktes bei 1336.7 K folgen die Daten dem theoretisch vorausgesagten Wachstumsgesetz.

$$N_0 = \left(\frac{\rho_l \cdot \xi}{2} \right). \quad (5.3)$$

ρ_l ist die Dichte der flüssigen Au Oberflächenschicht ($5.9 \cdot 10^{22} \text{ Atome} \cdot \text{cm}^{-3}$) und ξ die Korrelationslänge der kurzreichweitigen Nahordnung. Aus den experimentellen Daten ergibt sich für ξ ein Wert von $3.9 \pm 0.2 \text{ \AA}$. Nach dieser Distanz hat sich der Oberflächenordnungsparameter um den Faktor e geändert. ξ entspricht 2.7 (110) Atomlagen.

Das gefundene charakteristische Wachstumsgesetz für Premelting an der Au(110) Oberfläche stimmt nicht nur mit der Theorie überein, es bestätigt auch sehr schön eine molekulardynamische Simulation [23] von Ercolessi *et al*, die mit einem System aus $20 \times 40 \times 32$ Au Atomen unter periodischen Randbedingungen¹ gerechnet wurde. Die Simulation sagt eine Korrelationslänge $\xi = (4.4 \pm 0.6) \text{ \AA}$ und ein $\Delta\gamma$ von $49.4 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$ für eine ab 1000 K logarithmisch anwachsende quasiflüssige Oberflächenschicht voraus.

Bisher zeigten nur offene fcc(110) Oberflächen mit $\Delta\gamma > 0$ den Premelting Effekt [106]. Die gefundenen charakteristischen Kenngrößen dieses Effektes an der Au(110) Oberfläche sind in Tabelle 5.5 im Vergleich zu Daten der anderen Oberflächen dargestellt, für die Premelting bereits experimentell gefunden wurde.

Die Übereinstimmung zwischen diesem Experiment, der Theorie und der molekulardynamischen Simulation bestätigt den Premelting Effekt an der unrekonstruierten Au(110) Oberfläche, der ab $T^* = 770 \text{ K}$ beginnt. Au(110) ist damit die dritte experimentell gesicherte Metalloberfläche, die Oberflächenschmelzen zeigt. Es muß jedoch noch untersucht werden, ob nahe am Schmelzpunkt eventuell ein Übergang in ein Potenzgesetz beobachtbar ist. Zur Klärung der Oberflächenabhängigkeit dieses Effektes sollten auch die dichter gepackten Au Oberflächen überprüft werden. Die Ergebnisse hierzu werden in den Kapiteln 5.3 für die Au(111) und 5.4 für die Au(100) Oberfläche beschrieben und diskutiert.

¹Slab-Geometrie: periodische Randbedingungen parallel zur Oberfläche

Oberfläche (<i>fcc</i>)	Referenz, Methode	Korrelations- länge ξ [Å]	freie Energie Bilanz $\Delta\gamma$ [$\times 10^{-3} \text{ J/m}^2$]	T_0 [K]	T^* [K]
Pb(110)	1986 Frenken <i>et al</i> [31] MEIS	6.2	21.2	55	≈ 450
Al(110)	1990 van der Gon <i>et al</i> [39] MEIS	4.9	29.2	117.67	≈ 750
Au(110)	1991 Ercolessi <i>et al</i> [23] MD Simulation	4.4 ± 0.6	49.4	630 ± 350	< 1000
Au(110)	1990/91 diese MEIS Studie	3.9 ± 0.2	46.6 (33.0) ^(*)	639.7 ± 8.2	770 ± 10

Tabelle 5.5: Überblick über charakteristische Premelting Kenngrößen. (*) entspricht dem $\Delta\gamma$ Wert aus Literaturdaten [63, 80].

5.2.6 Monte-Carlo-Simulationen

Zur Simulation wurde ein Programpaket VEGAS [33, 70, 111] verwendet. Dieses Simulationsprogramm kann die Blockingverteilungen, die für verschiedene Temperaturen und Kristallparameter zu erwarten sind, auf einem Computer simulieren. Es berücksichtigt die periodisch fortgesetzten Positionen \vec{x}_i aller Atome einer Einheitszelle und die mittleren Schwingungsamplituden σ_i der Atome. Auch korrelierte Schwingungen lassen sich in das Kristallmodell durch Definition eines Korrelationskoeffizienten c , mit

$$c = \frac{\langle \vec{u}_i \cdot \vec{u}_j \rangle}{\sigma_i \sigma_j} \quad (5.4)$$

berücksichtigen. \vec{u}_i, \vec{u}_j sind die Auslenkungen der Atome aus ihrer Gleichgewichtslage. Die thermische Schwingungsamplitude σ_j ist mit der des Nachbaratoms i gekoppelt. Das Atom j wird aus seiner Gleichgewichtslage um $c \cdot \vec{u}_i$ zur Position \vec{x}_j verschoben und führt dort Schwingungen aus, die mit einer Gaußverteilung mit $\sigma^* = \sqrt{1 - c^2} \cdot \sigma$ um \vec{x}_j approximiert werden. Für jede Kristallebene kann die mittlere thermische Schwingungsamplitude definiert werden. An der Oberfläche wurden die Werte aus Tabelle 5.3 auf Seite 60 verwendet.

Nach Eingabe der Streugeometrie, der Ionensorte und Ionenenergie berechnet das Programm die Streuausbeuten Y_i für alle möglichen Streuwinkel Θ aller Atome i . Die winkelabhängige Intensitätsverteilung ergibt sich dann aus der Summation dieser einzelnen Beiträge. Ein solches Simulationsergebnis ist für die Au(110) Oberfläche bei 300 K in Abbildung 5.19(a) dargestellt. Die Atome der periodisch fortgesetzten Einheitszelle sind in Abbildung 5.5 numeriert. Korrelierte Schwingungen wirken sich in einem Absinken der Anzahl sichtbarer Au(110) Monolagen aus (Abb.5.19(b)). Für die Wechselwirkung zwischen einfliegender Ion und Streuzentrum kann wahlweise ein Molière Potential (Gl.(2.2)) oder ein Biersack-Ziegler Potential [5] zugrundegelegt werden.

Die Ionentrajektorien werden im Programm als Abfolge binärer Stöße beschrieben und durch gerade Bahnen angenähert. Die Streuausbeuten Y_i werden näherungsweise durch ein Produkt der Trefferwahrscheinlichkeit P_H und der Nachweiswahrscheinlichkeit P_D bestimmt. P_H und P_D werden getrennt durch eine Integration berechnet, die man zusammengefaßt folgendermaßen darstellen kann

$$P_{H,D} = \int d^3 x_i F_{H,D}(\vec{e}_{1,2}, \vec{x}_i) G_i(\vec{x}_i). \quad (5.5)$$

F_H und F_D sind die Ionenflüsse, welche die Position \vec{x}_i erreichen bzw. von dort aus in den Detektor gelangen können. $G_i(\vec{x}_i)$ ist die Wahrscheinlichkeitsdichte, daß sich Atom i am Ort \vec{x}_i aufhält und \vec{e}_1, \vec{e}_2 Einheitsvektoren längs einfliegender Weg (Shadowing Richtung) und Detektorrichtung (Blocking Richtung).

Die Ausbeuten in einem Intervall von $\pm 2^\circ$ um das Blockingminimum, die für viele Temperaturen simuliert wurden, unterscheiden sich je nach Ionensorte (Abb.5.20). Für ansteigende mittlere Schwingungsamplituden ist die Zunahme bis auf Abweichungen im

unteren Temperaturbereich linear. Abbildung 5.20 zeigt, daß mit Protonen bei Raumtemperatur eine um etwa 0.5 ML größere Ausbeute erzielt wird. Dieser Unterschied entspricht der in Abbildung 5.17 angesprochenen Korrektur der Tieftemperaturdaten.

Um aus einer gemessenen winkelabhängigen Intensitätsverteilung Rückschlüsse auf die Kristallstruktur ziehen zu können, müssen sehr viele Kristallmodelle simuliert werden.

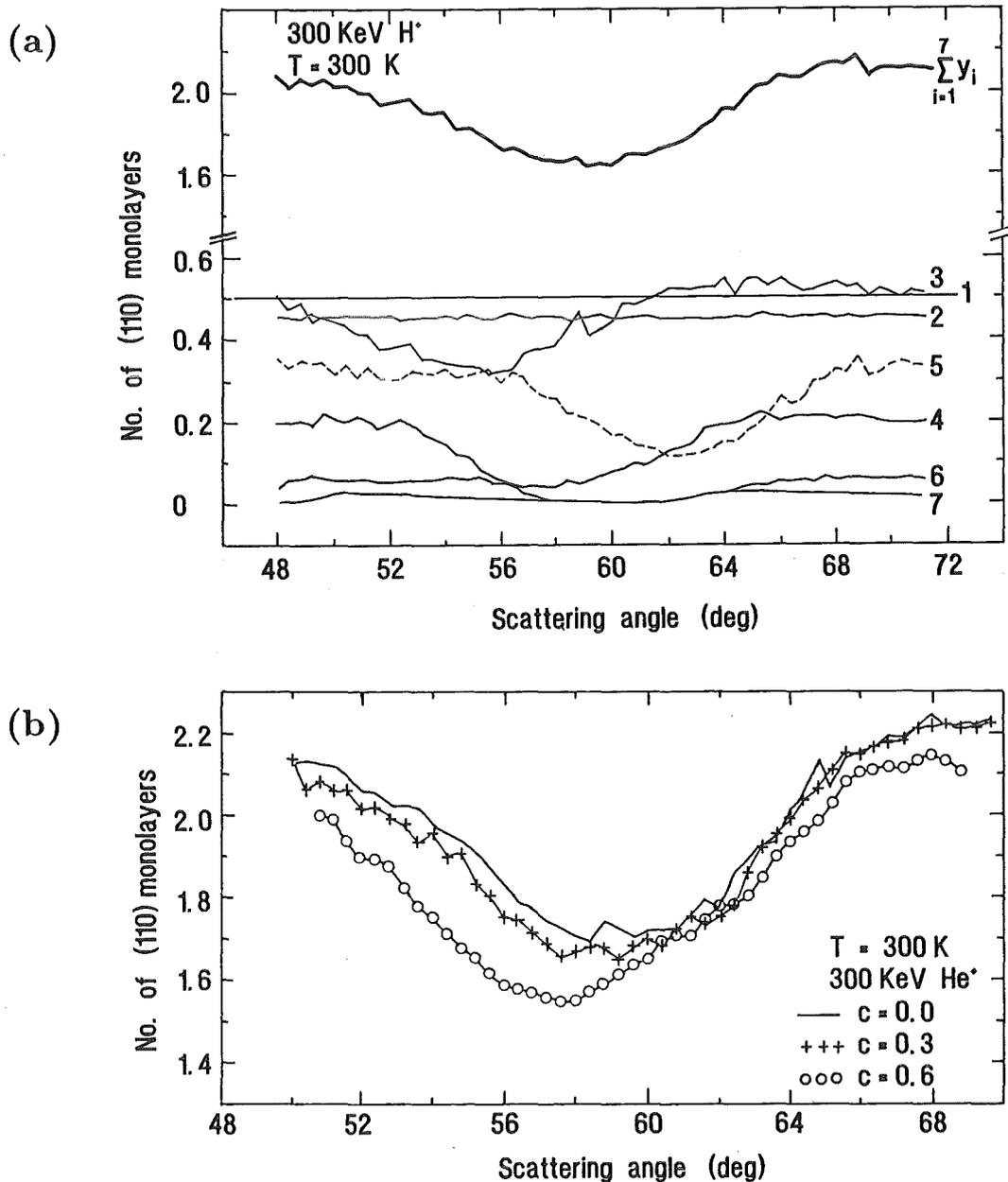


Abbildung 5.19: (a) Beiträge der einzelnen Atome der Au(110) Oberfläche zur Streuausbeute in $\langle 011 \rangle$ Richtung als Funktion des Streuwinkels. Das Simulationsprogramm errechnet für diskrete Winkel die Intensitätsverteilungen der einzelnen Atome ($i=1 \dots 8$, vgl. Abb. 5.5).

(b) Auswirkung korrelierter Schwingungen. Ein großer Korrelationskoeffizient bewirkt ein Absinken der Anzahl sichtbarer Au(110) Monolagen.

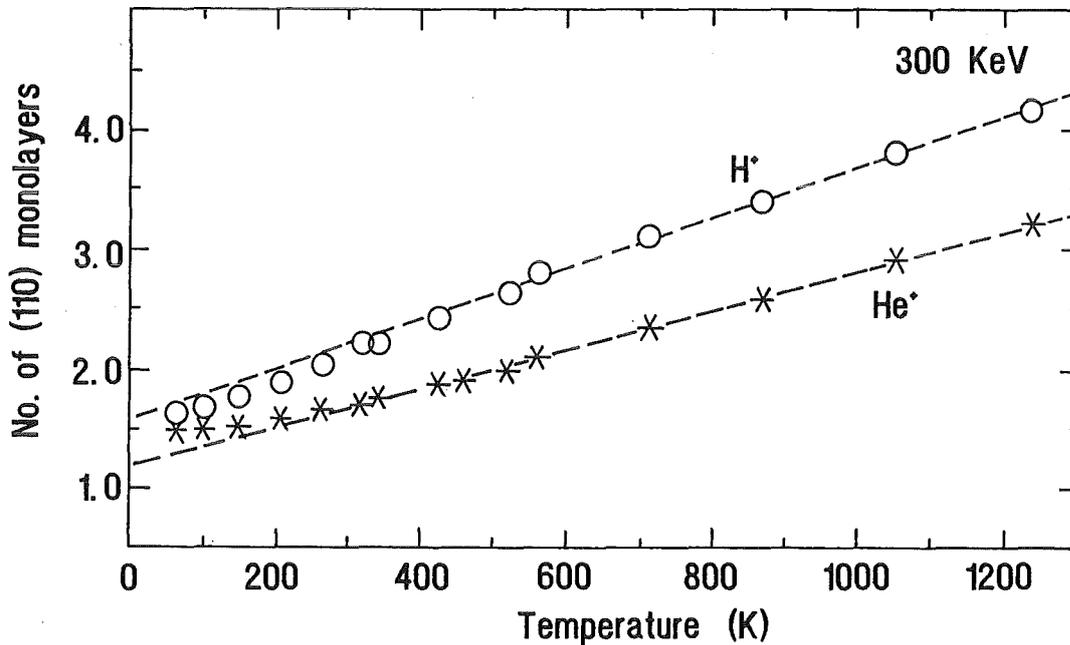


Abbildung 5.20: Simulierte Anzahl Au(110) Monolagen als Funktion der Temperatur für He^+ und H^+ . Der Verlauf ist von 300 K bis 1300 K linear. Im Tieftemperaturbereich ergeben sich Abweichungen von der Linearität.

Es wird dabei nach der besten Anpassung zur Messung gesucht. Trotz hoher Rechenleistung des verwendeten Computers (μ VAX II) benötigte eine Multiparametersimulation für 30 Rückstreuwinkel bei 250 Modellen (5 Temperaturen, 10 Relaxationswerte der ersten und 5 der zweiten Lage) über 24 CPU Stunden. Das Programm VEGAS, das am FOM Institut in Amsterdam entwickelt wurde, beschränkt sich auf die Simulation winkelabhängiger Intensitätsverteilungen. Mit einer neuen Monte Carlo Methode [2], die aber für diese Arbeit nicht zur Verfügung stand, können auch Energiespektren simuliert werden. Der Gedanke ist dabei, daß auch die gemessenen Energiespektren Informationen über Strukturparameter und Relaxationen enthalten, die durch Vergleich mit Simulationen ermittelt werden können.

5.2.7 Gitterrelaxation

Die Relaxation des ersten Interlagenabstandes der Au(110) Oberfläche wurde in einem Temperaturbereich von 60 K bis 800 K untersucht. Bei 300 keV Ionenenergie tragen, wie in Abbildung 5.7 zu sehen war, mehrere Atomlagen zum Shadowing bei. Es ergibt sich auch für $T > 800$ K noch eine Blockingstruktur. Eine Auswertung des Minimums und der Form der Verteilung ist aber für $T > 800$ K wenig sinnvoll, da die oberste Lagen Premelting zeigen.

Die oberste Atomlage ist bei 300 K negativ relaxiert. Dies bedeutet, daß das Blockingminimum, das durch die Oberflächenatome erzeugt wird, im Vergleich zur Verteilung des Kristallverbands bei einem kleineren Rückstreuwinkel liegt. Die Relaxation läßt sich mit Gl.(2.22) direkt ausrechnen. Abbildung 5.21 zeigt den Unterschied der Minimalage ganz anschaulich anhand einer dreidimensionalen Darstellung einer Messung bei 300 K.

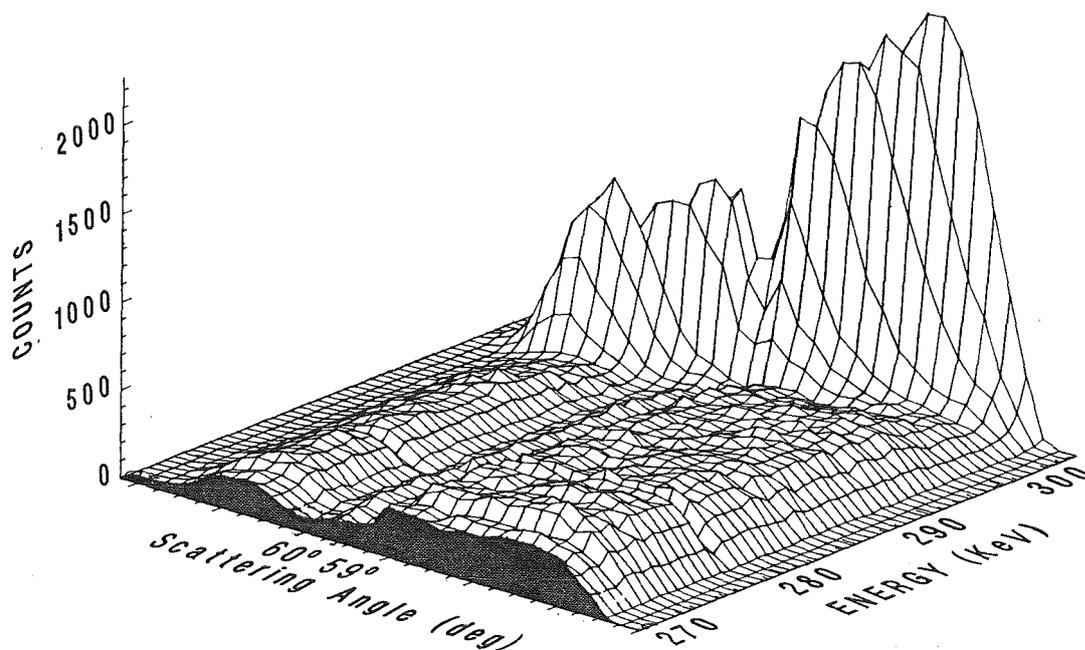


Abbildung 5.21: Intensitätsverteilung $I(E, \Theta)$, die die negative Gitterrelaxation der ersten Atomlage bei 300 K anschaulich erkennen läßt. Das Minimum des Blockingdips der Oberfläche ist etwa bei $\Theta = 59^\circ$, während sich das Blockingminimum im Kristallinneren bei $\Theta = 60^\circ$ befindet. Die Messung wurde mit 300 keV He^+ Ionen in Streugeometrie 1 durchgeführt.

Eine Auswertung nach Gl.(2.22) ist nur möglich, wenn nur 1-2 Atomlagen das Blocking-signal bilden. Bei 300 keV tragen für $T > 300$ K mehr als 3 Atomlagen zur Blockingverteilung bei. Deshalb ist ein Vergleich mit Simulationen nötig.

Die Normierungsmethode mit einem Randspektrum bietet nur eine Genauigkeit von 5%. Durch Simulationen wurde festgestellt, daß Aussagen über $\Delta d_{ij}/d$ mit $i > 2, j = i+1$ für $T > 300$ K nicht möglich sind, da sich die Blockingverteilungen wegen der hohen Energie nicht signifikant genug ändern. Die Beiträge dieser Relaxationen sind kleiner als der Fehler der Normierungsmethode. Die Diskussion der Gitterrelaxation an Au(110)

beschränkt sich deshalb für $T > 300$ K auf den ersten Interlagenabstand, der nach [18, 19] bei 300 K um -18% relaxiert ist. Copel *et al* hält in einer neueren Arbeit [19] auch einen Wert von -15% für möglich unter Berücksichtigung eines Paarungseffektes, bei dem sich in der dritten Atomlage jeweils 2 Atome um $\pm 0.07 \text{ \AA}$ auf das fehlende Oberflächenatom der 'missing row' Struktur in Richtung $\langle 001 \rangle$ verschieben.

$\Delta d_{12}/d$ wurde in einem Bereich von $\pm 20\%$ mit einer Schrittweite von 0.5% in einer Multiparametersimulation variiert und das Simulationsergebnis mit den gemessenen Blockingverteilungen verglichen. Abbildung 5.22(a) zeigt, wie sich das Simulationsergebnis für diesen Relaxationsbereich bei 400 K ändert. Teil (b) zeigt verschiedene gemessene Blockingstrukturen zwischen 60 K und 500 K. Die Simulation, die mit der Messung am besten übereinstimmte, ist als durchgezogene Linie eingezeichnet. Die Fehler dieser Relaxationsmessung bei tiefen Temperaturen werden in [70] ausführlich diskutiert.

Bei 60 K wurde mit 300 keV He^+ Ionen beste Übereinstimmung der Messung für eine Relaxation der ersten Lage von $\Delta d_{12}/d = (-15.7 \pm 1.5)\%$ und $\Delta d_{23}/d = (-4.0 \pm 1.5)\%$ gefunden. Das Buckling wurde mit $\pm 7\%$ berücksichtigt. Der Relaxationswert für Δd_{12} bleibt im Rahmen des Fehlers bis 300 K konstant. Mit $d = 1.44 \text{ \AA}$ ergibt sich eine absolute Relaxation der ersten Lage von $(-0.2 \pm 0.02) \text{ \AA}$. Eine Simulation der linearen Verschiebung Δx der obersten Atomlagen nach [34] erbrachte keine Übereinstimmung mit den Tieftemperaturmessungen [70]. Der Effekt ist entweder nicht vorhanden oder kleiner als ein Fehlerintervall von 0.067 \AA .

Für höhere Temperaturen wird der in dieser Arbeit bestimmte Mittelwert für $\Delta d_{12}/d$ kleiner. Die Fehlerbalken werden allerdings sehr viel größer, da zunehmend tiefere Lagen zur Blockingverteilung mit beitragen, obwohl der Hauptanteil der Verschiebung des Blockingminimums immer noch durch die Relaxation der ersten Lage bestimmt wird. Bei 600 K beträgt ein Mittelwert für $\Delta d_{12}/d$ aus vielen Messungen $(-7.5 \pm 2.5)\%$. Der Rückgang der Gitterrelaxation für hohe Temperaturen entspricht dem theoretisch [53] erwarteten thermischen Verhalten der Gitterrelaxation. Die Untersuchungsergebnisse beim Studium der Temperaturabhängigkeit der Gitterrelaxation an der Au(110) Oberfläche sind in Abbildung 5.23 graphisch zusammengefasst.

Die Temperaturregion, in der eine quasiflüssige Oberflächenschicht vorhanden ist, ist schraffiert eingezeichnet. Die offenen Kreise stellen Messungen mit He^+ Ionen dar, die experimentell am besten gesichert sind [70], da für sie sehr viele Kristallmodelle variiert wurden. Alle anderen Relaxationswerte wurden mit Protonen gemessen. Hält man in einem Gedankenexperiment die thermische Expansion des Kristallverbands fest und läßt nur die Oberfläche mit dem linearen Expansionskoeffizienten [4] $\alpha_B = 0.143\%$ pro 100 K expandieren, würde sich die Relaxation ausgehend von -18% [18] gemäß der gestrichelten Geraden ändern. Die strichpunktierte Kurve stellt den mittleren temperaturabhängigen Verlauf der gemessenen Gitterrelaxation $\Delta d_{12}/d$ dar.

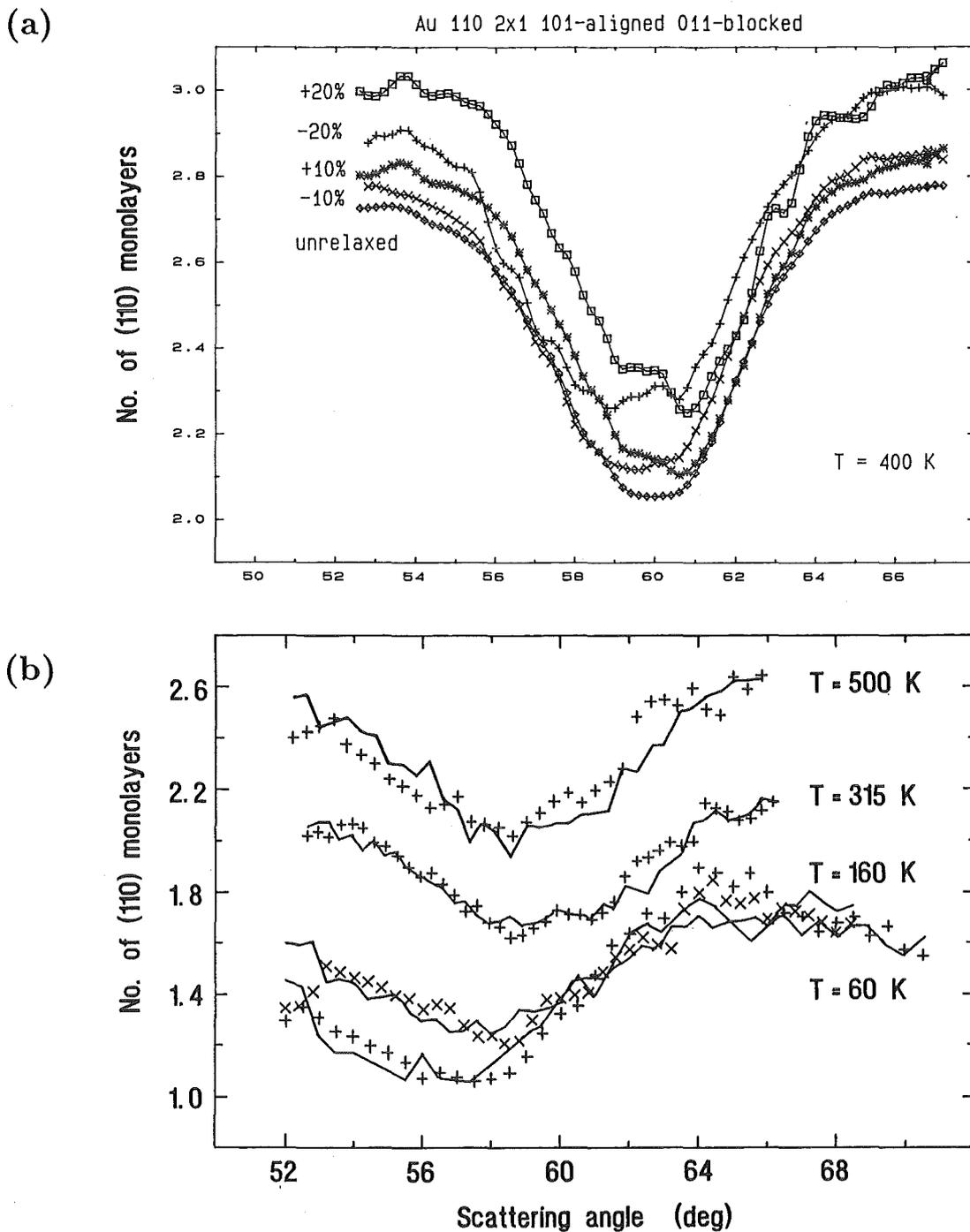


Abbildung 5.22: Vergleich zwischen simulierter und gemessener Blockingverteilung zur Ermittlung der Relaxation:

(a) Simulationen für $\pm 20\%$ Relaxation der ersten Atomlage. Es ändern sich die Höhe und das Minimum der Blockingverteilung. (b) Vergleich der Meßdaten mit der Simulation, die am besten übereinstimmt. Der Wert der Relaxation bei der jeweiligen Temperatur wird durch den Relaxationsparameter der Simulation bestimmt.

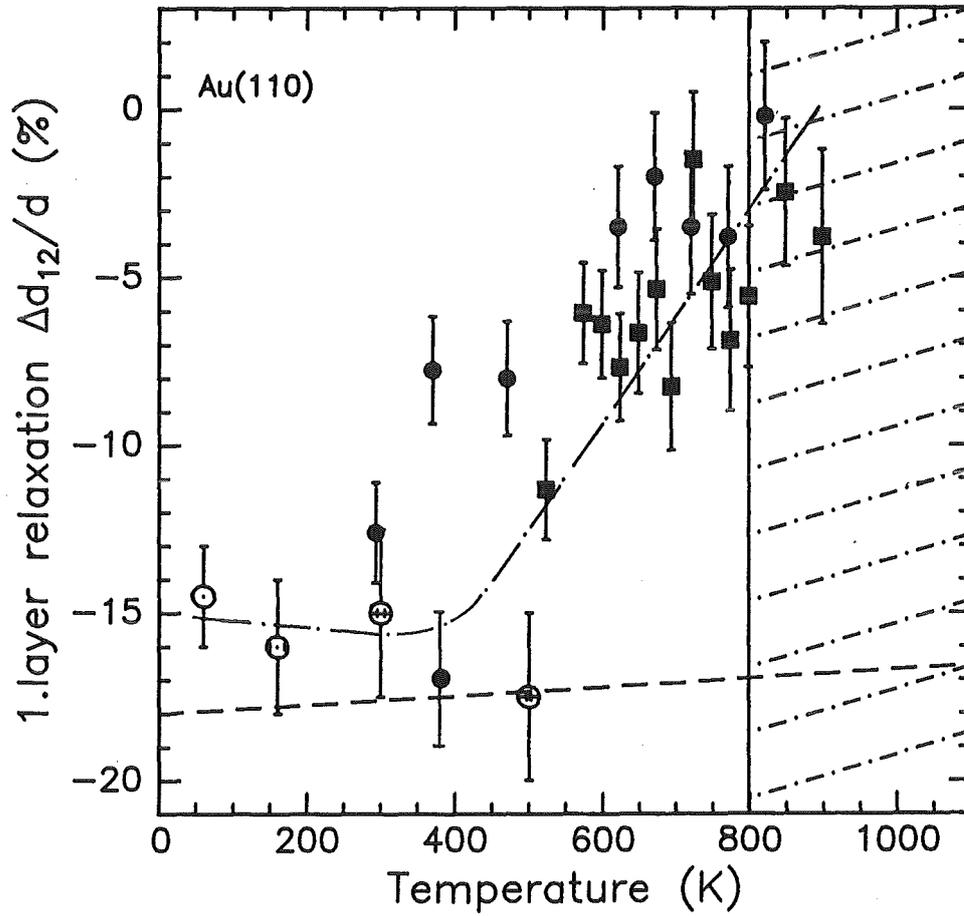


Abbildung 5.23: Gemessene Temperaturabhängigkeit der Gitterrelaxation der ersten Atomlage $\Delta d_{12}/d$ für die Au(110) Oberfläche. Die strichpunktlierte Kurve entspricht dem Verlauf des Mittelwertes und die gestrichelte Linie dem Verlauf gemäß des Expansionskoeffizienten im Kristallinneren. Der Premelting Bereich ist schraffiert dargestellt.

5.2.8 Diskussion der Au(110) Daten

Die MEIS Experimente an der Au(110) Oberfläche erbrachten Hinweise auf den erwarteten Roughening Übergang. Konsistent zu LEED Messungen [87] konnte der Temperaturbereich, in der dieser Übergang stattfindet, auf ein Intervall von (680 ± 20) K eingeschränkt werden. Die Au Oberfläche dekonstruiert bei 650 K mit einem Phasenübergang von $(2 \times 1) \rightarrow (1 \times 1)$ von einer 'missing row' rekonstruierten zu einer unrekonstruierten Struktur. Das thermische Verhalten der Blockingverteilung läßt auf eine bis 680 K zunehmende Stufendichte schließen. Die Analyse der Oberflächenpeakbreite ergibt eine mittlere Stufenhöhe von 2 Atomlagen. Für Temperaturen $T > 680$ K lassen sich die MEIS Ergebnisse mit einer abnehmenden Stufendichte interpretieren.

Der Roughening Übergang bei 680 K stellt eine Vorstufe des Oberflächenschmelzens dar. Es ist denkbar, daß die eingangs erwähnte anomale thermische Expansion der Oberfläche bei T_c sowohl Roughening als auch Premelting durch die Verschiebung der atomaren Gleichgewichtslagen begünstigt. Der Premelting Effekt der unrekonstruierten Au(110) Oberfläche setzt bei (770 ± 10) K ein. Von dieser Temperatur an wächst eine quasiflüssige, ungeordnete Oberflächenschicht an. Die Temperaturabhängigkeit der Schichtdicke läßt sich mit dem logarithmischen Gesetz beschreiben, das aus der theoretischen Landau-Ginzburg Beschreibung des Premelting Effektes folgt. Das logarithmische Gesetz wurde bis 90 K unterhalb des Schmelzpunktes überprüft. Dort sind 2.5 (110) Monolagen oder 2.122×10^{15} Atome/cm² ungeordnet. Ein Übergang in ein Potenzgesetz wurde nicht beobachtet, ist aber sehr dicht am Schmelzpunkt nicht auszuschließen [106]. Die Wechselwirkung zwischen den Atomen der ungeordneten Schicht entspricht der von kurzreichweitigen Kräften. Die Korrelationslänge ξ der Nahordnung wurde mit $3.9 \pm 0.2 \text{ \AA}$ bestimmt. Aus dem Verlauf des logarithmischen Anwachsens ergibt sich eine freie Energiebilanz von $\Delta\gamma = 46.6 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$. Die bestimmten Kenngrößen für Premelting bestätigen sehr schön die Ergebnisse einer molekulardynamischen Simulation [23], welche im Rahmen ihrer Fehler auf dieselben Werte führte. Au(110) ist neben Pb(110) [31] und Al(110) [39] die dritte fcc(110) Metalloberfläche, die diesen Effekt zeigt.

Für die Au(110)(2×1) Oberfläche wurde zum ersten Mal die Gitterrelaxation in einem großen Temperaturbereich von 60 K bis 800 K gemessen. Sie beträgt bei 60 K $\Delta d_{12}/d = (-15.7 \pm 1.5)\%$ und bleibt bis Raumtemperatur im Rahmen des Fehlers konstant. Die gemessene Relaxation $\Delta d_{12}/d(T = 300 \text{ K})$ bestätigt den für Raumtemperatur bereits bekannten Wert nach [19]. Die Relaxation der zweiten Atomlage Δd_{23} ließ sich nur bis 160 K sinnvoll bestimmen. Der experimentelle Wert für $\Delta d_{23}/d$ ist $(-4 \pm 2)\%$ und stimmt mit einer molekulardynamischen Modellrechnung [34] überein. Für höhere Temperaturen nimmt die Relaxation der ersten Lage ab. Auch dies ist eine Folge der starken Änderung des thermischen Gitterexpansionskoeffizienten bei T_c . Bei 600 K beträgt der experimentelle Wert $(-7.5 \pm 2.5)\%$. Das Buckling der dritten Atomlage wurde mit $\pm 7\%$ in den Simulationsmodellen berücksichtigt und erbrachte zusammen mit obigen Relaxationswerten Übereinstimmung mit den gemessenen Blockingverteilungen. Die vorausgesagte lineare Verschiebung [34] der ersten und zweiten Lage $\Delta x_{1,2}$ kann mit einem Fehler von 0.067 \AA ausgeschlossen werden.

5.3 Ergebnisse für die Au(111) Oberfläche

5.3.1 Oberflächencharakterisierung

Unter den Metalloberflächen nimmt die Au (111) Oberfläche eine Sonderstellung ein. Sie ist die einzige Metalloberfläche, die auch für die dichtest gepackte Oberflächenorientierung eine Rekonstruktion der Oberfläche zeigt.

Dies wurde sowohl durch LEED [49] und RHEED [62, 75] Experimente, als auch Röntgen- [64, 90] und Heliumatomstreuung [44, 117] bestätigt. Die einzigartige Rekonstruktion von Au(111) [94] ist durch eine $((22 \pm 1) \times \sqrt{3})$ große Einheitszelle charakterisiert. Dies bedeutet, daß in der obersten Atomlage 24 Atome den Platz von 23 Atomen entlang der $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ Richtung einnehmen, wodurch eine wellenförmige Struktur entsteht. Innerhalb dieser Einheitszelle wechseln die Atome von fcc Stapelung (ABC) zu einer Region mit hcp Stapelung (ABA) und zurück zu fcc. Dies verursacht an der Oberfläche eine Streifenstruktur mit fcc- und hcp-artigen Streifen in Richtung der $\langle 11\bar{2} \rangle$ Kristallrichtung, die orthogonal zu $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ ist.

Es wurde weiterhin mit Heliumatomstreuung HAS [44] und Rastertunnelmikroskopie STM ² [117] gezeigt, daß die periodischen Änderungen der Stapelung von ABC nach ABA die Form von Solitonen annehmen kann, wobei die Atome in brückenartiger Position über zwei Atomen der zweiten Lage sitzen. Erst vor kurzem wurde durch Röntgenuntersuchungen [90] ein Phasenübergang erster Ordnung bei 870 K nachgewiesen. Die

²Scanning Tunneling Microscopy

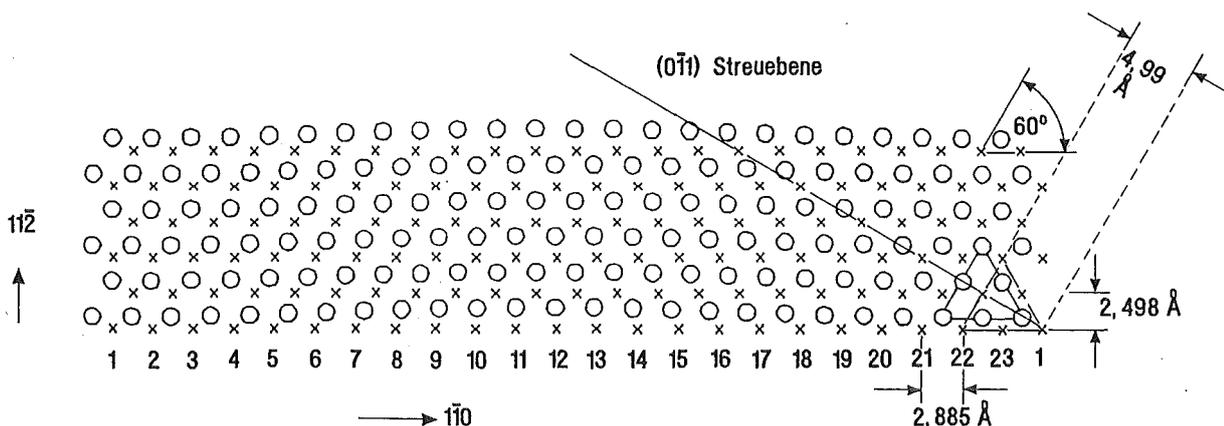


Abbildung 5.24: Die Rekonstruktion der Au(111) Oberfläche wird durch eine $((22 \pm 1) \times \sqrt{3})$ Einheitszelle charakterisiert. Es entsteht eine wellenförmige Struktur der ersten Atomlage, da 24 Atome den Platz von 23 Atomen entlang der $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ Richtung einnehmen. Die periodischen Änderungen zwischen fcc- und hcp-artiger Stapelung nimmt die Form von Solitonen [44] an. Die Kreise stellen die Atome der ersten Lage, die Kreuze die Positionen der Atome in der zweiten Lage dar.

Rekonstruktion beginnt bei 865 K ihre langreichweitige Ordnung zu verlieren und wandelt sich in eine nahgeordnete Phase um, die sich bis 880 K vollständig ausgebildet hat. In dieser Phase hat die oberste Atomlage eine hexagonale Symetrie, die im Vergleich zu (111) Ebenen des Kristallinneren im Mittel isotrop komprimiert ist. Das Röntgenexperiment sagt außerdem eine Expansion des ersten Interlagenabstandes von 3% voraus. Für die Gitterrelaxation gilt damit $\Delta d_{12}/d = +3\%$. Eine Darstellung der komplizierten Rekonstruktion der (111) Oberfläche zeigt Abbildung 5.24.

Molekulardynamik Simulationen [12, 13], die unter Verwendung eines Vielkörperkräftemodells (glue model) durchgeführt wurden, sagen ein unterschiedliches Schmelzverhalten für die rekonstruierte und die unrekonstruierte Au(111) Oberfläche voraus. Die Modellrechnung ergab, daß die rekonstruierte Oberfläche kein Premelting zeigt und bis T_M stabil bleibt, während sich 2 ungeordnete Atomlagen auf der unrekonstruierten Oberfläche 100 K unterhalb von T_M bilden können. Es wird vorausgesagt, daß diese Anzahl ungeordneter Lagen mit Annäherung an den Schmelzpunkt konstant bleibt. Dieses Verhalten entspricht dem von blockiertem Oberflächenschmelzen (Blocked Melting). Experimentelle Hinweise für Blocked Melting sind bisher nur für rekonstruierte Diamantgitter an der Ge(111) Oberfläche gefunden worden [40], wo die ungeordnete Schicht 100 K unterhalb von T_M etwa 1 Monolage dick ist.

Mit dieser MEIS Untersuchung wurde die Struktur der Au(111) Oberfläche von Raumtemperatur bis zum Schmelzpunkt überprüft. Es sollte geklärt werden, ob ein Oberflächenschmelzen für Au(111) vorhanden ist. Die Experimente wurden auch unter dem Aspekt durchgeführt, daß man für die unrekonstruierte Au(111) Oberfläche, als die dichtest gepackte niedrigindizierte Au Oberfläche mit einer Einheitszellenfläche der obersten Lage von $(2.8 \times 2.5) \text{Å}^2$, kein Premelting mit einem logarithmischen Gesetz erwartet. Die Grenzflächenenergie γ_{sv} zeigt für verschieden orientierte Oberflächen im allgemeinen eine Anisotropie. Für Pb(111) Oberflächen [76] wurde ein um 6% kleinerer Wert als für die (110) Oberfläche gemessen. Da γ_{sl} nach Tabelle 5.4 etwa um einen Faktor 7 kleiner ist, fällt eine Anisotropie von γ_{sl} um wenige % bei der Berechnung von $\Delta\gamma$ weit weniger ins Gewicht als die Anisotropie von γ_{sv} . Nimmt man für Au(111) ebenfalls eine Anisotropie von 6% für γ_{sv} und γ_{sl} an, würde sich für $\Delta\gamma$ ein negativer Wert von $-36.8 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ ergeben. Falls für Au(111) tatsächlich $\Delta\gamma < 0$ gilt, erwartet man aus der in Kapitel 4 beschriebenen thermodynamischen Betrachtung keinen Premelting Effekt mit logarithmischen Wachstumsgesetz. Falls $\Delta\gamma$ aber sehr klein und positiv ist, wäre ein Oberflächenschmelzen energetisch möglich.

5.3.2 Experimentvorbereitung

Die Au(111) Probe hat die gleichen Dimensionen wie die Au(110) Probe, die in Kapitel 5.2.2 beschrieben wurde. Die Genauigkeit der Orientierung parallel zu den (111) Ebenen ist 10° . Der Au(111) Kristall wurde mit einem Golddraht auf dem Probenhalter befestigt. Die Reinigung der Oberfläche erfolgte standardmäßig durch Sputtern mit Ar^+ Ionen. Die Oberfläche wurde dazu für mehrere Stunden mit 1.5 keV Ar^+ Ionen mit 30 mA

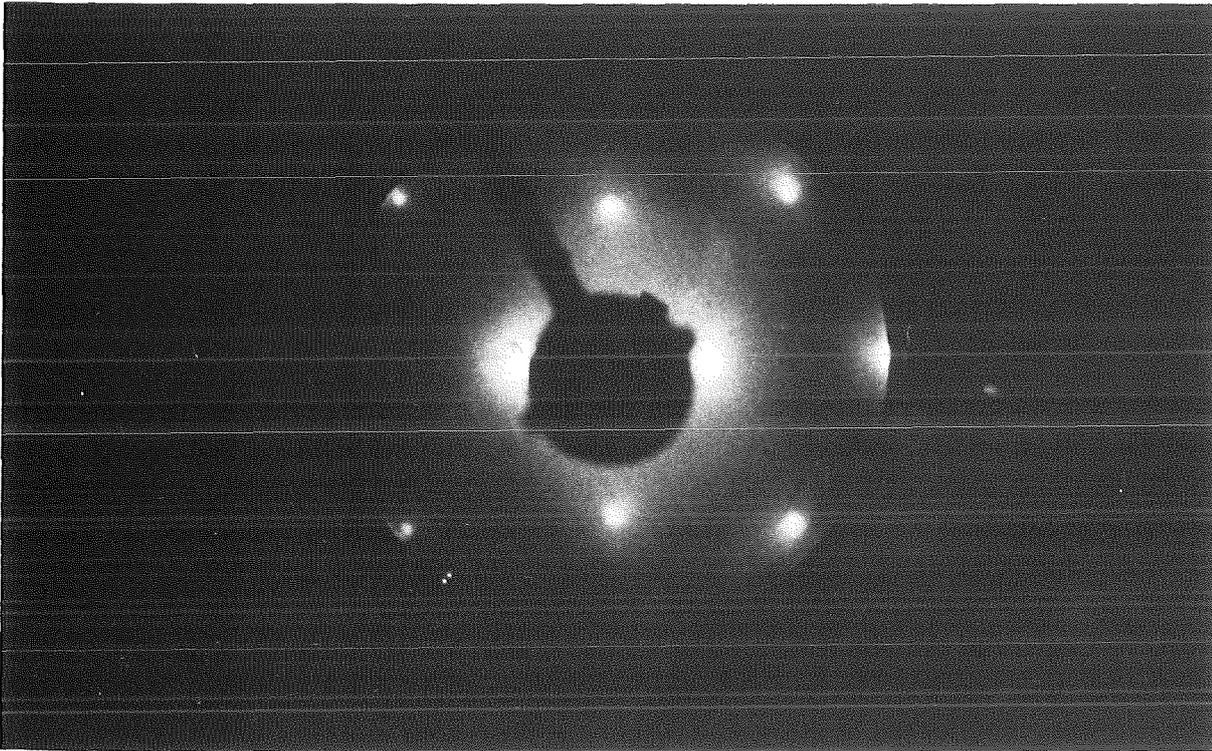


Abbildung 5.25: Typisches hexagonales LEED Beugungsbild der Au(111) Oberfläche bei Raumtemperatur. Die Elektronenenergie beträgt 55 eV.

Emissionsstrom unter 45° Einfallswinkel beschossen, 2 Tage bei 750 K getempert, 2 h bei 0.5 keV gesputtert und schließlich 10 min bei 750 K ausgeheilt. Mit MEIS wurden keine Kontaminationen mit einer Auflösung von 8% einer Monolage festgestellt. Die LEED Untersuchung zeigte bei 55 eV Elektronenenergie das typische hexagonale LEED Bild der Au(111) Oberfläche, wie dies die in Abbildung 5.25 mit einer Fotografie dokumentiert ist.

Als Projektil für das MEIS Experiment wurde Protonen H^+ mit einer Energie von 100 keV und in einem Experiment von 75 keV verwendet. Um diese für ein Van de Graaf System sehr schwierig zu stabilisierende niedrige Energie zu erreichen, wurde ein Strahl aus molekularem Wasserstoff H_2 mit 200 keV bzw. 150 keV Energie beschleunigt. Beim Auftreffen auf die Oberfläche bricht das Wasserstoffmolekül in je zwei Protonen mit 100 keV bzw. 75 keV in Vorwärtsrichtung auf. Der Impulsübertrag auf die Protonen, der möglicherweise eine Winkelunschärfe entlang der Einfallsrichtung bewirken würde, ist vernachlässigbar klein, wenn man die Bindungsenergie, die in der Größenordnung einiger eV ist, mit der gesamten kinetischen Energie vergleicht. Die Oberflächensensitivität wird durch Verwendung von Energien kleiner als 300 keV erhöht, da der Radius des Schattenkonus $\sim \sqrt{1/E}$ ist (vgl. Gl.2.8). Das Experiment findet unter UHV Bedingungen mit einem Druck von $4 \cdot 10^{-8}$ Pa statt. Verglichen mit dem Au Dampfdruck von $8 \cdot 10^{-8}$ Pa bei 1000 K, kann wegen der geringen Ausgasrate von Au Atomen angenommen werden, daß das Experiment im Vakuum einem Experiment im Gleichgewicht mit Au Dampf entspricht. Die Protonenstrahl wurde entlang der $\langle 100 \rangle$ Richtung mit einer Genauigkeit von 0.05° ausgerichtet und die Mittelachse des TEA mit der Blockingrichtung $\langle 011 \rangle$ in Übereinstimmung gebracht. Die Streuung erfolgt damit in der $(0\bar{1}1)$ Ebene, die in Ab-

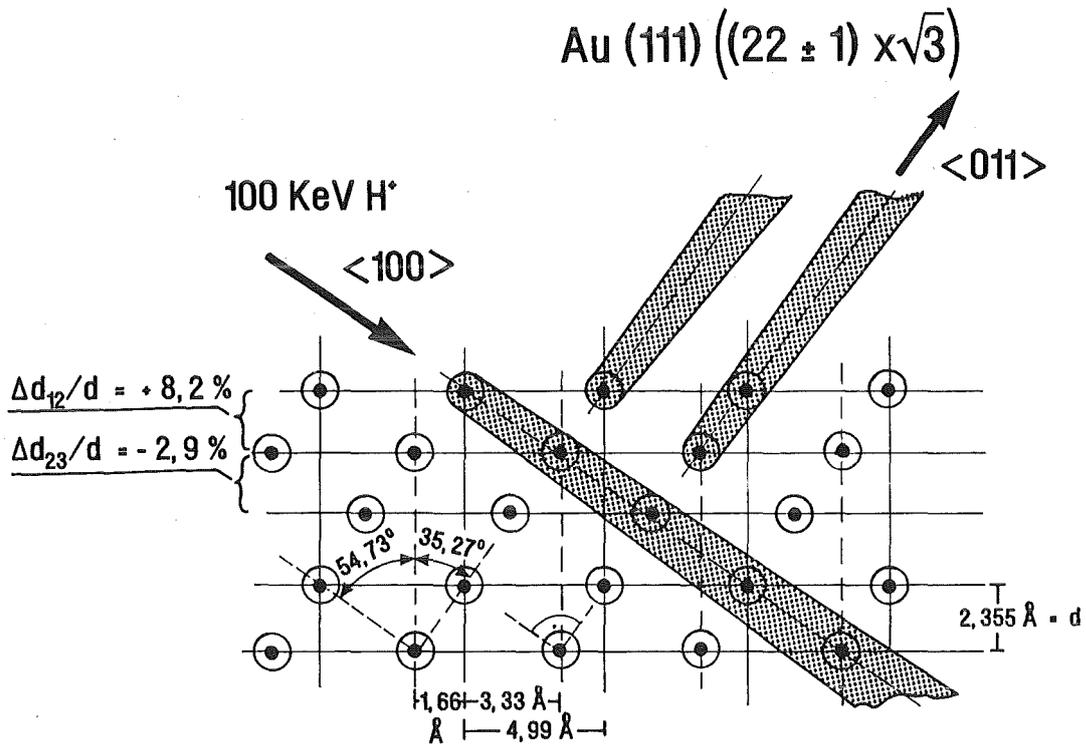


Abbildung 5.26: Schnitt in der (0 $\bar{1}1$) Streuebene durch die Au(111) Oberfläche. Die angegebenen Relaxationswerte werden in Kapitel 5.3.5 diskutiert.

bildung 5.24 als durchgezogene Linie eingezeichnet ist. Einen Schnitt in der Streuebene stellt Abbildung 5.26 dar, die das Tiefenprofil der Au(111) Oberfläche veranschaulicht.

5.3.3 Dekonstruktion und 'Blocked Melting'

Zwischen 300 K und $T_M = 1336.7$ wurden mehrere MEIS Experimente für ansteigende und abfallende Temperaturen durchgeführt. Die Experimente erfolgten an verschiedenen Au(111) Kristallen und an verschiedenen Auftreffpunkten auf der Probe, um mögliche Strukturänderungen auf Reversibilität und Reproduzierbarkeit zu testen. Für jede Temperatur wurde der Mittelwert sichtbarer (111) Monolagen innerhalb des FWHM des Blockingdips berechnet. Eine (111) Monolage entspricht dabei einer Flächendichte von $1.38 \cdot 10^{15}$ Atomen pro cm^2 . Die Messungen wurden mit Monte Carlo Simulationen für die unrekonstruierte Oberfläche verglichen.

Die Simulationen berücksichtigen die mittlere Schwingungsamplituden, Kristallstruktur und Relaxationen. Die Schwingungsamplituden, die sich aus der Debyetemperatur $\Theta_D = 170\text{K}$ errechnen, wurden im Kristallinneren mit 0.09\AA bei 320 K sowie 0.16\AA bei 990 K simuliert und an der Oberfläche um 50% für die erste und 30% für die zweite Atomlage überhöht. Die Simulationen wurden für 100 keV und 75 keV Strahlenergie durchgeführt.

Die gemessene Anzahl sichtbarer (111) Monolagen für obigen Temperaturbereich zeigt Abbildung 5.27. Die mittlere Anzahl sichtbarer (111) Monolagen steigt langsam von 1.4 ML bei 300 K bis 2.0 ML bei 900 K an. Die eingezeichnete Gerade stellt das Ergebnis der Monte Carlo Simulation für die unrekonstruierte Oberfläche dar. Die Dreieckssymbole sind Ergebnisse aus Messungen an einem zweiten Au(111) Kristall. Der Unterschied zwischen Simulation und Messung von 0.5 ML unterhalb von 900 K wird auf die $((22 \pm 1) \times \sqrt{3})$ Solitonen Rekonstruktion zurückgeführt, die einen zusätzlichen Beitrag zur Anzahl sichtbarer Monolagen verursacht.

Zwischen 900 K und 1050 K nimmt die Anzahl sichtbarer Monolagen ab und die Messung stimmt mit der Simulation überein. Dies zeigt einen Verlust der Rekonstruktion bei einer Dekonstruktionstemperatur von $T_{dec} = (950 \pm 50)\text{K}$ an. Für Temperaturen größer als T_{dec} ist die Differenz zwischen gemessener und simulierter Anzahl sichtbarer Monolagen ein direkter Wert für die Dicke der ungeordneten Schicht.

Bei einer Sprungtemperatur $T^* = 1070$ K, die 80% T_M entspricht, ist ein dramatischer Anstieg der Fläche unter dem Oberflächenpeak zu beobachten. Innerhalb von nur etwa 40 K über T^* werden die obersten Atomlagen ungeordnet. Eine dünne quasiflüssige Oberflächenschicht bildet sich. Die Höhe des stufenartigen Anwachsens war in zwei Experimenten (A) bei 100 keV Strahlenergie 2.8 ML. In einem einzigen Experiment (B) bei 75 keV Strahlenergie beobachtet man nur 1.3 ML. Um dieses Experiment bei 75 keV mit den Experimenten bei 100 keV Strahlenergie vergleichen zu können, wurden die Daten um die Differenz zwischen zwei Monte Carlo Simulationen für 75 keV und 100 keV normiert. Die Differenz zwischen den Simulationsergebnissen beträgt nur etwa 15%, was der Quadratwurzel aus dem Verhältnis der Strahlenergien entspricht. Korrigiert wurde um einen Wert von 0.2 ML. Dies ist aber nur unwesentlich größer als der Fehler von 0.1 ML. Der beobachtete Unordnungsprozeß ist bei einer Temperatur von etwa 1120 K abgeschlossen.

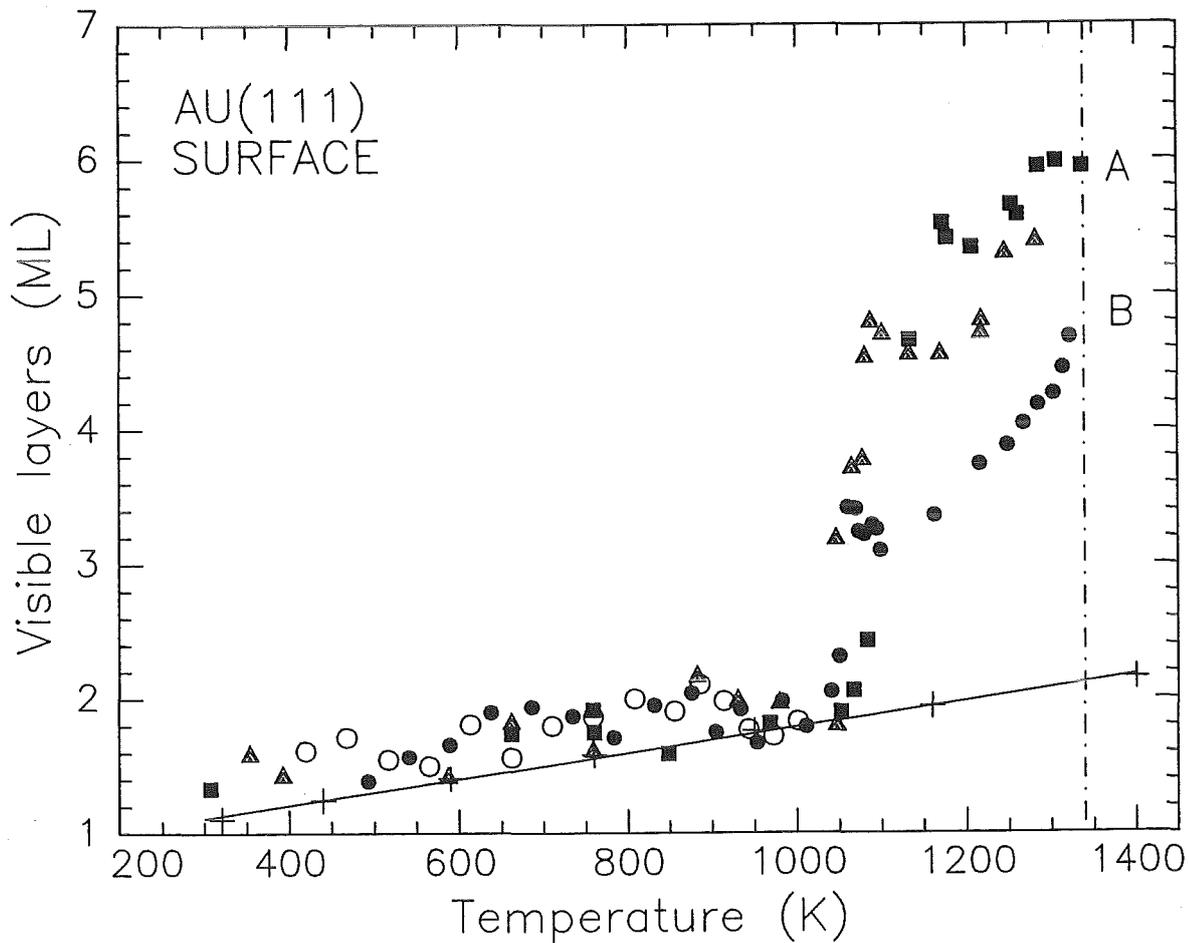


Abbildung 5.27: Sichtbare (111) Monolagen als Funktion der Temperatur. Verschiedene Symbole deuten verschiedene Messungen an. Die Δ Symbole ergaben sich für Messungen an einem zweiten (111) Kristall. Die \bullet Symbole wurden bei 75 keV, alle anderen Meßwerte bei 100 keV Strahlenergie durchgeführt. Die Daten für 75 keV wurden um den Unterschied zwischen einer Monte Carlo Simulation für 75 keV und 100 keV nach oben korrigiert. Die Gerade durch die Kreuzsymbole stellt das Ergebnis der Monte Carlo Simulation für 100 keV dar. Die Ergebnisse (A) und (B) werden im Text diskutiert.

Die quasiflüssige Schicht der Meßreihe (A) wächst für $T > T^*$ langsamer an als es im Vergleich zu einem logarithmischen Wachstumsgesetz erwartet wird. Die Schichtdicke läßt sich nicht sinnvoll mit Gleichung 4.12 parameterisieren und scheint kein logarithmisches Wachstumsgesetz zu zeigen. In der Nähe von $T=T_M$ ist die Schicht auf den konstanten Wert von 3.8 ML angewachsen. In erster Näherung ist der Anstieg für $T^* < T < T_M$ linear. Beim Abkühlen der Probe auf 600 K zeigte sich, daß der Effekt reversibel ist. Es wurde kein Hysteresiseffekt für T^* unter Annahme eines Fehlers von 20 K für die Sprungtemperatur gefunden.

Die Meßreihe bei 75 keV (B) zeigt nach dem sprunghaften Anstieg um 1.3 ML ein Wachstumsgesetz. Gründe für das unterschiedliche Verhalten zwischen (A) und (B) könnten die

kleinere Energie im Fall (B) oder Reinheitsunterschiede von kleiner als 8% einer Monolage sein. Bis zum Schmelzpunkt wächst die sprunghaft ungeordnete Schicht im Fall (B) von 1.3 ML auf insgesamt 2.6 ML an. Messung (B) bedarf aber noch weiterer Klärung und Reproduktionsmessungen.

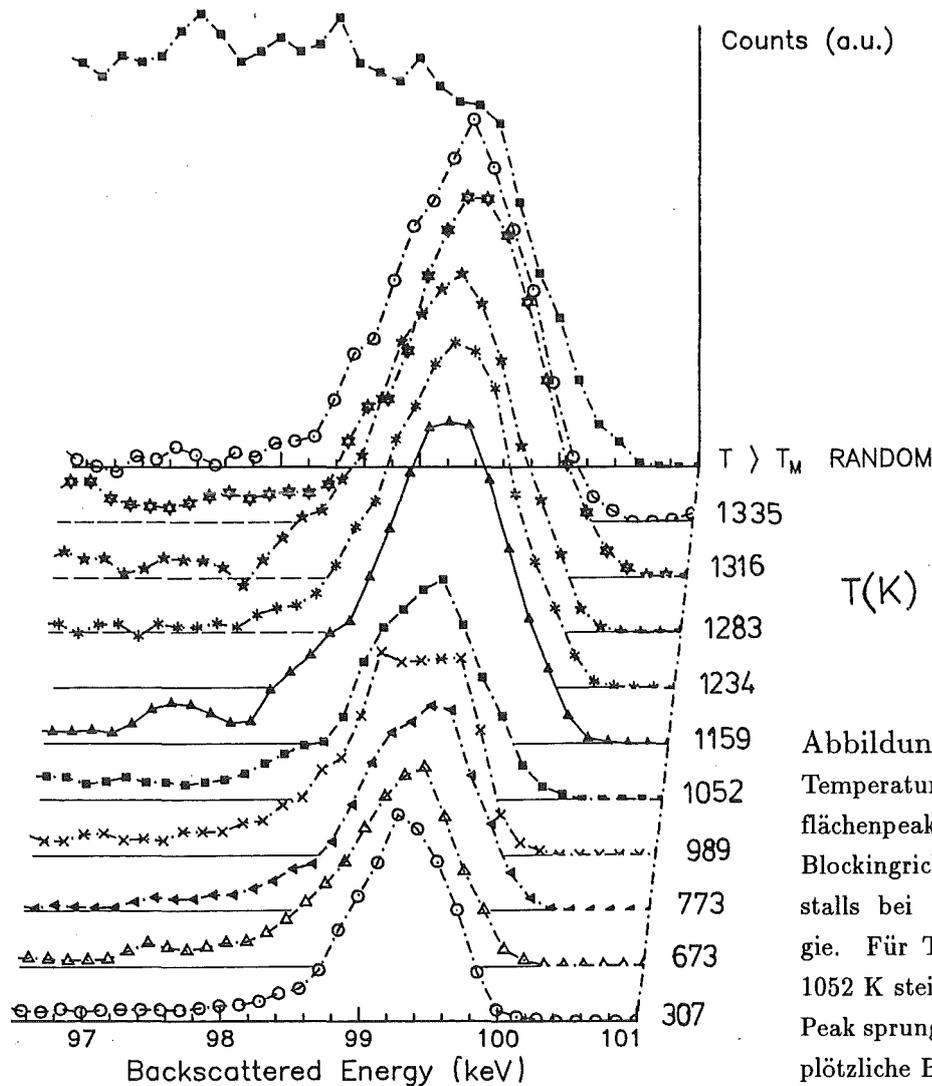


Abbildung 5.28:

Temperaturabhängigkeit der Oberflächenpeaks entlang der $\langle 011 \rangle$ Blockingrichtung eines Au(111) Kristalls bei 100 keV Protonenenergie. Für Temperaturen größer als 1052 K steigt die Fläche unter dem Peak sprunghaft an. Dies deutet auf plötzliche Bildung einer ungeordneten Oberfläche hin.

Es kann ausgeschlossen werden, daß der Effekt durch eine Strahlenschädigung der Oberfläche verursacht wurde, da der χ_{min} Wert hinter dem Oberflächenpeak linear ansteigt. Die Oberflächenpeaks, deren Integral die Werte für die sichtbaren Lagen in Abbildung 5.27 bestimmt, zeigt Abbildung 5.28 für einige typische Temperaturen. Der plötzliche Anstieg der Fläche unter dem Peak für $T > 1052$ K ist deutlich sichtbar.

Das Randomspektrum im Hintergrund der Abbildung wurde auf polykristallinem Au gemessen, nachdem der Kristall 'unbeabsichtigt' geschmolzen und wieder abgekühlt wurde. Mit diesem Spektrum wurden die Daten kalibriert. Die Integration über den Peak für jeden Rückstreuwinkel führt auf die Blockingstruktur in $\langle 011 \rangle$ Richtung. Für einige ausgewählte Temperaturen sind diese Blockingverteilungen in Abbildung 5.29 dargestellt.

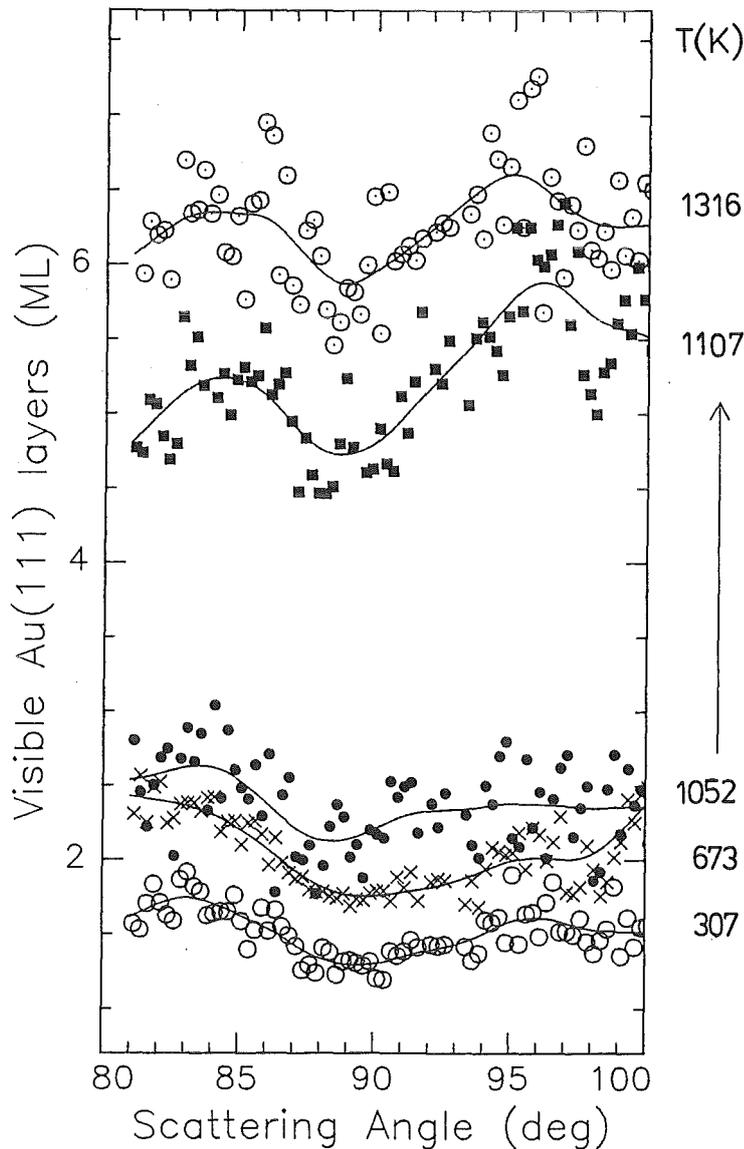


Abbildung 5.29:

Temperaturabhängigkeit der Blockingverteilungen der Au(111) Oberfläche entlang $\langle 011 \rangle$. Ab 1052 K steigt die Anzahl sichtbarer Monolagen im Minimum der Verteilung sprunghaft an. Durch die Oberflächenunordnung wird die Blockingstruktur für $T > T^*$ stark verschmiert. Die Linie ist eine Anpassungskurve an die Daten.

Der Effekt ist nicht durch ein starkes anomales Anwachsen der mittleren thermischen Schwingungsamplitude σ zu erklären. Dies kann leicht überprüft werden, indem die Breite des Blockingdips im Kristallinneren über der Temperatur aufgetragen wird. Ein anomales Schwingungsverhalten wäre in einer Anomalie der FWHM(T) Kurve sichtbar. Die Blockingverteilungen wurden hinter dem Oberflächenpeak bei 97.8 keV rückgestreuter Energie gemessen, was einer Tiefe von 7-8 (111) Atomlagen entspricht.

Die Überprüfung mehrerer Kristallrichtungen ergab eine kontinuierliche Abnahme der Blockingdipbreite. Dieses Verhalten deutet auf eine zur Temperatur proportionale Zunahme der mittleren thermischen Schwingungsamplitude σ hin. Das beschriebene Verhalten veranschaulicht Abbildung 5.30.

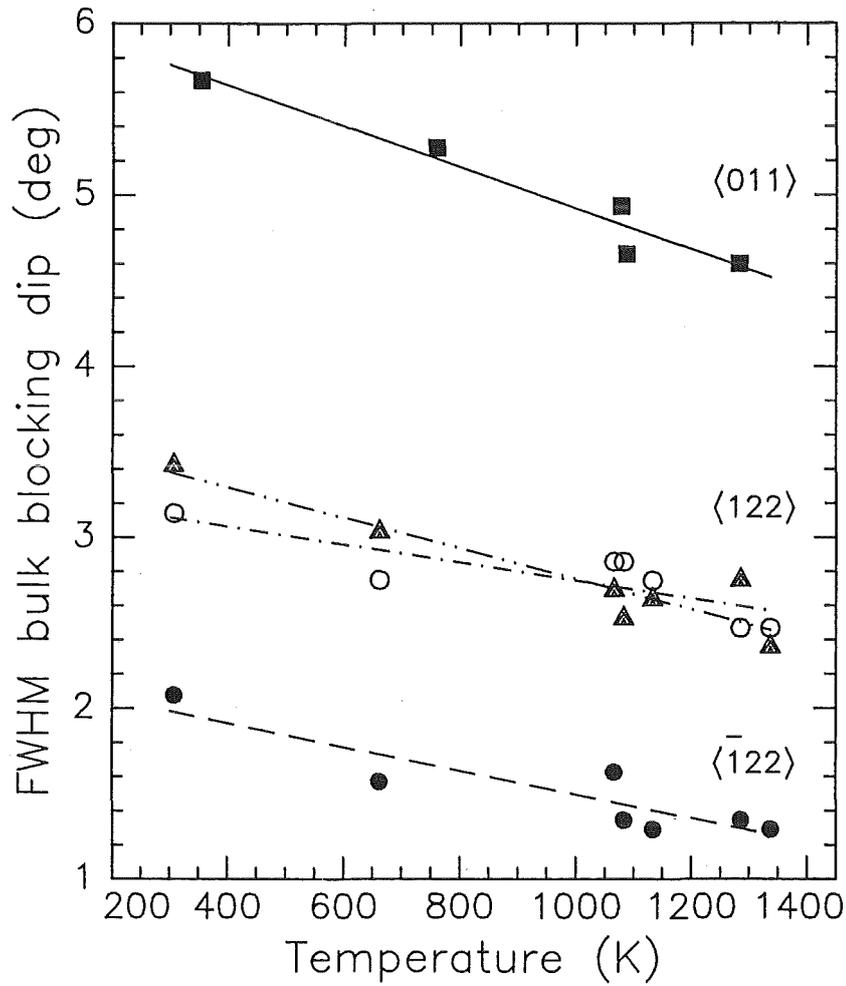


Abbildung 5.30: FWHM verschiedener Blockingverteilungen, die direkt hinter dem Oberflächenpeak bei 97.8 keV rückgestreuter Energie gemessen wurden. Die Blockingverteilungen bei 97.8 keV, deren Halbwertsbreite bestimmt wurde, stammen in etwa von der 7. und 8. (111) Atomlage.

5.3.4 Diskussion der Au(111) Blocked Melting Daten

Die Ergebnisse dieser MEIS Messung zeigen offensichtlich eine Analogie zu molekulardynamischen Simulationen [12, 13, 97, 98]. Dort wurde gezeigt, daß 2 ML der unrekonstruierten Au(111) Oberfläche 100 K unterhalb von T_M sprunghaft quasiflüssig werden. In der Simulation bleibt die Dicke der ungeordneten Schicht nicht nur bis zum Schmelzpunkt konstant, sondern sogar bis zu einer simulierten Überhitzung des Kristalls auf T_M+100 K.

Die MEIS Ergebnisse an der Au(111) Oberfläche zeigen einen sprunghaften Anstieg um 2.8 ungeordnete (111) Monolagen bereits 260 K unterhalb des Schmelzpunktes bei $T^*=(1070\pm 20)$ K. Der reproduzierbare und reversible Effekt zeigt kein Hystereseverhalten der Sprungtemperatur im Rahmen des Fehlers. Der Ordnungs-Unordnungsübergang geschieht für die unrekonstruierte Oberfläche, die bei $T_{dec}=950\pm 50$ K einen Dekonstruktionsübergang $((22\pm 1)\times\sqrt{3})\rightarrow(1\times 1)$ erfährt.

Die unreproduzierten Daten bei 75 keV tragen rein statistisch weniger zum Gesamtbild bei. Es kann sich aber um einen intermediären Zustand, einer Mischung zwischen Blocked Melting und Premelting handeln, bei dem sich 1.4 ML sprunghaft in eine ungeordnete Schicht verwandeln und durch kurzreichweitige Kräfte ein weiteres logarithmisches Wachstum ermöglicht wird. In Meßreihe (B) wurde eine niedrigere Ionenenergie von 75 keV verwendet. Die Tiefenauflösung des Detektors (vgl. Anhang A.2.1) ist für kleine Ionenenergien größer. Daher ist es denkbar, daß das Wachstumsgesetz wegen der kleineren Ionenenergie besser meßbar war. Eine Auswertung der Daten (B) nach dem logarithmischen Wachstumsgesetz aus Gleichung 4.12 ergibt

$$N_{eq}(T) = (4.64 \pm 0.01) \cdot 10^{14} \ln \left(\frac{388.9 \pm 1.5}{T_M - T} \right) \quad [\text{Atome} \cdot \text{cm}^{-2}]. \quad (5.6)$$

Daß diese Parameterisierung eine gute Anpassung ergibt, zeigt Abbildung 5.31, in der die ungeordnete Schichtdicke, die zu den sprunghaft gebildeten 1.4 ML hinzuwächst, gegen eine logarithmische (T_M-T) Skala aufgetragen ist.

Mit dieser Parameterisierung erhält man für die Korrelationslänge der Nahordnung ξ $1.6\pm 0.2\text{Å}$ und für die Energiebilanz $\Delta\gamma^{(111)}$ der spezifischen Grenzflächenenergien einen Wert von $11.3\times 10^{-3}\text{J/m}^2$. Durch Korrektur der spezifischen Grenzflächenenergien der (110) Oberfläche aus Tabelle 5.4 auf Seite 69 mit dem experimentellen Wert $\Delta\gamma^{(110)}=46.6\text{mJ/m}^2$ erhält man für $\gamma_{sv}^{(111)}$ und $\gamma_{sl}^{(111)}$ eine Anisotropie von -3% im Vergleich zu den Grenzflächenenergien der (110) Oberfläche. Dieser Wert stimmt in der Größenordnung überein mit Werten von Engel *et al.* [22], der folgende Anisotropie für $\gamma_{sv}^{(111)}$ bestimmte

$$\gamma_{sv}^{(111)} = \gamma_{sv}^{(110)} - 4.9\% \cdot \gamma_{sv}^{(110)}. \quad (5.7)$$

Für den reproduzierbaren Teil der Daten zeigt sich, daß die Anzahl der ungeordneten Lagen nicht mit einem logarithmischen Wachstumsgesetz parameterisierbar ist, da sich

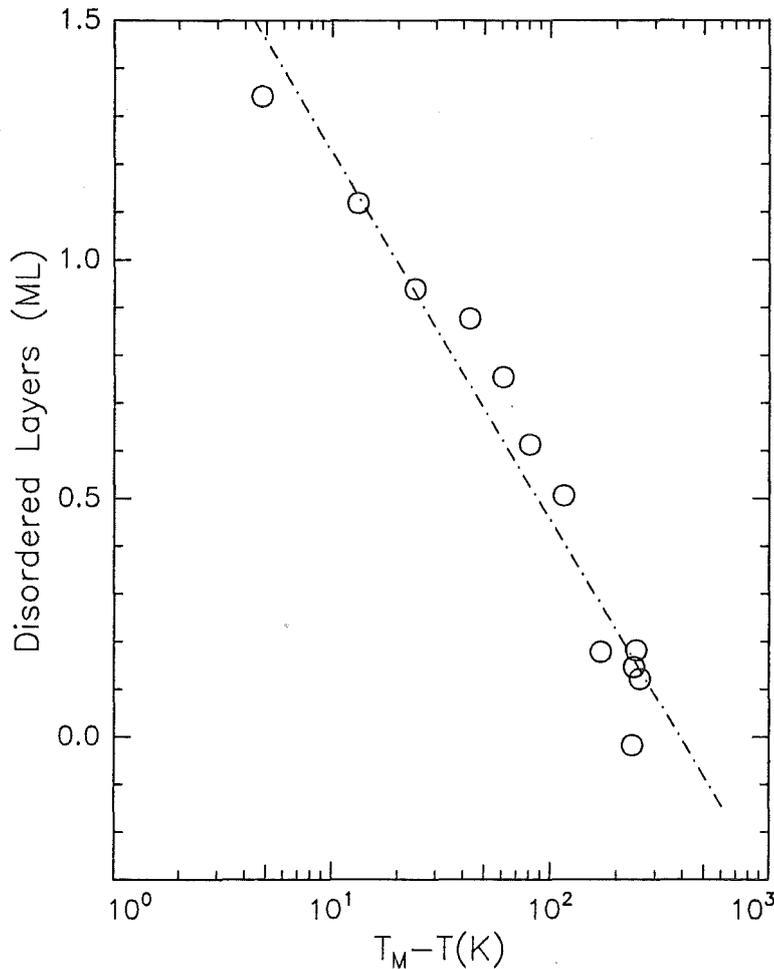


Abbildung 5.31: Anzahl ungeordneter Monolagen aus Meßreihe (B) über einer logarithmischen und invertierten Temperaturskala.

eine eventuell stufenförmig mit der Temperatur anwachsende Unordnung für $T > T^*$ fortsetzt. Um diese Aussage treffen zu können, müßten aber noch mehr Punkte im Hochtemperaturbereich gemessen werden. Der Verlauf der Messreihe (A) aus Abb.5.27 zeigt aber im Mittel einen leichten linearen Anstieg der Anzahl ungeordneter Lagen. Beginnend bei sprunghaft gebildeten 2.8 ML geht die ungeordnete Schichtdicke bei T_M in einen Sättigungsbereich von 3-4 ML über.

Dieses Verhalten, bei dem bei Annäherung an T_M kein charakteristisches Wachstumsgesetz der ungeordneten Schichtdicke vorhanden ist, entspricht dem in Kapitel 4 beschriebenen Verhalten des blockierten Oberflächenschmelzens (Blocked Melting). Das Wachstumsgesetz wird verhindert, da der letzte Term im Potentialansatz der freien Energie aus Gl.(4.15) gegenüber den anderen Termen überwiegt. Dies wird durch Änderung der Hamakerkonstante von $H > 0$ nach $H < 0$ bewirkt, so daß das Potential zwischen den Atomen von einem anziehenden zu einem abstoßenden Potential wechselt. So ein abstoßendes Potential kann für die Au Oberfläche durch eine Vielkörperwechselwirkung im 'Glue' Modell hergeleitet werden [97, 98].

Die MEIS Studie an Au(111) zeigt experimentelle Evidenz für blockiertes Oberflächenschmelzen (Blocked Melting) zum ersten Mal an einer fcc Oberfläche. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit molekulardynamischen Simulationen und können im Rahmen des theoretischen Modells verstanden werden.

5.3.5 Gitterrelaxation

Die Gitterrelaxation wurden durch Vergleich der Messungen mit Simulationen für die $\langle 011 \rangle$ Blockingstruktur bestimmt. Bei 75 keV und 100 keV ergibt sich beim Shadowing nur noch eine Trefferwahrscheinlichkeit für die ersten 2 Atomlagen. Dies ist günstig zur Bestimmung der Gitterrelaxation der ersten beiden Interlagenabstände. Den Vergleich der Blockingverteilungen mit Simulationen für Relaxationswerte $\Delta d_{12}/d$ und $\Delta d_{23}/d$ im Intervall $[-10, 10]\%$ und einer Schrittweite von 1% zeigt Abbildung 5.32 für ansteigende Temperaturen. Die Simulation mit bester Übereinstimmung nach einem χ^2 Test ist als Linie eingezeichnet.

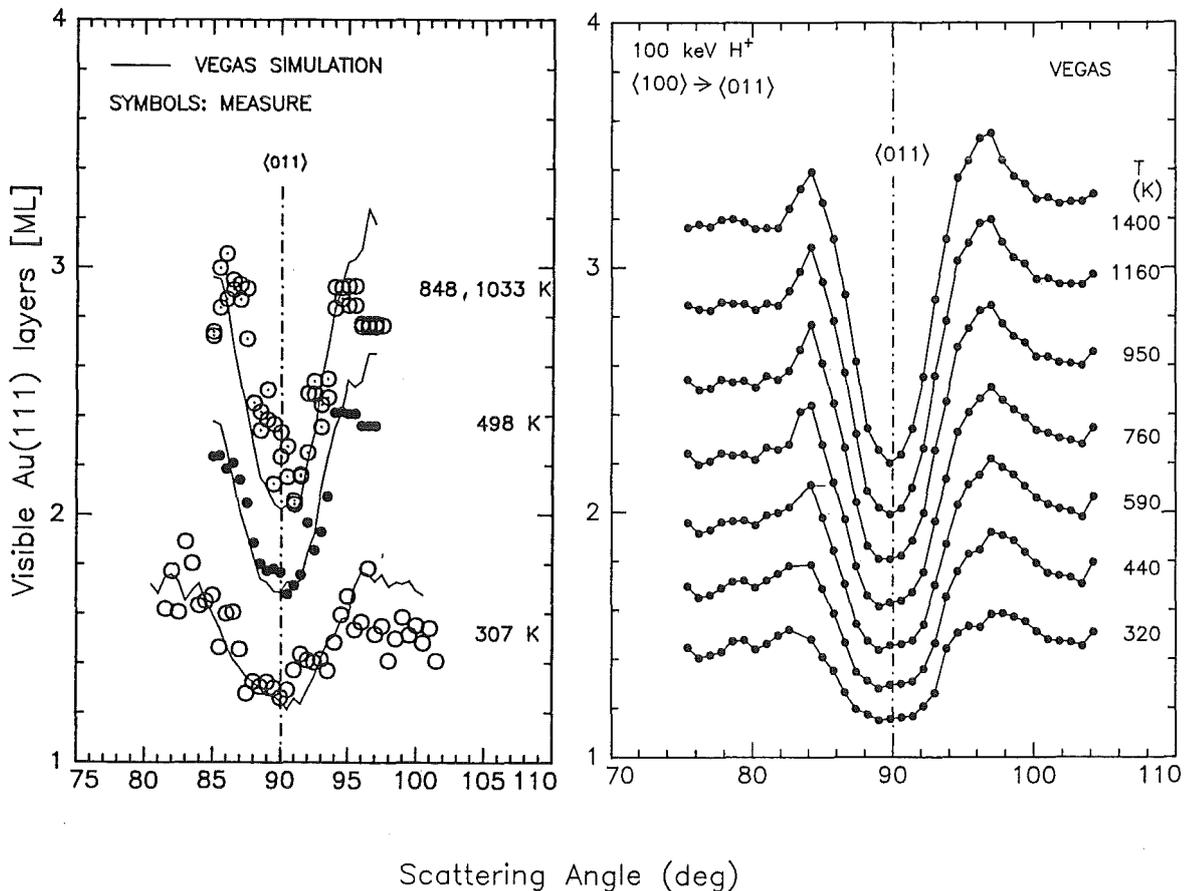


Abbildung 5.32: Vergleich der Blockingverteilungen bei 100 keV Ionenenergie für ansteigende Temperaturen T mit Simulationsergebnissen. Links sind die Messungen (Symbole) zusammen mit der am besten übereinstimmenden Simulation (Linie) dargestellt. Bei 848 K und 1033 K stimmen die Blockingverteilungen in etwa überein. Sie sind beide mit Symbol \odot eingezeichnet. Rechts ist der Verlauf der Simulation als Funktion von T veranschaulicht.

Die besten Relaxationswerte der ersten Lage streuen stark für ansteigende Temperaturen. Die geringe Anzahl von 100 simulierten Relaxationsmodellen reicht nicht aus, um

einen glatten temperaturabhängigen Verlauf für $\Delta d_{12}/d$ zu erhalten. Die Angabe einer mittleren Relaxation ist aber sinnvoll. Trägt man die Resultate für $\Delta d_{12}/d$ und $\Delta d_{23}/d$ in einem Diagramm über der Temperatur auf, ergibt sich Schaubild 5.33. Im schraffierten Temperaturbereich sind Relaxationsangaben nicht sinnvoll, da eine quasiflüssige Oberflächenschicht vorliegt.

Im Mittel ist der Interlagenabstand der Au(111) Oberfläche bei Raumtemperatur zwischen 1./2. Atomlage positiv und zwischen 2./3. Atomlage negativ relaxiert.

Bei (870 ± 50) K zeigt $\Delta d_{12}/d$ eine Anomalie. Die Relaxation ändert ihr Vorzeichen und fällt von +8% auf -10%. Bei 950 K ist wieder eine positive mittlere Relaxation von +7% zu messen. Diese Anomalie ist reproduzierbar und es ist auszuschliessen, daß es sich hierbei um ein Artefakt handelt, das durch den χ^2 Test verursacht wird. Abbildung 5.34 beweist die Verschiebung der Blockingverteilungen bei dieser Temperatur für beide Meßreihen. Eine klare Änderung der Struktur wird deutlich.

Durch lineare Regression läßt sich ohne Berücksichtigung der Anomalie für $\Delta d_{12}/d$ folgendes Ergebnis der Relaxation in % als Funktion der Temperatur T in K darstellen

$$\overline{\left(\frac{\Delta d_{12}}{d}\right)} = -0.33 \cdot 10^{-2} \cdot T + 9.2\% \quad \text{und} \quad \overline{\left(\frac{\Delta d_{23}}{d}\right)} = -0.01 \cdot 10^{-2} \cdot T - 2.9\%. \quad (5.8)$$

Die Steigungen der Regressionsgeraden deuten an, daß die positive Relaxation der ersten Lage für höhere Temperaturen schwach abnimmt und die der zweiten Lage im Rahmen des Fehlers von 2% nicht von der Temperatur abhängt.

Die beobachtete Anomalie der Gitterrelaxation bei (870 ± 50) K kann mit dem Phasenübergang, der in einem Röntgenexperiment [90] zwischen 865 K und 880 K gefunden wurde, in Verbindung gebracht werden. Es wurde gezeigt, daß die $((22 \pm 1) \times \sqrt{3})$ Rekonstruktion ihre langreichweitige Ordnung im obigen Temperaturbereich verliert und an der ersten Lage in eine naheordnete hexagonale Struktur übergeht. Es ist verständlich, daß die damit verbundene Geometrieänderung in einem MEIS Experiment, welches in der $(0\bar{1}1)$ Streuebene durchgeführt wird, eine unterschiedliche Blockingstruktur erzeugt. Es ist denkbar, daß bei diesem Übergang Instabilitäten der Wechselwirkung zwischen den Atomen der obersten Lage vorhanden sind, die eine starke Änderung der Gitterrelaxation zulassen.

Für die im Röntgenexperiment [90] bestimmte Oberflächenstruktur wurden keine Modellsimulationen durchgeführt, da die Struktur nicht im Detail bekannt ist. Deshalb kann eine eindeutige Bestätigung der Relaxationsanomalie hier nicht erfolgen. Das mit einem Fehler von $\pm 2\%$ ermittelte experimentelle Ergebnis sind die mittleren Relaxationen, für die man bei Raumtemperatur aus der Regression in Gleichung 5.8 Werte von $\overline{\Delta d_{12}/d} = (+8.2 \pm 2)\%$ und $\overline{\Delta d_{23}/d} = (-2.9 \pm 2)\%$ berechnet. Dieser experimentelle Wert für die Relaxation des ersten Interlagenabstandes ist größer als der in einem Röntgenexperiment [90] ermittelte Wert von $\Delta d_{12}/d = +3\%$.

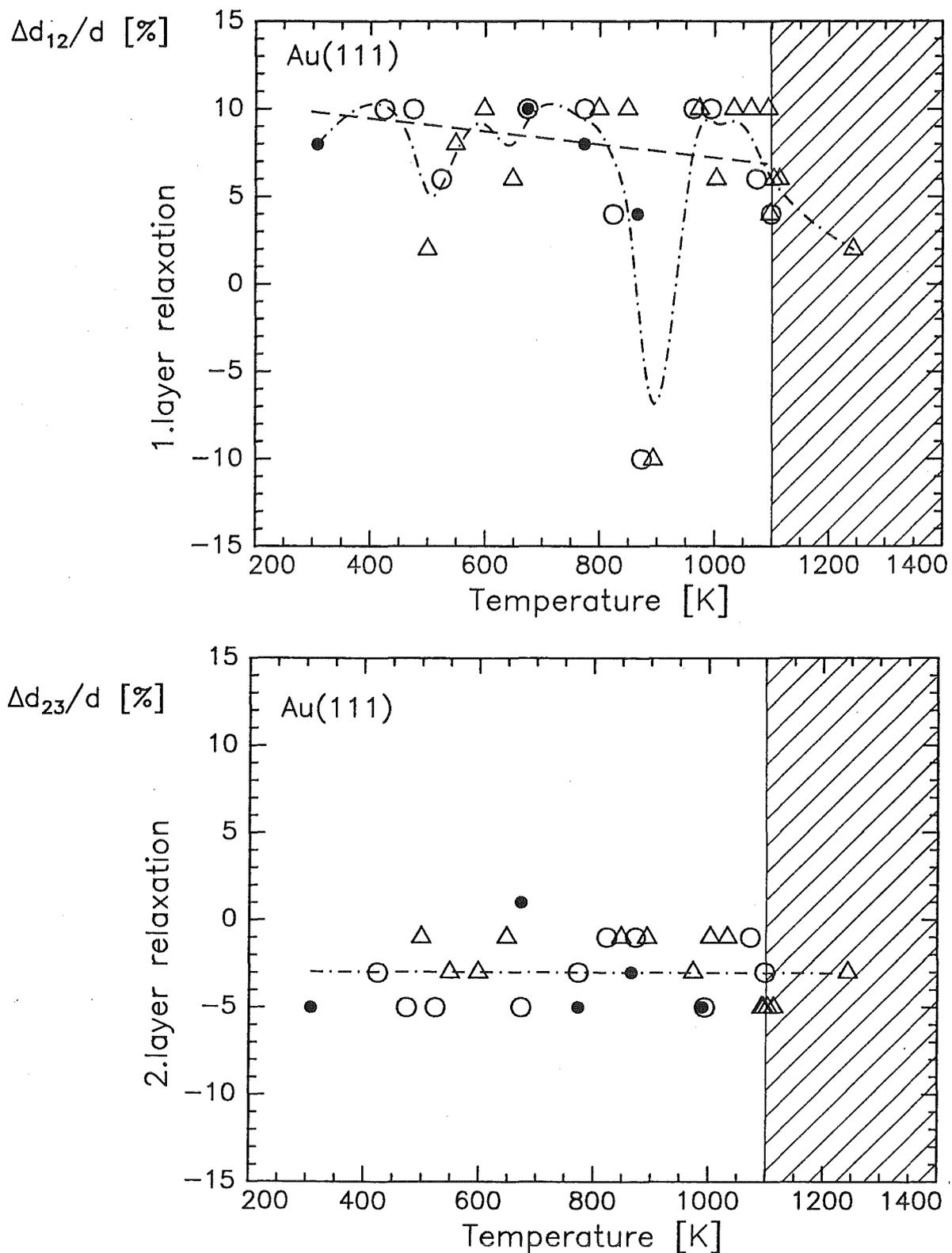


Abbildung 5.33: Temperaturabhängigkeit der Gitterrelaxation $\Delta d_{12}/d$ und $\Delta d_{23}/d$ für Au(111). Die eingezeichneten Werte ergeben beste Anpassung an die Blockingverteilung nach einem χ^2 Test. Die strichpunkttierten Linien sind Fits an die Daten. Die gestrichelte Linie zeigt eine Regressionsgerade ohne Berücksichtigung einer Relaxationsanomalie bei 870 K an. Verschiedene Symbole bedeuten verschiedene Meßreihen. Der Blocked Melting Bereich ist schraffiert dargestellt.

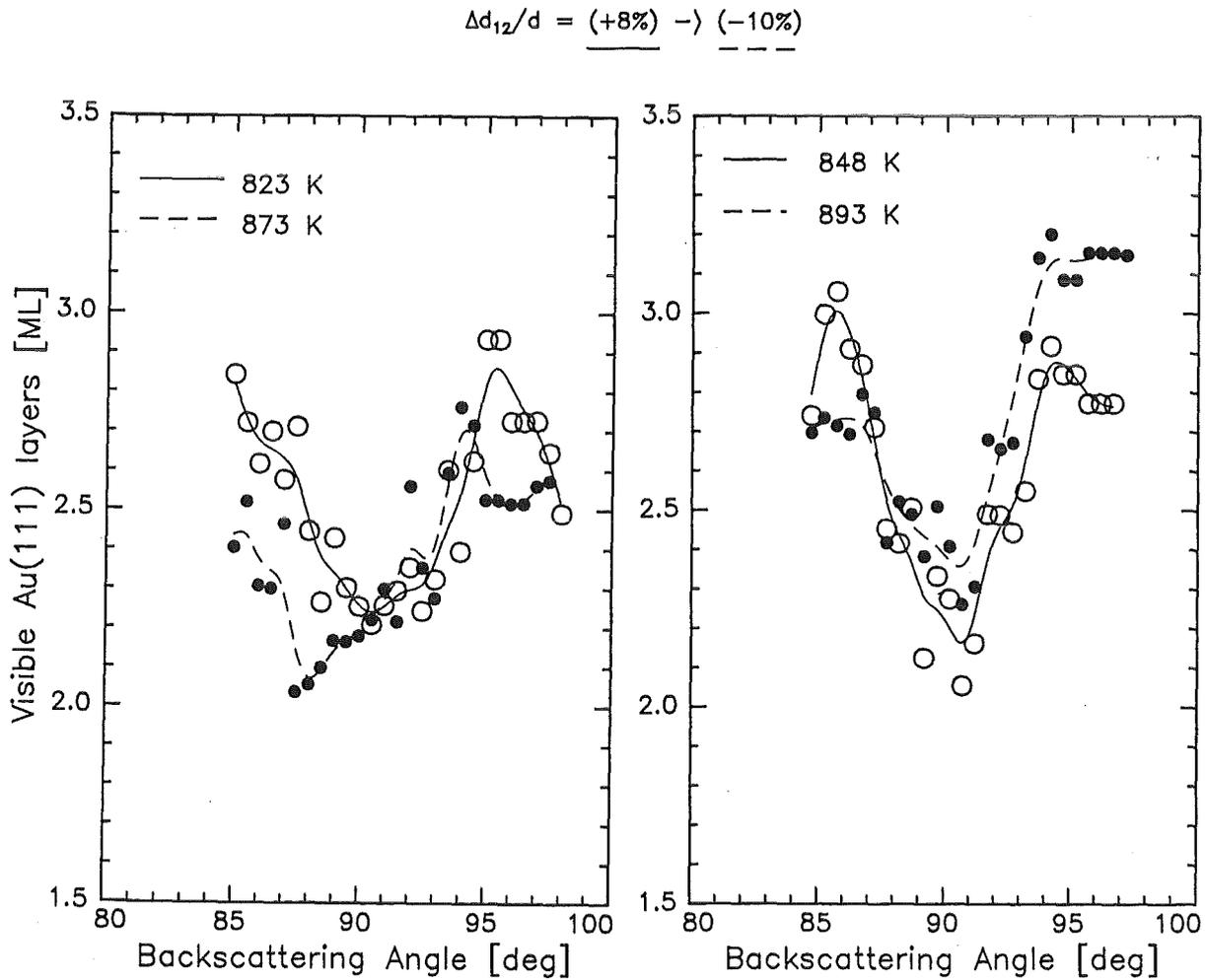


Abbildung 5.34: Blockingverteilungen für Temperaturen bei der Anomalie des ersten Interlagenabstandes der Au(111) Oberfläche bei $(870 \pm 50) \text{K}$. Die Blockingverteilungen verschieben sich reproduzierbar. Die Anpassung an simulierte Blockingverteilungen ergibt eine Änderung für $\Delta d_{12}/d$ von +8% auf -10%.

5.4 Ergebnisse für die Au(100) Oberfläche

5.4.1 Oberflächencharakterisierung

Au(100) zeigt wie die anderen niedrigindizierten Au Oberflächen (Au(110) und Au(111)) eine Rekonstruktion der obersten Atomlage bei Raumtemperatur. LEED Experimente [74] ergeben in erster Näherung ein (1×5) Beugungsbild. In genaueren LEED Analysen [49] wird die Struktur der Rekonstruktion aber auch mit einer größeren Einheitszelle mit Dimension $c(26 \times 68)$ beschrieben. Die Relaxation der ersten Lage wurde mit LEED Experimenten [49] mit $\Delta d_{12}/d = -3.9\%$ bestimmt.

Simulationen nach dem Frenkel Kontorowa Modell [95] weisen außerdem darauf hin, daß es für die Au(100) Oberfläche energetisch günstig ist, eine verzerrte und kontrahierte Struktur der ersten Atomlage mit einer hexagonal dichtest gepackten (1×5) Einheitszelle zu bilden. Die niedrigste Oberflächenenergie für eine (1×5) Struktur wurde auch mit molekulardynamischen Simulationen bestätigt [25], die mit einem Kräfteansatz im Vielkörpermodell (glue model) gerechnet wurden.

Die Bestätigung einer großen hexagonalen Einheitszelle der ersten Lage erfolgte mit Rastertunnelmikroskopie STM [6] und He-Beugungsexperimenten [83], die kleinere Domänen mit Buckling und einer (1×5) Korrugation ergaben. Phasenübergänge der Oberfläche wurden mit Röntgenbeugung in einem großen Temperaturbereich untersucht [36, 37, 64]. Für Temperaturen kleiner als 970 K wurde eine rotierte, verzerrt hexagonale Struktur festgestellt, die inkommensurabel zur Struktur der zweiten Ebene ist. Die Ordnungslängenskala ist in der obersten Lage reduziert. Bei 970 K dreht sich die Orientierung der hexagonalen Lage diskontinuierlich um 0.81° . Reversible asymmetrische Winkelabhängigkeiten der Reflektivität bei 1170 K wurden als Phasenübergang der inkommensurablen hexagonalen Struktur in eine dünne ungeordnete Oberflächenschicht interpretiert. Zwischen 1170 K und dem Schmelzpunkt bei 1336.7 K zeigten die Röntgenbeugungsdaten eine geordnete und unrekonstruierte (1×1) Struktur. Für die Schwingungsamplituden bei 300 K wurden $\sigma_1 = 0.19 \text{ \AA}$ für die erste und $\sigma_2 = 0.17 \text{ \AA}$ für die zweite Lage gemessen. Dies entspricht im Vergleich zum Wert 0.09 \AA im Kristallinneren einer Schwingungsüberhöhung um 111% bzw. 88% an der Oberfläche.

Ein Channeling Experiment PICS (Positive Ion Channeling Spectroscopy) [118] zeigte in Verbindung mit LEED und AES, daß die kontaminierte Au(100) Oberfläche eine normale (1×1) Struktur und bei atomarer Reinheit die hexagonal umgeordnete Struktur annimmt. In diesem Experiment mit einem 1 MeV He⁺ Strahl wurde gezeigt, daß das Verhältnis der sichtbaren Monolagen der normalen Phase zur Anzahl sichtbarer Monolagen der Phase mit hexagonaler Überstruktur $(2.2/3.2)$ ML beträgt.

Das in diesem Teilkapitel beschriebene MEIS Experiment knüpft an diesen Hintergrund an. Au(100) ist die dritte noch ausstehende Oberfläche, um den Premelting Effekt in Abhängigkeit der Orientierung und Dichte der niedrigindizierten Oberflächen diskutieren zu können. Die Einheitszellenfläche der Oberfläche mit normaler (1×1) Phase liegt mit $(a \times b) = (2.885 \times 2.885) \text{ \AA}^2$ zwischen den Werten für die verwandten Oberflächen Au(111)

$((2.885 \times 2.498) \text{Å}^2)$ und Au(110) $((2.885 \times 4.08) \text{Å}^2)$. Nach den experimentellen Premelting Daten für Au(110) und Blocked Melting Daten für Au(111) ist es daher interessant, die (100) Orientierung ebenfalls unter dem Aspekt von Premelting zu untersuchen. Die fehlenden MEIS Ergebnisse in der Literatur für Au(100) stellen eine weitere Motivation dar, Gitterrelaxation und strukturelle Phasenübergänge zu bestimmen und diese in Korrelation mit Ergebnissen der bisherigen Untersuchungsmethoden zu diskutieren.

5.4.2 Experimentelles

Der Au(100) Einkristall hat die gleiche Dimension und Orientierungsgenauigkeit der obersten Ebene wie der Au(111) Kristall. Die Präparation einer reinen Oberfläche wurde durch zyklisches Sputtern mit Ar^+ Ionen und 'Annealing' durchgeführt. LEED Beugungsexperimente zeigten nach dieser Behandlung die erwartete geordnete (1×5) Struktur für eine gereinigte Oberfläche mit atomarer Reinheit. Die typische LEED Aufnahme bei 55 eV Elektronenenergie ist in der Fotografie 5.35 dokumentiert. Da die hexagonale Überstruktur in Domänen vorliegt, die zueinander orthogonal sind, und innerhalb des Durchmessers des Elektronenstrahls mehrere Domänen enthalten sind, erkennt man im LEED Bild eine Überlagerung zweier (1×5) Strukturen, die eine quadratische Anordnung der Beugungsflecken bewirkt.

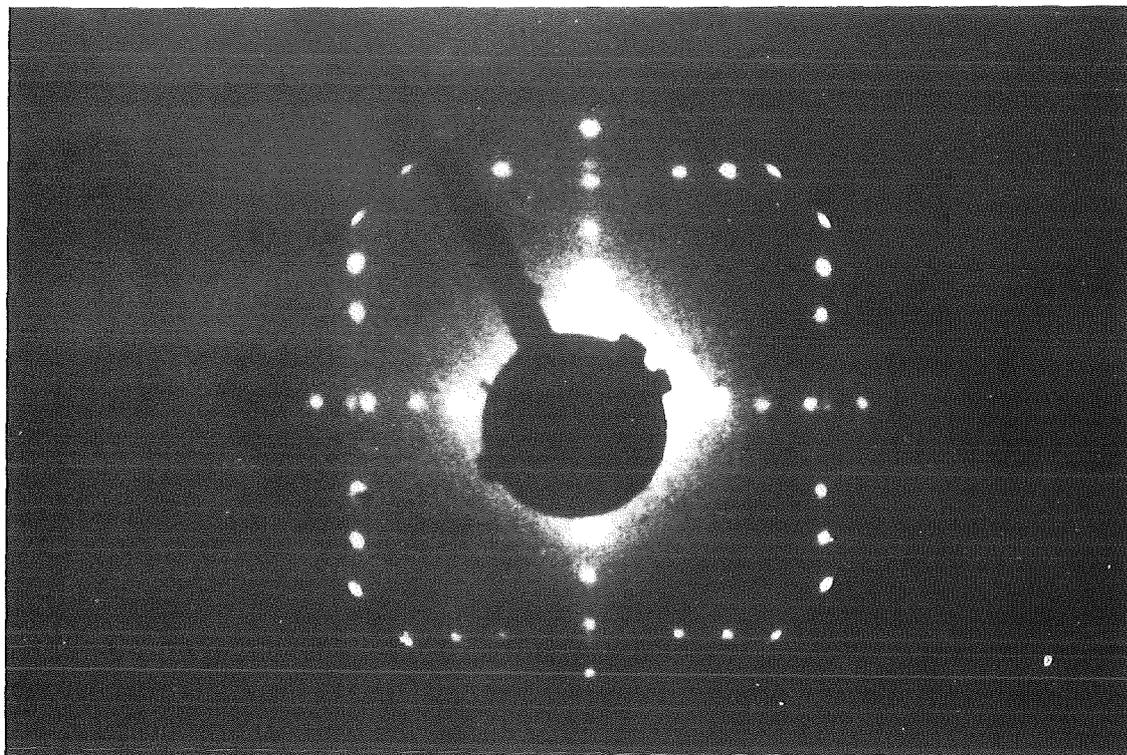


Abbildung 5.35: Typisches LEED Beugungsbild der rekonstruierten Au(100) Oberfläche bei Raumtemperatur. Die Elektronenenergie beträgt 55 eV. Eine Überlagerung zweier (1×5) Strukturen ist sichtbar, die durch eine Domänenstruktur der hexagonal geordneten obersten Atomlage bewirkt wird.

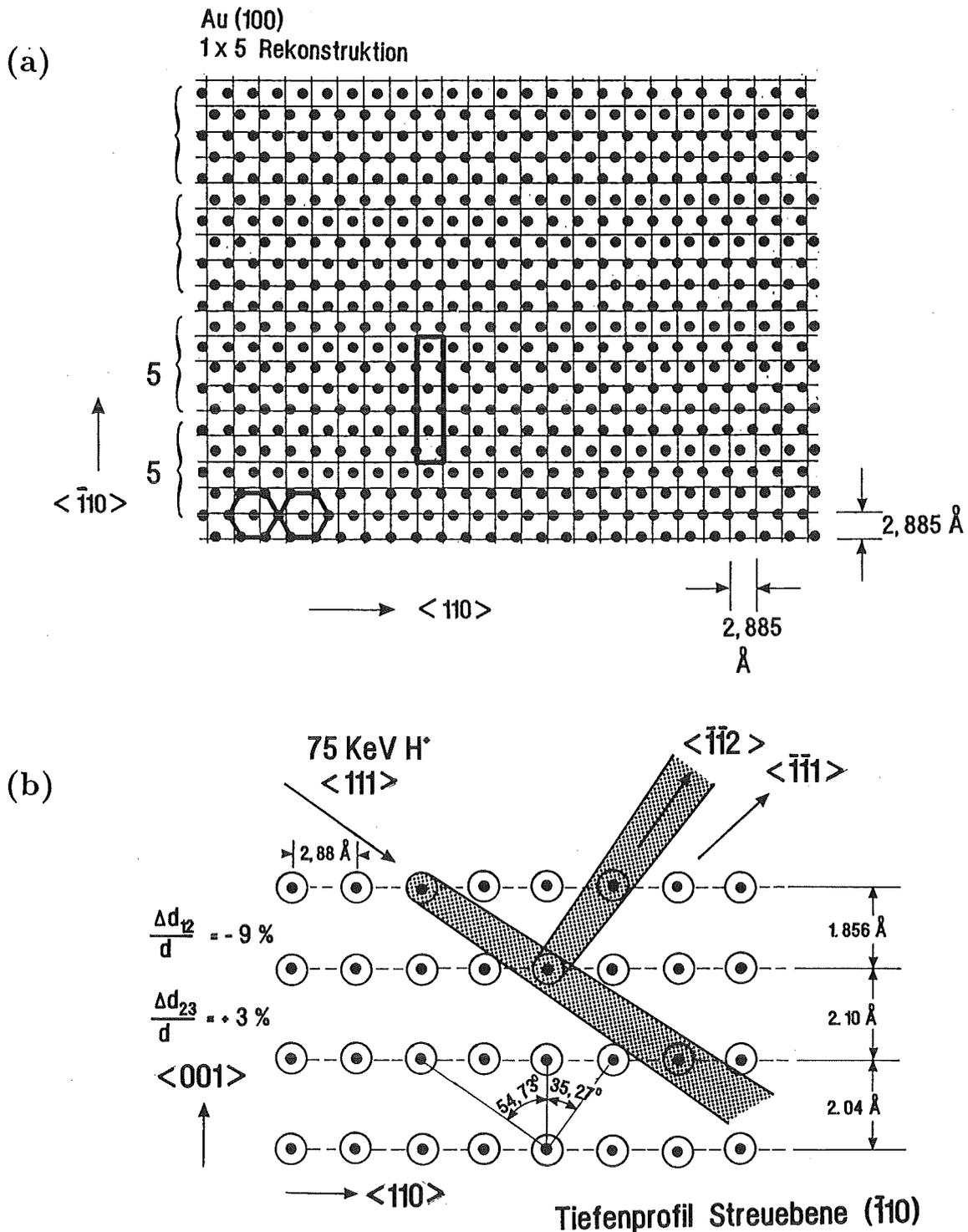


Abbildung 5.36: (a) Laterale Au(100) Oberflächenstruktur mit Streuebene ($\bar{1}10$), die parallel zur eingezeichneten Richtung $\langle 110 \rangle$ liegt. Die Punkte (\bullet) sind die Atome der ersten Lage. Die Schnittpunkte der Linien geben die Position der Atome in der zweiten Lage an. Die (100) Oberfläche zeigt bei atomarer Reinheit eine inkommensurable hexagonale (1×5) Phase der obersten Atomlage [95]. Die Länge der Einheitszelle der rekonstruierten Oberfläche (Rechteck) ist durch die geschweiften Klammern angedeutet. (b) Schnitt in der Streuebene der unrekonstruierten, relaxierten Au(110) Oberfläche mit Shadowing entlang $\langle 111 \rangle$ und Blocking entlang $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$.

Ein 75 keV H⁺ Strahl wurde nach dieser Oberflächenbehandlung entlang $\langle 111 \rangle$ und

die Detektormittelachse entlang der $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ Blockingrichtung ausgerichtet. Die Streuebene ist damit $(\bar{1}10)$. Der van de Graaf Beschleuniger produzierte 150 keV molekularen Wasserstoff. Im Streuexperiment wird diese Energie an zwei 75 keV Protonen aufgeteilt. Neben der beschriebenen Streugeometrie wurde in einem der ersten TEA Experimente auch die 'double alignment' Geometrie $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$ verwendet. Die Aufsicht auf die Oberflächenstruktur und einen Schnitt parallel zur Streuebene $(\bar{1}10)$ ist in Abbildung 5.36 dargestellt.

5.4.3 'Non Melting'

Die Streuexperimente sind in einem Temperaturbereich von 300 K bis 1280 K, d.h. bis 57 K unterhalb des Schmelzpunktes durchgeführt worden. Bei der Auswertung der Oberflächenpeakfläche in Abhängigkeit von der Temperatur ergab sich kein Hinweis auf ein Wachstum einer quasiflüssigen Oberflächenschicht. Der Verlauf der Anzahl sichtbarer (100) Monolagen (1 ML enthält 1.201×10^{15} Atome/cm²) mit der Temperatur ist linear. Dies zeigt das Diagramm 5.37. Die über T aufgetragenen Monolagen stellen einen Mittelwert über die Breite der Blockingverteilung dar.

Ein linearer Verlauf wird für eine Oberfläche dann erwartet, wenn die mittlere thermische Schwingungsamplitude der Atome, die zur Rückstreuung beitragen, homogen nach Gl.(2.12) ansteigt. Die Meßergebnisse zeigen, daß dies bis etwa 950 K erfüllt ist. Für höhere Temperaturen zwischen 950 K und 1280 K ist die Steigung einer mittleren Gerade durch die Messpunkte kleiner. Bei 570 K wurde als reproduziertes Ergebnis eine kleinere Anzahl sichtbarer Lagen von ~ 3.1 ML beobachtet. Diese Anzahl liegt außerhalb

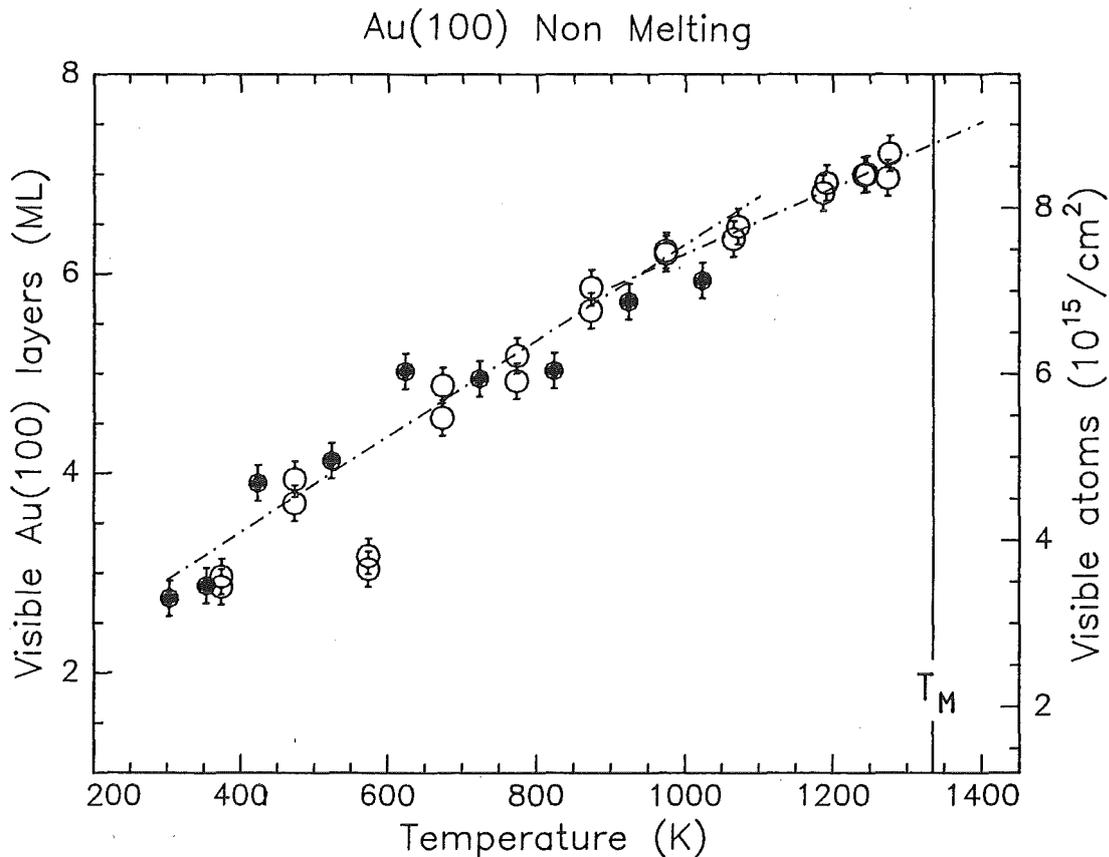


Abbildung 5.37: Anzahl sichtbarer (100) Monolagen als Funktion der Temperatur. Die verschiedenen Symbole stellen verschiedene Meßreihen dar. Die Messung, die durch offene Kreise dargestellt ist, wurde bei gleichen Temperaturen nochmals reproduziert.

der Fehlergrenzen der mittleren Geraden zwischen 300 K und 950 K. Die Daten lassen sich ohne die 570 K Daten in den zwei Temperaturbereichen durch Regressionsgeraden beschreiben:

$$300K < T \leq 950K : y[ML] = (0.48 \pm 0.03) \cdot 10^{-2} \cdot T + (1.49 \pm 0.22) \quad (5.9)$$

$$950K < T < 1280K : y[ML] = (0.33 \pm 0.03) \cdot 10^{-2} \cdot T + (2.91 \pm 0.44) \quad (5.10)$$

Da für die Regressionskoeffizienten $R = 0.98 \simeq 1$ gilt, gibt diese Näherung den gemessenen Verlauf gut wieder. Die Geraden schneiden sich bei einer Temperatur $T^* = (937.4 \pm 29.2)$ K.

Den linearen Anstieg der Oberflächenpeakfläche veranschaulicht Abbildung 5.38, in der die Energiespektren für ansteigende Temperaturen aufgetragen sind. Eine Strukturschädigung lag nicht vor. Dies ist am linearen Anstieg der χ_{min} Zählrate zu erkennen.

Ein Absinken der Anzahl sichtbarer Lagen ist ein Hinweis, daß sich das Schwingungsverhalten der Oberfläche ändert und eine Strukturänderung vorliegt. Die Abweichung des Meßpunktes bei 570 K könnte ein Hinweis auf eine Strukturänderung sein. Da aber nur zwei Messungen bei dieser Temperatur gemacht wurden, wird diese Anomalie im folgenden aufgrund der geringen Statistik nicht diskutiert. Für die (1×1) Phase erwartet man wegen der Abnahme der Dichte der Oberflächeneinheitszelle eine geänderte Schwingungsamplitude und einen geänderten Korrelationskoeffizienten der Schwingungen. Eine solche Änderung des Schwingungsverhaltens kann eine Abnahme der sichtbaren Anzahl Monolagen erklären.

Es gibt aber auch eine Erklärung aus rein geometrischen Überlegungen. Die hexagonale Struktur der (1×5) Phase bewirkt eine zusätzliche Anzahl sichtbarer Lagen, da sie in inkommensurabler Form auf der zweiten Atomlage aufliegt und für ein Shadowing/Blocking Experiment voll sichtbar ist. In dem in der Oberflächencharakterisierung angesprochenen Channeling Experiment [118] ist für diese Anzahl zusätzlich sichtbarer Monolagen bei 300 K und einem 1 MeV He^+ Strahl etwa 1 ML angegeben. Wie im Kapitel 2 beschrieben, bewirkt ein 1 MeV He^+ Ion nach Gl.(2.8) den gleichen Shadowing Radius R_C wie ein 500 keV Proton. Entscheidend ist das Verhältnis aus Kernladungszahl und Energie nach $R_C \sim \sqrt{Z/E}$. Für ein MEIS Experiment mit 75 keV Protonen ist der Radius daher um einen Faktor 2.58 größer. In erster Näherung kann dann der obige experimentelle Wert von 1 ML, die zusätzlich durch die hexagonale Struktur bewirkt werden, auf etwa 0.4 ML für 75 keV Protonen extrapoliert werden. Im Falle einer Dekonstruktion zur (1×1) Phase würden dann entsprechend 0.4 ML weniger sichtbar sein. Mit obigen Geradengleichungen ergibt sich bei 1250 K eine experimentelle Differenz von 0.46 ML. Diese Differenz stimmt dann gut mit dem in Referenz [118] bestimmten Wert überein. Die beobachtete Abnahme der sichtbaren (100) Monolagen zeigt die Dekonstruktion der Oberfläche in eine (1×1) Phase an, die bei T^* beginnt und bis 950 K vollständig ausgebildet ist.

Der lineare Verlauf der Anzahl sichtbarer Monolagen mit der Temperatur beweist, daß bis 57 K unterhalb des Schmelzpunktes keine Oberflächenunordnung vorliegt. Statt

eines charakteristischen Wachstumsgesetzes wird ein Verlauf beobachtet, wie er sich aus dem Anstieg der mittleren Schwingungsamplitude für die normale (1×1) Struktur ergibt. Die (100) Orientierung von Au läßt offenbar kein Premelting zu. Da keine Bildung einer quasiflüssigen Unordnung gefunden wurde, stellt Au(100) die 'Non Melting' Orientierung unter den niedrigindizierten Au Oberflächen dar.

5.4.4 Untersuchung des Schwingungsverhaltens

Um zu untersuchen, ob in der (1×1) Phase oberhalb von 937 K ein geändertes Schwingungsverhalten der Oberflächenatome vorliegt, kann die Form der Blocking Intensitätsverteilungen im Kristallinneren und an der Oberfläche verwendet werden. Insbesondere

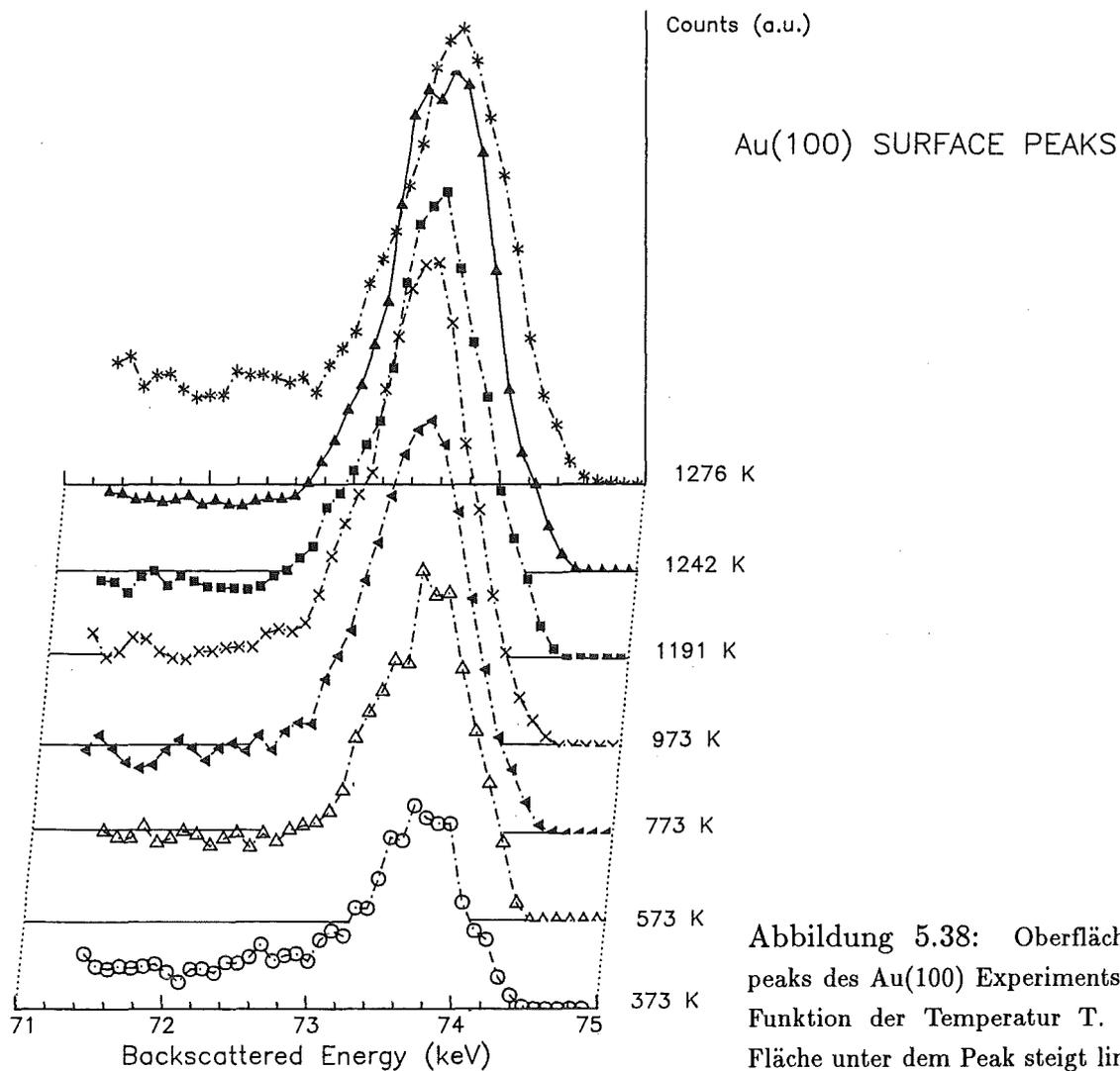


Abbildung 5.38: Oberflächenpeaks des Au(100) Experiments als Funktion der Temperatur T . Die Fläche unter dem Peak steigt linear mit T an (vgl. Gl. 5.9). Die Bildung einer ungeordneten Schicht ist bis 1276 K nicht erkennbar.

ist die Breite der Kurve ein relatives Maß für die mittleren Schwingungsamplituden σ . Je größer σ ist, umso breiter wird die Blockingverteilung. Die Blockingkurven längs $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ der Oberfläche wurden durch Integration über den Oberflächenpeak gewonnen. Durch Schneiden des Energiespektrums bei 72 keV rückgestreuter Energie wurde die Verteilung im Kristallinneren bestimmt. Da die Vorderkante des Oberflächenpeaks bzw. die Tiefe 0Å bei 74.2 keV liegt, findet der Schnitt zur Bestimmung dieser Daten in einer Tiefe von $\sim 50\text{Å}$ oder 25 Atomlagen statt, wo die Oberfläche keinen Einfluß mehr hat. Die Tiefe wurde mit Energieverlustfaktor $[S]=43.7\text{ eV/Å}$ für 75 keV H^+ und einem Lagenabstand $d=2.04\text{Å}$ berechnet.

Abbildung 5.39 zeigt diese Blockingverteilungen für ansteigende Temperaturen im Fall der Oberfläche (a) und des Kristallinneren (b). Das Experiment wurde mit 75 keV Protonen durchgeführt. Der Schnitt des Energiespektrums zur Bestimmung der Blockingverteilung im Kristallverband erfolgte bei 72 keV rückgestreuter Energie oder etwa in einer Tiefe, die der Entfernung der 8. Au(100) Lage von der Oberfläche entspricht.

Das Minimum der Blockingverteilung der Oberfläche liegt bei einem Rückstreuwinkel

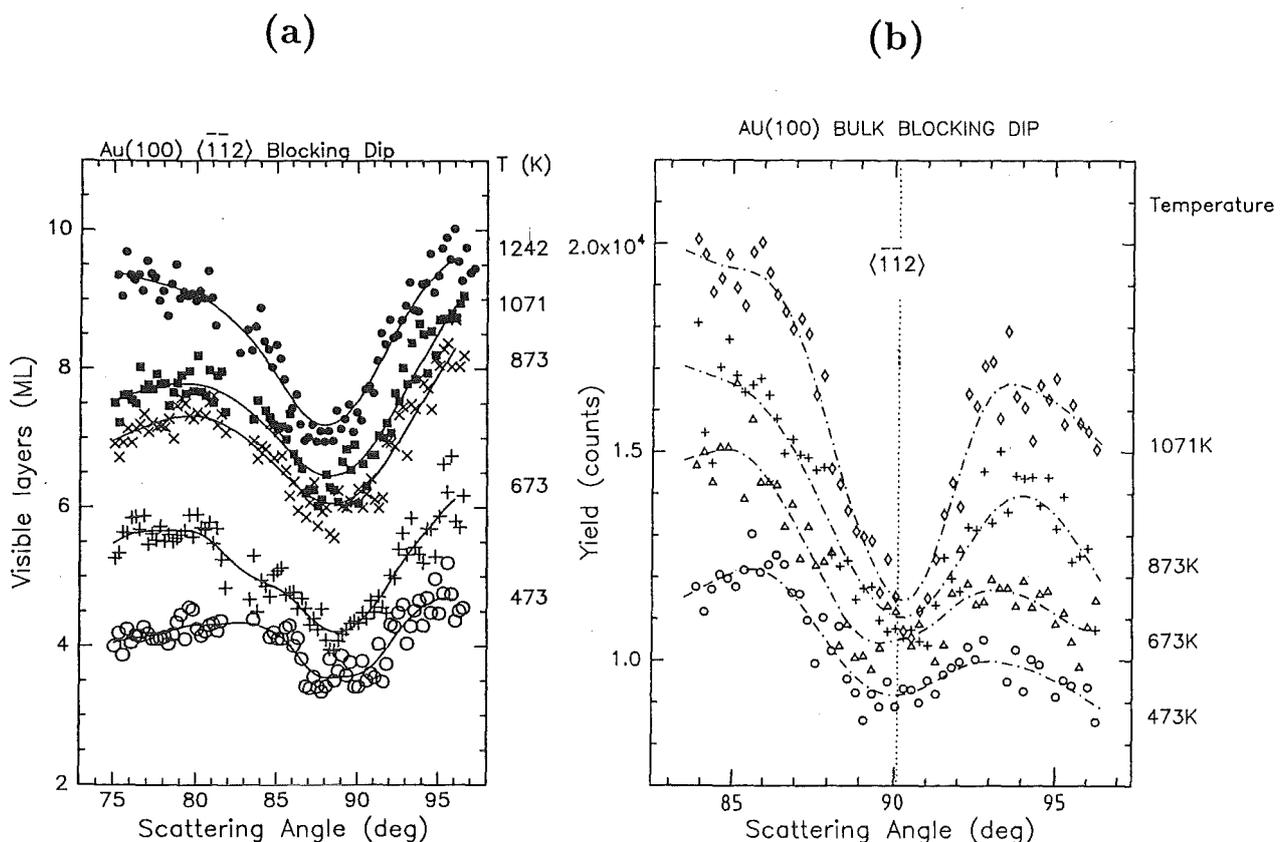


Abbildung 5.39: Blockingverteilungen der Oberfläche (a) und aus dem Kristallinneren (b) längs $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$. Die Breiten der Intensitätsverteilungen sind charakteristisch für das Schwingungsverhalten.

$\Theta < 90^\circ$, während die Blockingverteilung aus dem Kristallinneren ihr Minimum bei $\Theta = 90^\circ$ hat. Dies deutet eine negative mittlere Gitterrelaxation der Oberfläche an, die im nächsten Teilkapitel diskutiert wird. An der Oberfläche ist die mittlere Schwingungsamplitude der Atome größer. Dies läßt sich anhand der Breite der Blockingverteilungen beweisen. Um die Halbwertsbreite zu bestimmen, wurde in jede Kurve eine inverse Gaußverteilung mit linearem Untergrund angepaßt, und der FWHM Wert der Gaußkurve gemessen. Trägt man die FWHM Ergebnisse für Oberfläche und Kristallverband auf einer Temperaturskala auf, ergibt sich das in Abbildung 5.40 dargestellte Schaubild.

Eine Monte Carlo Simulation der Au(100)(1×5) Oberfläche mit einer Schwingungsamplitudenerhöhung von $\sigma_{1.L} = 2.0\sigma_{bulk}$ und $\sigma_{2.L} = 1.5\sigma_{bulk}$, die in diesem Schaubild als Gerade eingezeichnet ist, stimmt mit der Regressionsgeraden für $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ im Rahmen des Fehlers überein. Für $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ nimmt sowohl die simulierte als auch die gemessene Breite der Blockingverteilung linear zwischen 300 K und 1280 K ab. Die $\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$ Richtung liegt in der Streuebene bei kleinerem Θ (siehe Abb.5.36). Im Rahmen der Streuung der Daten bleibt die Halbwertsbreite hier aber konstant. Dieses Verhalten ist unmittelbar nicht verständlich. Man kann sich aber vorstellen, daß der Blockingprozeß entlang der $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ Richtung mit dem Blocking in $\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$ Richtung gekoppelt ist. Der kritische Winkel in Richtung $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ ist aufgrund der Streugeometrie größer als für die benachbarte $\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$ Richtung und überlappt mit dieser Richtung. Daher ist denkbar, daß die Abnahme der Halbwertsbreite der Blockingverteilung in $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ Richtung die Abnahme in Richtung $\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$ kompensiert.

Mit 75 keV Protonen, die längs $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ einfallen, beträgt der Radius des Schattenkonus am Ort des Atoms der zweiten Lage nach Gl.2.9 0.63\AA . Damit sind für den Ionenstrahl nur etwa 1-2 ML sichtbar. Die Regressionsgeraden, welche die Breiten der $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ Blockingverteilung an der Oberfläche (Index *surf*) und im Kristallinneren (Index *bulk*) wiedergeben, sind

$$FWHM_{surf}[\text{Grad}] = -0.39 \cdot 10^{-2} \cdot T[\text{K}] + 11.79 \text{ und} \quad (5.11)$$

$$FWHM_{bulk}[\text{Grad}] = -0.23 \cdot 10^{-2} \cdot T[\text{K}] + 6.12. \quad (5.12)$$

Die mittlere Schwingungsamplitude der obersten Atomlage $\sigma_{1.L}$ ist durch die Monte Carlo Simulation mit $2.0 \cdot \sigma_b$ gegeben. Die Übereinstimmung mit der Messung zeigt, daß die angenommene Schwingungsamplitudenerhöhung realistisch ist. Einen experimentellen Wert für $\sigma_{1.L}$ gibt das Verhältnis von $FWHM_{surf} = 10.6^\circ$ und $FWHM_{bulk} = 5.4^\circ$ aus der linearen Regression bei 300 K. Die mittlere Schwingungsamplitudenüberhöhung der sichtbaren 1-2 Atomlagen ist $\overline{\sigma_{1.L}} = 1.96 \cdot \sigma_b$. Der Vergleich der Monte Carlo Simulation mit dem experimentellen Wert für $\sigma_{1.L}$ ergibt ein konsistentes Bild zur Überhöhung der Schwingungsamplitude an der Oberfläche. Der experimentelle Wert für $\overline{\sigma_{1.L}}$ ist zwar etwas kleiner als in den Röntgenbeugungsexperimenten [36, 37, 64], er stimmt aber von der Größe her mit dem dort ermittelten Wert von $\overline{\sigma_{1.L}} = 2.11 \cdot \sigma_b$ überein. Die lineare Abnahme der FWHM Werte mit der Temperatur zeigt an, daß sich der in 5.4.3 beschriebene Dekonstruktionsübergang auf die mittlere Schwingungsamplitude an der Oberfläche innerhalb

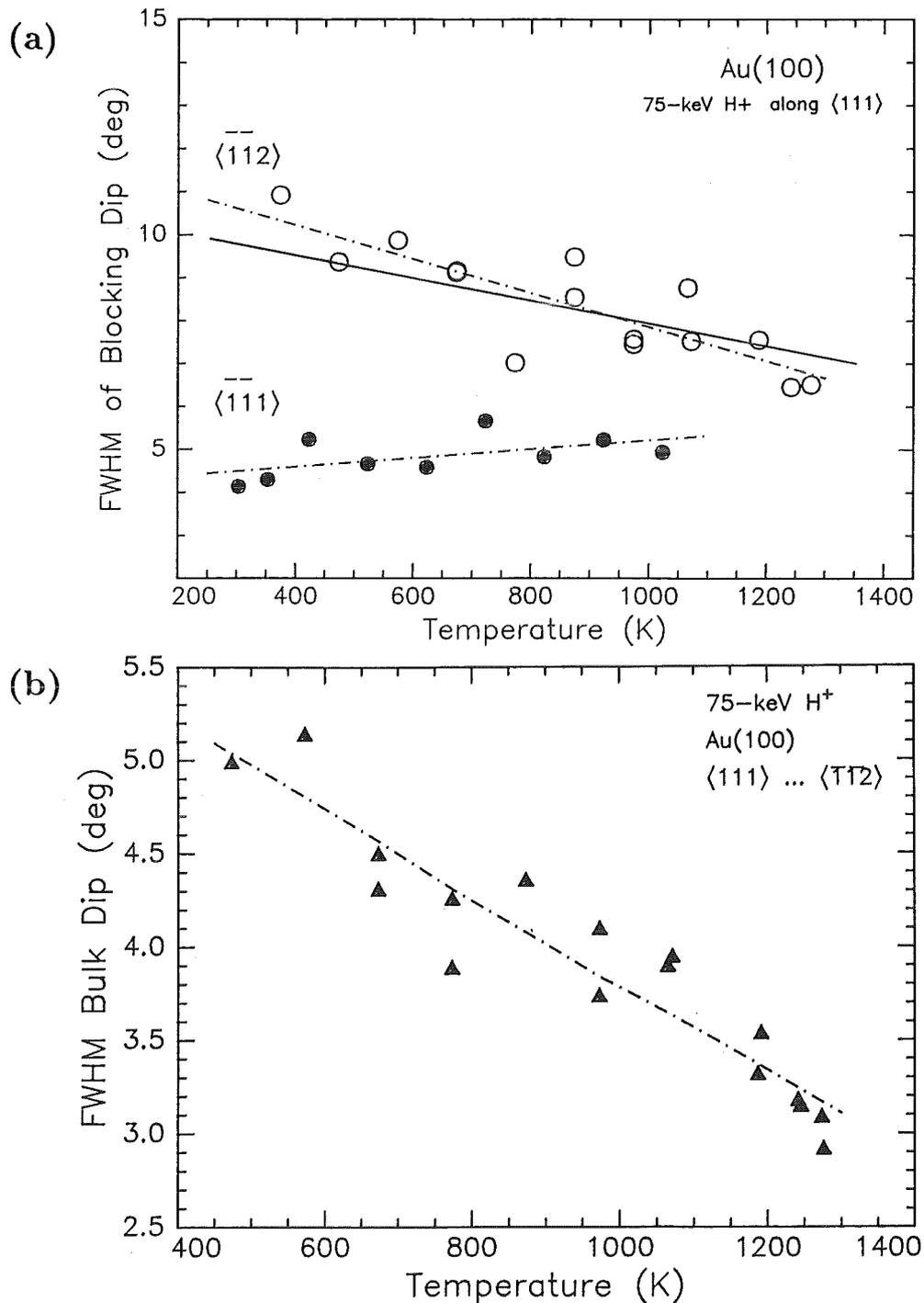


Abbildung 5.40: Halbwertsbreiten der Blockingverteilungen der Oberfläche (a) und des Kristallverbands (b) als Funktion der Temperatur:

(a) Es wurden die Blockingstrukturen längs $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ und $\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$ ausgewertet. Das Ergebnis einer Monte Carlo Simulation für $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ ist als durchgezogene Linie eingezeichnet. Die strichpunktiierten Linien sind Regressionsgeraden für die gemessenen Halbwertsbreiten. (b) Im Kristallinneren wurde die $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ Richtung ausgewertet.

der Streuung der Datenpunkte nicht auswirkt.

5.4.5 Gitterrelaxation

Die in Abbildung 5.39(a) gezeigte Verschiebung des Blockingminimums ergibt im Vergleich zur Richtung des Kristallverbands eine negative mittlere Gitterrelaxation der ersten Atomlage. Auch für die zweite Streugeometrie $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$ ließ sich eine Verschiebung zu kleineren Rückstreuwinkeln beobachten. Einen Differenz von $\Delta\theta = 1.7^\circ$ zeigt Abbildung 5.41 bei 300 K.

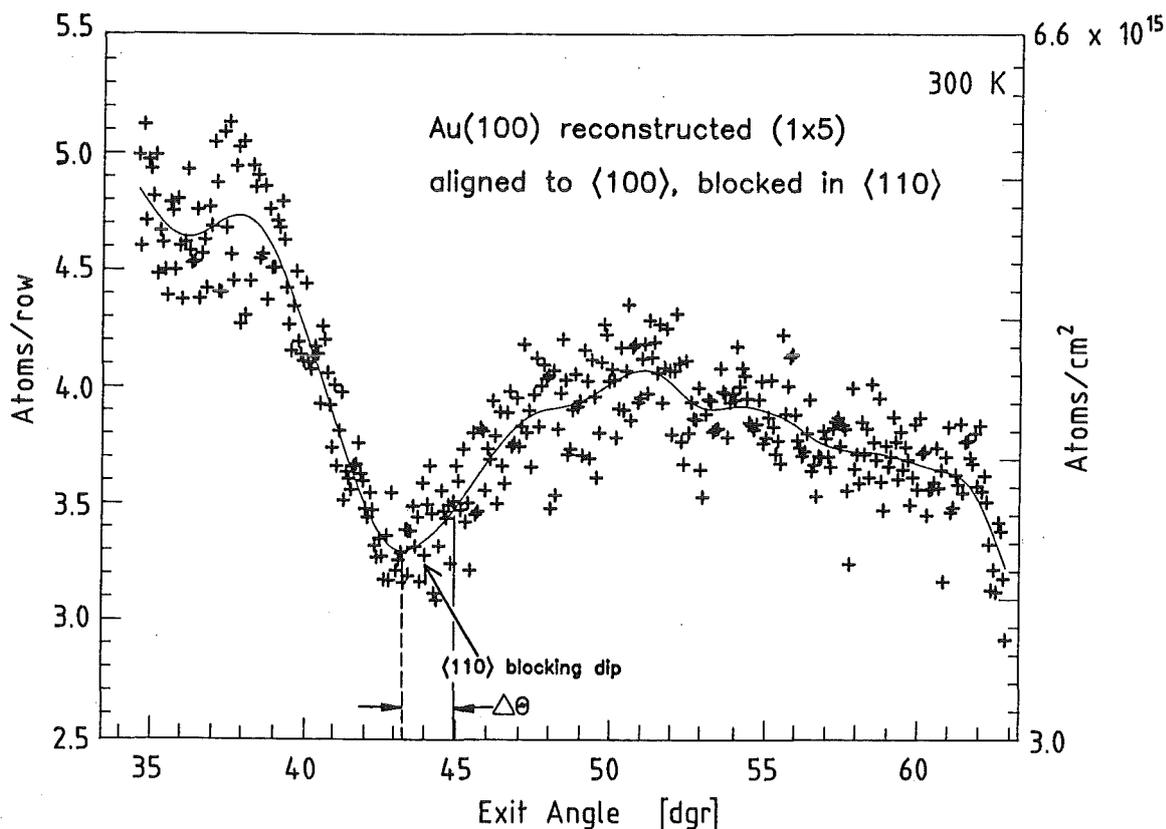


Abbildung 5.41: Verschiebung des Blockingminimums der Oberfläche von der $\langle 110 \rangle$ Blockingrichtung des Kristallverbands um 1.7° . Die durchgezogene Linie ist eine mittlere Anpassungskurve an die Daten.

Bei der verwendeten niedrigen Energie von 75 keV läßt sich eine Abschätzung der mittleren Relaxation des Gitters an der obersten Atomlage nach Gl.2.22 berechnen. Die Fehler dieser Methode nehmen aber proportional zur Temperatur zu. Ab etwa 700 K überlagert sich auch das Blockingsignal, das die von der vierten zur dritten Atomlage zurückgestreuten Ionen erzeugen. Die Relaxationsmessung ist daher für $T > 700 \text{ K}$ eine Überlagerung der Relaxationen der Interlagenabstände d_{12} , d_{23} und d_{34} . Der Verlauf der mittleren Gitterrelaxation mit der Temperatur ist in Abbildung 5.42 aufgezeichnet.

Bei 300 K zeigen die Daten eine mittlere Relaxation der ersten Atomlage von $\Delta d_{12}/d = (-8.3 \pm 1.5)\%$. Die mittlere Relaxation nimmt von etwa -8% bei 300 K auf -2% bei 800 K ab und steigt bis 1000 K wieder auf -4.5% an. Dies kann ein Hinweis auf den Einfluß des bei T^* einsetzenden Dekonstruktionsübergangs sein. Die Fehler sind bei den

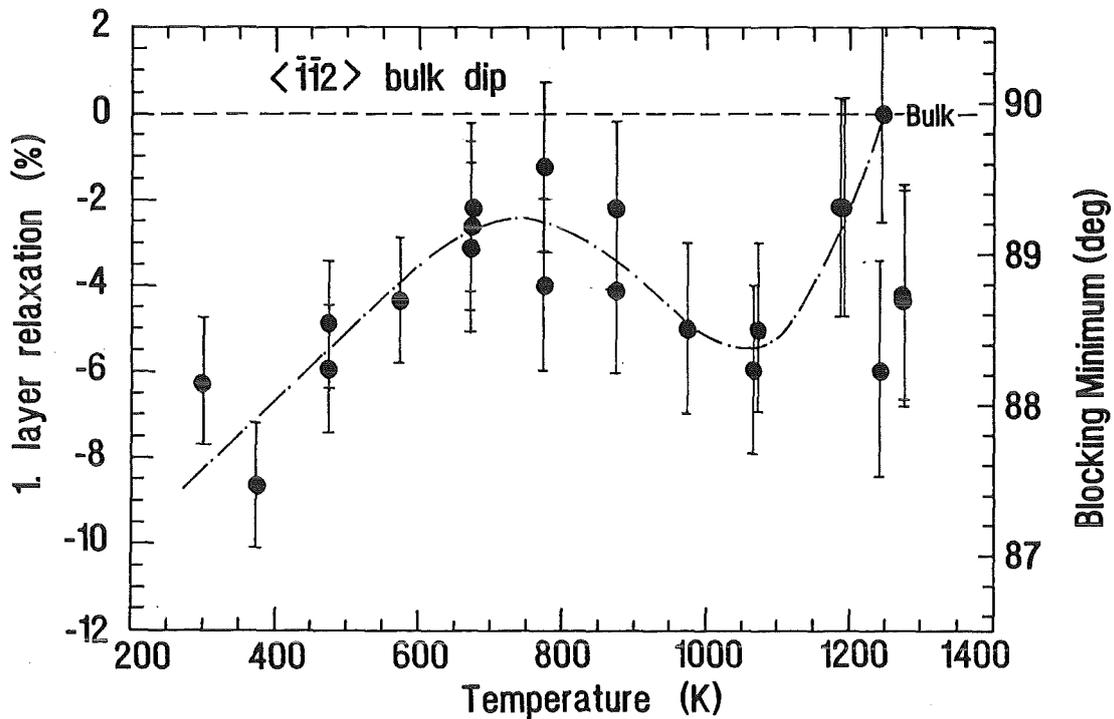


Abbildung 5.42: Mittlere thermische Gitterrelaxation der ersten Au(100) Atomlage. Die Werte ergeben sich aus der Differenz des Blockingminimums zur Richtung des Kristallverbands. Die strichpunktiierte Linie stellt eine mittlere Anpassung an die Messwerte dar.

hohen Temperaturen jedoch zu groß, um eine signifikante Aussage machen zu können. Als Resultat der Relaxationsmessung sollen daher nur die Werte zwischen 300 K und 700 K gelten. Die Daten zeigen bei Raumtemperatur eine mittlere Relaxation der ersten Atomlage von $\Delta d_{12}/d = (-8.3 \pm 1.5)\%$.

5.4.6 Diskussion der Au(100) Daten

Das wichtigste Ergebnis der MEIS Experimente an Au(100) ist, daß sich auf dieser Oberfläche keine quasiflüssige Schicht bis 57 K unterhalb des Schmelzpunktes bildet. Premelting hat bei allen *fcc* Kristallen auf deren Oberflächen dieser Effekt gefunden wurde, schon bei Temperaturen um $\sim 70\%$ T_M eingesetzt. Die Messungen an Au(100) lassen daher die Aussage zu, daß diese Oberflächenorientierung den 'Non Melting' Fall der Au Oberflächen darstellt, die eine negative freie Energiebilanz $\Delta\gamma$ hat. Aus Literaturdaten [22] kann für $\gamma_{sv}^{(100)}/\gamma_{sv}^{(110)}$ ein Wert von 0.97 berechnet werden. Extrapoliert man damit die Werte in Tabelle 5.4, ergibt sich tatsächlich eine negative freie Energiebilanz von $\Delta\gamma = -7.9 \text{ mJ/m}^2$. Dies würde das Ausbleiben von Premelting an der (100) Oberfläche in diesem Experiment erklären.

Für ideale *fcc* Oberflächenstrukturen ohne Rekonstruktionen gilt die Ungleichung

$$\Delta\gamma^{(111)} < \Delta\gamma^{(100)} < \Delta\gamma^{(110)}, \quad (5.13)$$

da die $\Delta\gamma$ Werte proportional zur reziproken Flächendichte der Atome an der Oberfläche sind. Für den speziellen Fall der Au(100) Oberfläche bewirkt die hexagonale (1×5) Überstruktur eine größere Oberflächendichte als die (1×1) Phase mit 2.885^2 \AA^2 . Die Überstruktur ist verantwortlich für eine kleinere freie Energiebilanz. Die Messungen zeigten, daß die Dekonstruktion zur (1×1) Phase bei 950 K vollständig ist. Das Fehlen des Premelting Effektes auf der Au(100) Oberfläche kann so interpretiert werden, daß die bei 70% T_M noch vorhandene dichtere Oberflächenstruktur die Bildung einer quasiflüssigen Oberflächenschicht verhindert. Diese Interpretation wäre konsistent mit der Voraussage gemäß dem thermodynamischen Bild, daß $\Delta\gamma < 0$ gleichbedeutend mit 'Non Melting' ist.

Ein Phasenübergang der inkommensurablen hexagonalen Phase bei 1170 K, wie er durch [64] in einem Röntgenexperiment beobachtet wurde, konnte nicht reproduziert werden. Die Dekonstruktionstemperatur gibt Mochrie *et al* [64] mit 1170 K an. Diese MEIS Studie ergab dagegen für T_{dec} einen kleineren Wert von (937 ± 29) K. Die Anzahl sichtbarer Monolagen in der (1×1) Phase stimmt mit dem Channeling Experiment [118] sehr gut überein. Die Messungen der Röntgenexperimente [36, 37, 64] zur überhöhten mittleren Schwingungsamplitude der Oberflächenatome konnten reproduziert werden. Der gefundene experimentelle Wert für die Amplituden der Atome in der ersten Lage ist $\sigma_{1,L} = 196\%$ σ_b , mit σ_b der Schwingungsamplitude im Kristallinneren, die bei 300 K 0.09 \AA beträgt. Dieser Wert stimmt im Rahmen des Fehlers überein mit dem Wert der Röntgenexperimente von $\sigma_{1,L} = 211\%$ σ_b .

Das MEIS Experiment ergab eine größere Kontraktion des Gitters bei 300 K als sie durch LEED Daten [49] mit -3.9% gemessen wurde. Die mittlere Relaxation der obersten Atomlage ist bei 300 K $\Delta d_{12}/d = (-8.3 \pm 1.5)\%$.

5.5 'Premelting' an der sauerstoffbelegten Al(110) Oberfläche

Das erste Experiment nach Aufbau des MEIS Systems wurde an der Al(110) Oberfläche durchgeführt. Zu diesem Zeitpunkt wurde durch ein anderes MEIS Experiment von van der Gon *et al.* bekannt [39], daß Al(110) mit einer Schmelztemperatur von $T_M=933.52$ K [115] eine Oberfläche ist, die für $T > 750$ K Premelting zeigt. Die Reproduktion dieses Experiments stellt daher einen Funktionstest des MEIS Systems und der Kalibrationsmethode mit einem Randspektrum dar.

Al(110) ist eine fcc Oberfläche, die keine Rekonstruktion aufweist. Dies wurde durch LEED Experimente von Andersen *et al.* [3] nachgewiesen. Bevor obiges MEIS Experiment [39] vorlag, gab es schon LEED Hinweise auf Premelting der Oberfläche. Eine anomale Abnahme des (02) Reflexes für $T > 620$ K [8] wurde als ein Premelting Übergang interpretiert. Photoemissionstudien [96] erbrachten für $T > 700$ K ebenfalls Anomalien, die mit einem Unordnungsübergang in Verbindung gebracht wurden.

Der Al(110) Kristall hatte die gleiche Größe und Orientierungsgenauigkeit wie die beschriebenen Au Kristalle. Die Gitterkonstante ist $a_0=4.04\text{Å}$, die Oberflächendichte $8.654 \cdot 10^{14}$ at/cm² und der Netzebenenabstand d in $\langle 110 \rangle$ Richtung 1.43Å . Die Oberflächeneinheit zelle hat die Dimensionen $a \times b = 2.86 \times 4.04\text{Å}^2$. Die Probe wurde durch zyklisches Sputtern mit 1.5 keV Ar⁺ Ionen und 'Annealing' bei 700 K präpariert. Es zeigte sich nach dieser Behandlung bei 300 K eine Kontamination von 0.5 Monolagen Sauerstoff auf der Oberfläche. Dies wurde mit Hilfe eines MEIS Experimentes gemessen. Die Schicht ließ sich durch Sputtern unter den genannten Bedingungen nicht entfernen. Es ist denkbar, daß ein Teil der obersten Al Atome eine Al₂O₃ Oxydschicht mit Restsauerstoff, der aus der UHV Kammer stammt, gebildet hat. Die Überlagerung des Sauerstoffs im MEIS Energiespektrum ist in Abbildung 5.43 dargestellt.

Ein Strahl aus 300 keV He⁺ Ionen mit einem Strom von 200 nA wurde entlang der $\langle \bar{1}01 \rangle$ Richtung mit 0.05° Genauigkeit ausgerichtet. Der Analysator befindet sich in $\langle 011 \rangle$ Blockingrichtung.

Die Oxydschicht nahm mit steigender Temperatur zu. Diese Zunahme der O Kontamination mit steigender Temperatur hängt wahrscheinlich mit der zunehmenden O Desorption vom Probenhalter zusammen. Zwischen 300 K und 600 K ergab die Kalibration der Daten auf ein Randspektrum eine konstante Anzahl von ~ 0.5 sichtbaren Monolagen Sauerstoff. Für höhere Temperaturen nahm diese Anzahl dann linear zu. Bei 920 K wurden ~ 1.2 ML gemessen. Den Verlauf der temperaturabhängigen Sauerstoffkonzentration auf der Oberfläche zeigt die Abbildung 5.44.

Das MEIS Experiment wurde in einem Temperaturbereich von 300 K bis 5 K unterhalb der Schmelztemperatur T_M durchgeführt. Die Integration der Intensitäten unter dem Al Oberflächenpeak ergab, daß die Anzahl sichtbarer Al(110) Monolagen für $T^* > 743$ K stärker als proportional zur Temperatur ansteigt. Der Oberflächenpeak wird ab T^* höher und breiter. Da die χ_{min} Zählrate linear ansteigt, liegt keine strahlinduzierte

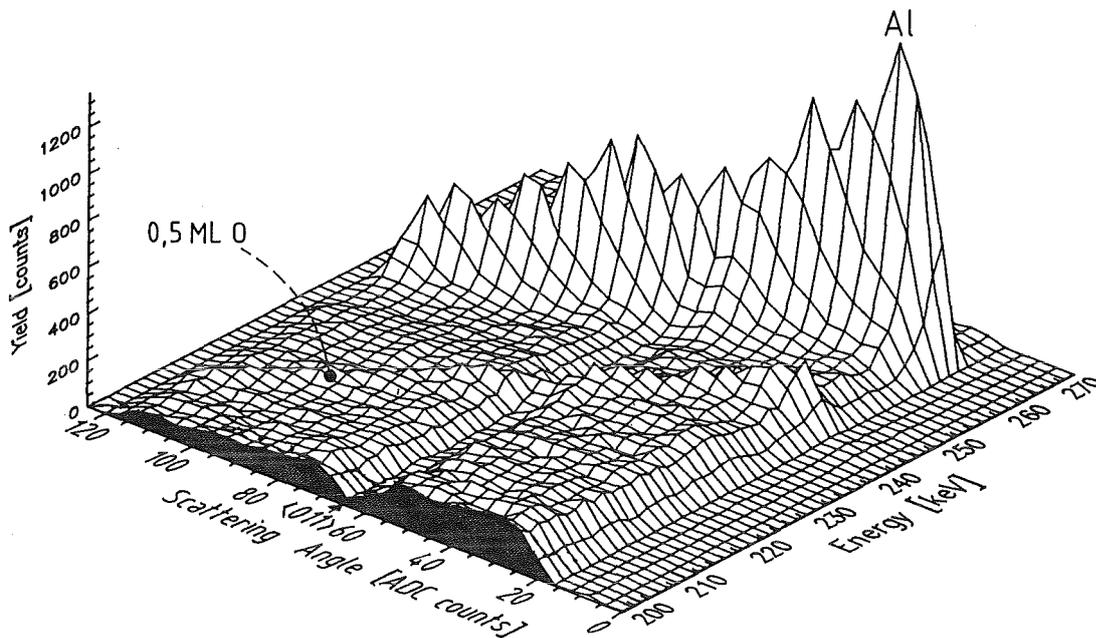


Abbildung 5.43: MEIS Energiespektren einer oxydierten Al(110) Oberfläche bei 300 K in dreidimensionaler Darstellung. 0.5 ML Sauerstoff überlagern sich dem Energiespektrum. Die Energie des Al und O Peaks verschiebt sich mit Rückstreuwinkel Θ durch den kinematischen Faktor. Die Blocking Richtung bei Rückstreuwinkel $\Theta = 60^\circ$ ist $\langle 011 \rangle$.

Schädigung der Oberfläche vor. Der überproportionale Anstieg stellt einen Ordnungs-Unordnungsübergang dar. Der Anstieg des Oberflächenpeaks ist für ansteigende Temperaturen in Abbildung 5.45 veranschaulicht.

Die Integration über den Oberflächenpeak für alle gemessenen Streuwinkel Θ ergibt die Blockingverteilung in $\langle 011 \rangle$ Richtung, die in Abbildung 5.46 gezeigt ist. Die Blockingverteilung läßt erkennen, daß bei 923 K eine Oberflächenunordnung vorhanden ist, da das Blockingminimum längs $\langle 011 \rangle$ verschwunden ist. Es entstehen zwar Intensitätsminima, die aber mit den möglichen Blockingrichtungen eines geordneten fcc(110) Gitters nicht übereinstimmen. Daraus kann geschlossen werden, daß eine quasiflüssige Unordnung des Al(110) Kristalls vorherrscht. Die Flächendichte der ungeordneten Lagen, die für den Ionenstrahl und Detektor bei 923 K sichtbar ist, entspricht ≈ 10 ML, wobei die oberste Ebene mit 1 ML Sauerstoff belegt ist.

Vergleicht man die gemessene Anzahl sichtbarer Monolagen im Blockingminimum mit derjenigen aus einer Monte Carlo Simulation, ist die Bildung einer Quasiflüssigkeit für $T > 743$ K gut zu erkennen. Die Simulation wurde unter der Annahme einer isotropen Schwingungsamplitude der Atome durchgeführt, die monoton gemäß der Debyetemperatur des Kristalls $\Theta_D = 380$ K [115] ansteigt (vgl. Gl. 2.12). Die Schwingung wird durch Gaußkurvenförmige Auslenkungen um die Ruhelage der Atome simuliert. Die Amplituden im Kristallinneren waren bei 300 K 0.106 \AA und bei 900 K 0.183 \AA . Die Amplituden der ersten und zweiten Lage wurden um jeweils 50% bzw. 30% überhöht. Die Abweichung der Messung von der Simulation für $T > T^*$ zeigt Schaubild 5.47.

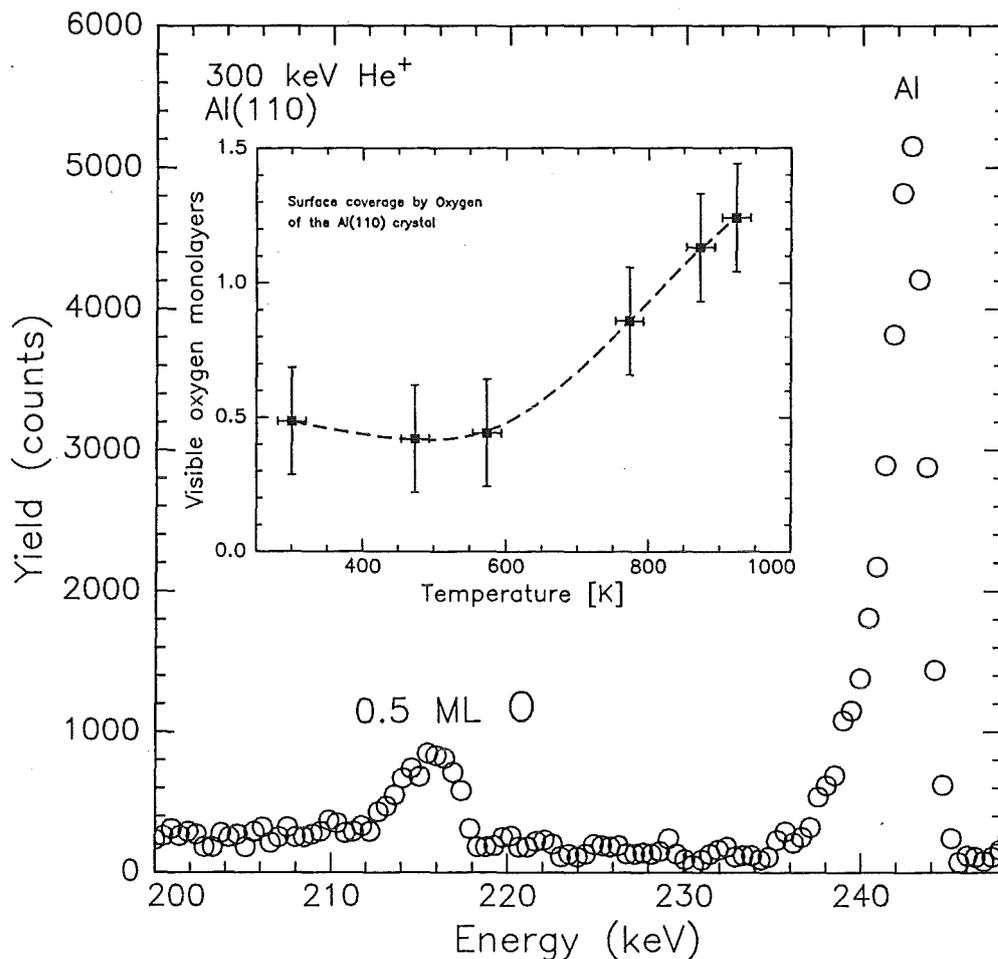


Abbildung 5.44: Anstieg der Sauerstoffkonzentration mit der Temperatur. Das Energiespektrum zeigt einen separierbaren Sauerstoff Peak. Die Sauerstoffkonzentration bleibt bis etwa 600 K konstant und steigt für größere Temperaturen auf ≈ 1.2 ML O an.

Die Dicke der ungeordneten Schicht entspricht der Differenz zwischen Messung und Simulation. Trägt man diese Anzahl ungeordneter Monolagen über einer logarithmischen Temperaturskala auf, ergibt sich eine Gerade. Dies deutet auf das für Premelting charakteristische Wachstumsgesetz gemäß Gl.(4.11) hin.

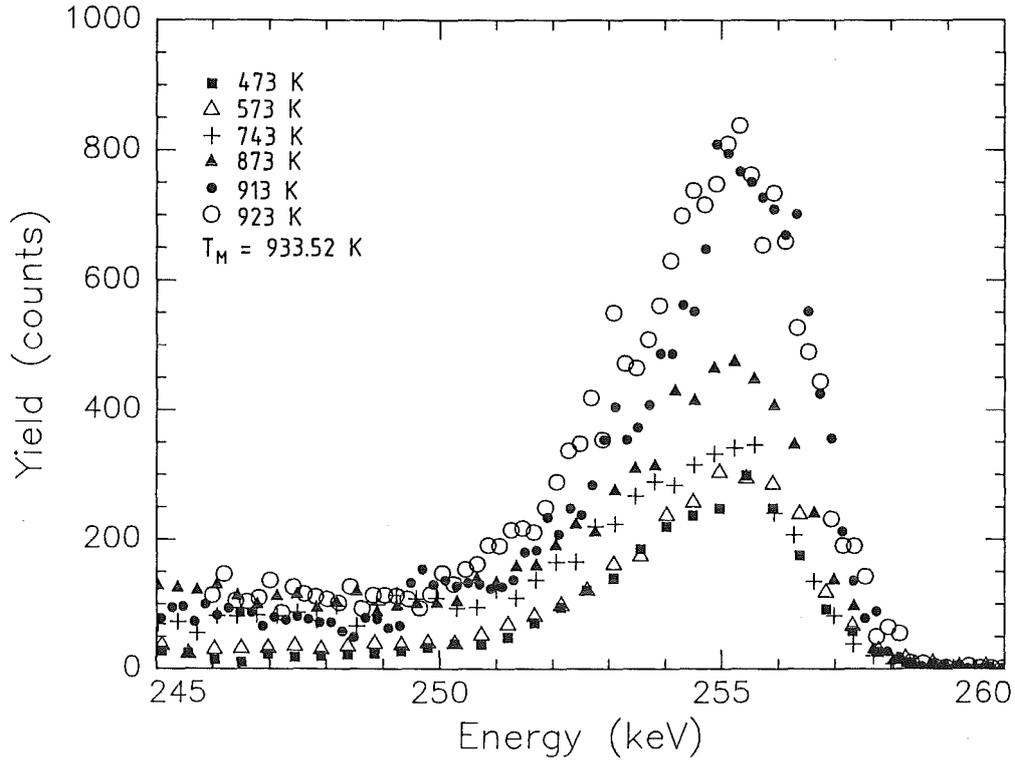


Abbildung 5.45: Anstieg des Al Oberflächenpeaks mit der Temperatur. Für $T > 743 \text{ K}$ wächst die Zählrate unter dem Peak stärker als proportional zur Temperatur an.

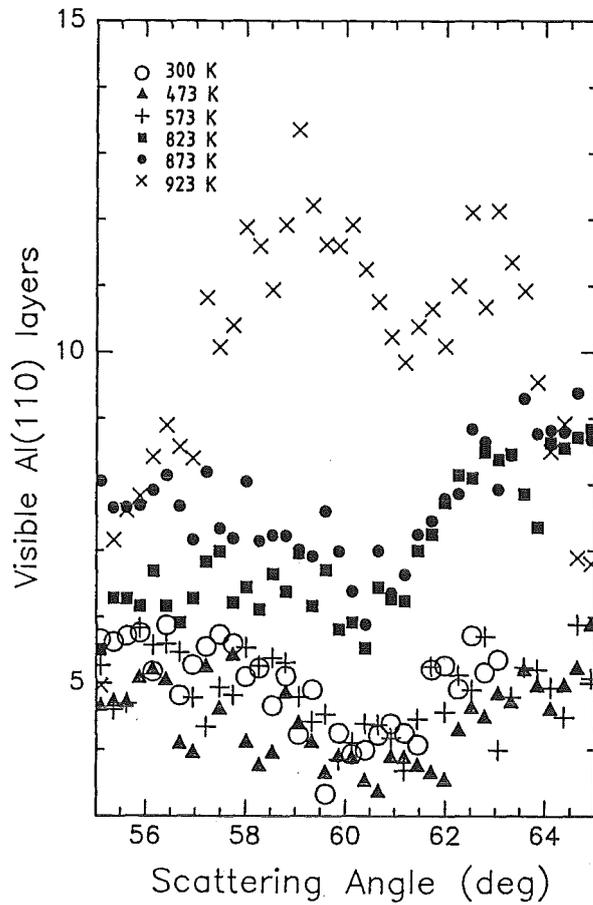


Abbildung 5.46:
Blockingverteilung in $\langle 011 \rangle$
Richtung des Al(110) Kristalls.

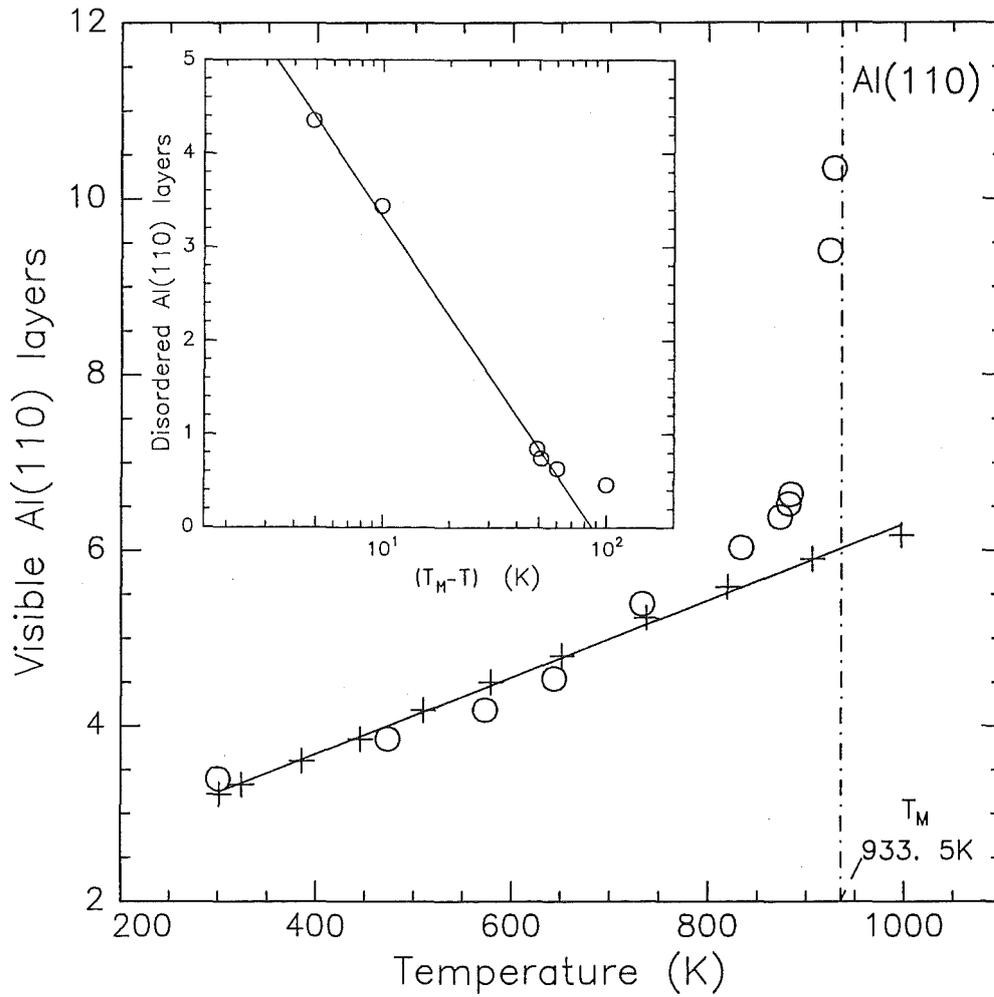


Abbildung 5.47: Premelting der oxydierten Al(110) Oberfläche für $T > (T^* = 743 \text{ K})$. Die Teilabbildung zeigt eine logarithmisch mit T wachsende quasiflüssige Oberflächenschicht.

5.5.1 Diskussion der Ergebnisse an Al(110)

Ein logarithmisches Wachstum der ungeordneten Schichtdicke wird aus der theoretischen Voraussage für eine Oberfläche erwartet, an der kurzreichweitige Kräfte zwischen den Atomen in der ungeordneten Schicht vorherrschen. Die Anpassung der Meßwerte an Gl.(4.12) ergibt folgende Parameterisierung

$$N_{eq}(T) = 1.33 \cdot 10^{15} \ln \left(\frac{85.94}{T_M - T} \right) \quad [\text{Atome} \cdot \text{cm}^{-2}]. \quad (5.14)$$

Mit der freiwerdenden Wärme pro schmelzendem Atom $L_M = 1.77 \times 10^{-20} \text{ J/m}^2$, der Dichte für flüssiges Al $\rho_l = 5.33 \cdot 10^{22} \text{ at/cm}^3$ und der Schmelztemperatur $T_M = 933.52 \text{ K}$ [115] können aus der materialspezifischen Konstante $N_0 = 1.33 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ und der charakteristischen Temperatur $T_0 = 85.94 \text{ K}$ die Premelting Kenngrößen entsprechend Gl.(5.2, 5.3) berechnet werden. Die Kenngrößen sind die freie Energiebilanz $\Delta\gamma$ und die Korrelationslänge der Nahordnung ξ . Ihre Werte werden gemäß der Darstellung im Au(110) Kapitel 5.2.5 hergeleitet. Sie sind in Tabelle 5.6 den Daten von van der Gon *et al.* [39] gegenübergestellt. In Referenz [39] wurde keine Kontamination mit Sauerstoff festgestellt.

Oberfläche	Referenz, Methode	Korrelationslänge ξ [Å]	freie Energie Bilanz $\Delta\gamma$ [$\times 10^{-3} \text{ J/m}^2$]	T_0 [K]	T^* [K]
Al(110) ($< 0.02 \text{ ML O}$)	[39] MEIS	4.9	29.2	117.67	≈ 750
Al(110) ($\approx 1 \text{ ML O}$)	MEIS	5.0	21.7	85.94	743

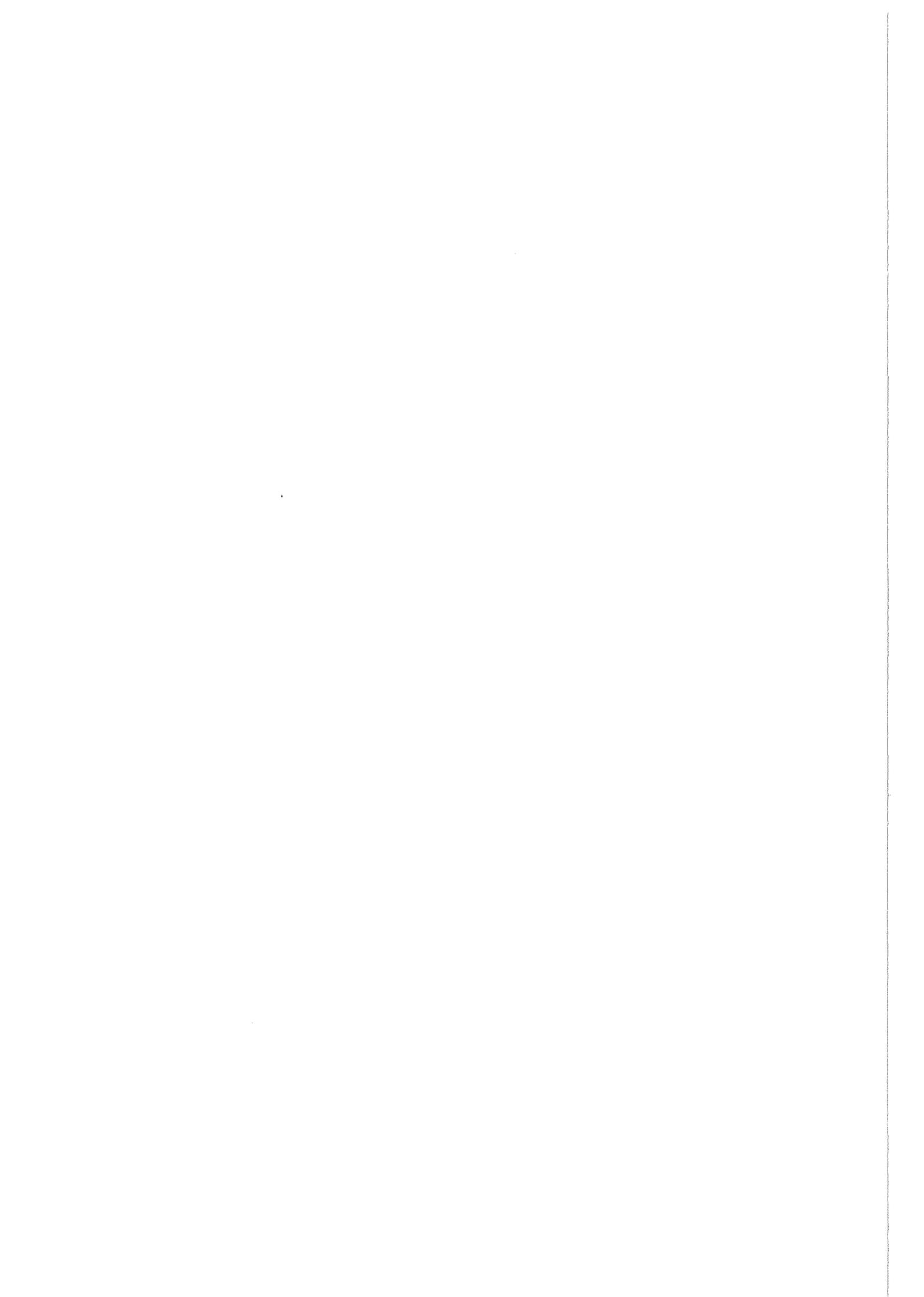
Tabelle 5.6: Premelting Kenngrößen von Al(110). Vergleich zu Referenz [39].

Die Korrelationslänge ξ und die Temperatur T^* , oberhalb der die Oberfläche eine zunehmende quasiflüssige Oberflächenschicht zeigt, stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit überein. Als einziger Parameter, unterscheidet sich wenn auch nur um einen sehr geringen Betrag die freie Energiebilanz $\Delta\gamma$. Sie hat einen um $7.5 \cdot 10^{-3} \text{ eV/m}^2$ kleineren Wert. Da das Experiment von van der Gon *et al.* unter gleicher Streugeometrie mit dem gleichen Analysatortyp durchgeführt wurde, ist als Begründung für die Differenz die festgestellte Oxydschicht am wahrscheinlichsten.

Für die freie Energiebilanz, um die es für eine trockene Oberfläche günstiger ist, eine quasiflüssige Oberflächenschicht zu bilden, gilt die Identität $\Delta\gamma \equiv \gamma_{sv} - \gamma_{lv} - \gamma_{sl}$. Die zusätzliche Monolage O kann eine Abnahme der Grenzflächenenergie γ_{sv} zwischen fester und gasförmiger Phase bewirken und damit einen kleineren $\Delta\gamma$ Wert erzeugen.

Werte für die Grenzflächenenergien in der Nähe des Schmelzpunktes sind nur unzulänglich genau bekannt, um einen derart kleinen Effekt für die Abnahme von $\Delta\gamma$ aus Literaturdaten zu reproduzieren. $\gamma_{lv}(T_M)$, die Grenzflächenenergie zwischen flüssig und gasförmig, beträgt nach [115] 864 mJm^{-2} und $\gamma_{sv}(450 \text{ K})$ nach [116] $(1140 \pm 200) \text{ mJm}^{-2}$. Die großen Fehler beider Werte machen eine Überprüfung des gemessenen $\Delta\gamma$ Wertes unmöglich. Die Streuung der Literaturdaten für $\gamma_{sl}(T_M)$ der fest-flüssig Grenzfläche ist allein schon größer als der experimentelle $\Delta\gamma$ Wert. Referenzen [26, 27, 104] geben 93, 121 und 161 mJm^{-2} an.

Die gute Übereinstimmung der charakteristischen Premelting Kenngrößen, zwischen den beiden MEIS Experimenten reproduziert den Effekt. Die Bildung einer quasiflüssigen Oberflächenschicht ist für den Al(110) Kristall auch bei Kontamination von 1 ML Sauerstoff noch möglich und zeigt das Wachstumsgesetz für kurzreichweitige Wechselwirkung. Für Pb(110) wurde hingegen eine Unterdrückung des Premelting Effektes durch Sauerstoffbelegung beobachtet [42]. Für Pb(110) Oberflächen wurde weiterhin bei $T = (T_M - 0.3K)$ ein Übergang des logarithmischen Anwachsens in ein Potenzgesetz beobachtet [79], das ein Kennzeichen langreichweitiger Kräfte in der ungeordneten Schicht ist. Das Experiment an Al(110) zeigt konform zu [39] keinen Übergang bis 5 K unterhalb des Schmelzpunktes.



Kapitel 6

Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

Der Premelting Effekt, der ein mikroskopisches Ereignis mit makroskopischen Konsequenzen darstellt, scheint ein allgemeines Phänomen zu sein, der in Konkurrenz zu Kristalldefekten das Schmelzen des gesamten Kristallgitters schon unterhalb des Schmelzpunktes T_M einleiten kann.

Die Abhängigkeit des Premelting Effektes von der Oberflächenorientierung wurde bereits für die niedrigindizierten Pb [81] und Al [39] Oberflächen untersucht. Es wurde festgestellt, daß die Größe der freien Oberflächenenergie das entscheidende Charakteristikum für die Bildungsmöglichkeit oder für das Fehlen einer ungeordneten Schicht ist. Ist die freie Energiedifferenz negativ, bleibt die Oberfläche bis zum Schmelzpunkt in kristalliner Ordnung.

Die Voraussetzung zur Einleitung von Premelting ist, daß die Energiebilanz $\Delta\gamma$ positiv ist. Diese Energiebilanz, die sich aus der Differenz der Grenzflächenenergien der festen Oberfläche gegenüber der quasiflüssigen Oberfläche ergibt, stellt die Bedingung dar, die ein Schmelzen unterhalb von T_M energetisch günstig macht. Da diese Grenzflächenenergien von der atomaren Packungsdichte und damit von der Oberflächenorientierung abhängig sind, wird ein unterschiedliches Premelting Verhalten für verschieden orientierte Kristalloberflächen erwartet. Für die fcc Einkristalle von Pb und Al wurde diese Vermutung experimentell bestätigt [106]. Die 'dichtest' gepackten Pb(111) und Al(111) Oberflächen zeigten kein Premelting, während sich auf den 'offenen' (110) Oberflächen eine ungeordnete, quasiflüssige Schicht beobachten ließ [31, 39, 81], deren Dicke gemäß einem charakteristischen Wachstumsgesetz zunimmt.

Es wurde gezeigt [76, 108], daß sich das temperaturabhängige Wachstumsgesetz der quasiflüssigen Schichtdicke aus einer Landau-Ginzburg-Theorie ableiten läßt. Die Wechselwirkung zwischen den Atomen in der ungeordneten Schicht wird nach ihrer Reichweite eingeteilt. Aus dem theoretischen Potentialansatz lassen sich durch eine Einteilung in kurzreichweitige und langreichweitige Kräfte zwei verschiedene Wachstumsgesetze herleiten. Für die Pb(110) Oberfläche [106] konnte sowohl das erwartete logarithmische Wachstumsgesetz, als auch das Potenzgesetz für Temperaturen sehr dicht am Schmelzpunkt ($T_M - T$) < 0.3 K experimentell bestätigt werden, während an der Al(110) Oberfläche

[39] experimentelle Evidenz nur für das logarithmische Gesetz gefunden wurde. Aus dem theoretischen Modell ergibt sich auch die Vorhersage von Blocked Melting, wo die kurzreichweitigen Kräfte Premelting zwar zulassen, eine charakteristische Divergenz der quasiflüssigen Schichtdicke in der Nähe des Schmelzpunktes aber durch langreichweitige abstoßende Kräfte verhindert wird. Für ein Diamantgitter, wie es bei Ge(111) vorliegt, wurde ein Blocked Melting Verhalten bereits experimentell [40] bestätigt.

Premelting, Blocked- und Non-Melting an Au Oberflächen

Die MEIS Studie an Au Einkristalloberflächen schließt sich diesem experimentellen und theoretischen Hintergrund wie folgt an. Die Untersuchung der niedrigindizierten Au Oberflächen (110), (111) und (100) zeigt, daß die Bildung einer quasiflüssigen ungeordneten Oberflächenschicht von der Oberflächenorientierung und atomaren Packungsdichte der obersten Atomlage beeinflusst wird. Alle drei untersuchten Au Oberflächen sind bei Raumtemperatur rekonstruiert. Dies unterscheidet die niedrigindizierten Au Oberflächen von den beiden bereits experimentell gesicherten Premelting zeigenden fcc Metalloberflächen, Pb(110) und Al(110). Die Au Oberflächen durchlaufen aber für höhere Temperaturen einen Dekonstruktionsübergang bei einer Temperatur T_{dec} . Das Ergebnis dieser MEIS Studie an Au Einkristallen ist, daß die Au(110) Oberfläche Premelting und die Au(111) Fläche Blocked Melting zeigt, die Au(100) Oberfläche dagegen bis 57 K unterhalb des Schmelzpunktes kristallin geordnet bleibt.

Die Bildung einer quasiflüssigen Schicht für Au(110) und Au(111) erfolgt erst oberhalb der Dekonstruktionstemperaturen T_{dec} . Eine Voraussetzung für den Premelting Effekt scheint das Vorhandensein einer unrekonstruierten Oberfläche zu sein, deren $\Delta\gamma$ Wert positiv ist, da bisher nur unrekonstruierte Oberflächen diesen Effekt zeigten. Eine quasiflüssige ungeordnete Oberflächenschicht führt die Oberfläche in einen Zustand kleinerer freier Energie über. Im thermischen Gleichgewicht bewirkt dann das Minimierungsargument für die freie Energie entsprechend dem theoretischen Ansatz, daß die quasiflüssige Schicht ein charakteristisches Wachstum mit der Temperatur zeigt.

Die Au(110) Oberfläche verliert die (1×2) 'missing row' Rekonstruktion bei der Dekonstruktionstemperatur $T_{dec}=650$ K. Die (1×1) Phase zeigt das für kurzreichweitige Kräfte typische logarithmische Wachstumsgesetz einer ungeordneten Oberflächenschicht mit der Temperatur für $T > (770 \pm 10)$ K. Das logarithmische Wachstumsgesetz konnte bis 90 K unter den Schmelzpunkt verfolgt werden. Seine Auswertung ergab einen positiven $\Delta\gamma$ Wert von 46.6 mJ/m^2 . Die Energiebilanz läßt sich auch im Rahmen der Fehler für Grenzflächenenergieangaben aus Literaturdaten [63] reproduzieren. Die Korrelationslänge der Nahordnung beträgt 3.9Å . Dies ist in der Größenordnung des Au Atomradius ($R=1.46\text{Å}$). Die Unordnung in der Quasiflüssigkeit an der Oberfläche skaliert mit atomaren Abständen. Die charakteristischen Premelting Größen bestätigen sehr schön das molekulardynamische Simulationsergebnis von Ercolessi *et al.* [23]. Die Übereinstimmung zwischen Theorie, molekulardynamischen Simulationen und quantitativer MEIS Analyse, ergeben ein konsistentes Bild für die Au(110) Oberfläche. Au(110) stellt damit die dritte experimentell abgesicherte Premelting Oberfläche der fcc Metalleinkristalle dar.

Theoretische Modelle [54, 55, 69, 112, 113] ergeben, daß dem Premelting an der Au(110) Oberfläche ein Roughening Übergang der unrekonstruierten Phase vorausgeht. Dieses MEIS Experiment ergab eindeutige Hinweise auf einen solchen Übergang mit einer Stufenhöhe von durchschnittlich 2 Atomlagen. Die Übergangstemperatur T_c konnte auf einen Temperaturbereich von (680 ± 20) K eingeschränkt werden. Die geänderten Oberflächenpotentiale führen bei Au(110) Oberflächen zu einer negativen Gitterrelaxation der ersten Atomlage von $\Delta d_{12}/d = (-15.7 \pm 1.5)\%$, die mit steigender Temperatur zurückgeht. Ein neuerer experimenteller Wert von Copel *et al* [19] konnte bestätigt werden.

Die Au(111) Oberfläche zeigt Blocked Melting. Es wurde nachgewiesen, daß die (111) Oberfläche die kristalline Ordnung der unrekonstruierten (1×1) Phase bei (1070 ± 20) K sprunghaft verliert und dabei etwa drei (111) Monolagen quasiflüssig werden. Der Effekt ist reproduzierbar und reversibel. Bis zum Schmelzpunkt wächst die ungeordnete Schicht nur schwach an. Die Daten lassen sich nicht mit einem Wachstumsgesetz gemäß der Landau-Ginzburg-Theorie vereinbaren. Im Mittel ist aber der weitere Dickenzuwachs der Schicht linear. Sehr dicht am Schmelzpunkt ($T_M - 1$ K) sind etwa 4 Monolagen ungeordnet. Die Rekonstruktion der Au(111) Oberfläche, die bei Raumtemperatur vorliegt und durch eine $(22 \pm 1) \times \sqrt{3}$ Oberflächeneinheit zelle beschrieben wird, verschwindet bei einer Temperatur von (950 ± 50) K und damit vor dem Einsetzen der Unordnung der obersten Atomlage. Dies scheint die notwendige Voraussetzung für das Aufbrechen der ersten Atomlage zu sein, da die rekonstruierte Phase eine größere Oberflächendichte besitzt, und die freie Energiebilanz $\Delta\gamma$, um dem thermodynamischen Bild zu entsprechen, in dieser Phase negativ sein muß. Erst ein Verschwinden der Rekonstruktion verändert $\Delta\gamma$ in die für Premelting begünstigende positive Größenordnung. Die (111) Oberfläche besitzt eine dichtere atomare Packung als die (110) Oberfläche. Daher ist die Grenzflächenenergie zwischen fest und gasförmig γ_{sv} kleiner als die der (110) Struktur. Es ist anzunehmen, daß die freie Energiebilanz $\Delta\gamma$ infolgedessen auch kleiner ist. Ein experimenteller Wert für $\Delta\gamma$ wurde mit 11.3 mJ/m^2 bestimmt und bestätigt die genannte Annahme, wenn man diesen Wert mit dem experimentellen Wert für die Au(110) Oberfläche vergleicht. Die Anisotropie für $\Delta\gamma^{(111)}$ ist $24\% \cdot \Delta\gamma^{(110)}$. Die mittlere Gitterrelaxation des rekonstruierten ersten Interlagenabstandes ist bei 300 K positiv. Die experimentellen Werte betragen $+8.2\%$ für den ersten und -2.9% für den zweiten Interlagenabstand. Das MEIS Experiment an Au(111) bestätigt die Ergebnisse molekulardynamischer Simulationen [12, 13, 97, 98], in denen das Schmelzverhalten der Oberfläche untersucht wurde. Die Simulation ergab eine quasiflüssige Schicht von 2 ML schon 100 K unterhalb von T_M , deren Dicke bis T_M nicht mehr zunahm. Im Experiment fand der Sprung der Anzahl sichtbarer Monolagen bereits 260 K unterhalb von T_M statt und die ungeordnete Schicht wurde mit 2.8 ML gemessen. Ursachen für die Abweichungen zwischen Messung und molekulardynamischer Simulation könnten ein unrealistischer Wechselwirkungsansatz in der Simulation sein, der einen entsprechend großen Fehler für die Sprungtemperatur und die ungeordnete Schichtdicke erzeugen kann. Eine prinzipielle Übereinstimmung zum Experiment ist aber trotzdem erkennbar.

Mit der quantitativen MEIS Analyse an der Au(111) Oberfläche ist es zum ersten Mal

gelingen, den Blocked Melting Effekt an einem fcc Metallgitter nachzuweisen, der im Rahmen der Theorie verstanden werden kann, und der durch molekulardynamische Rechnungen vorausgesagt wurde.

Die Au(100) Oberfläche zeigt kein Premelting. Sie befindet sich bei Raumtemperatur im Zustand niedrigster Energie, wenn die oberste Atomlage eine hexagonale Überstruktur mit (1×5) Rekonstruktion bildet. Diese Überstruktur besitzt eine höhere atomare Flächendichte als die ideale fcc(100) Struktur und bewirkt, daß die Grenzflächenenergie γ_{sv} zwischen fest und gasförmig einen kleineren Wert hat. Ein genauer Wert für die Energiebilanz $\Delta\gamma = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv})$ kann wegen des fehlenden Premeltingeffektes aus den MEIS Daten nicht abgeleitet werden. Literaturdaten zu orientierungsabhängigen Grenzflächenenergien sind auch nicht bekannt. Da kein Premelting beobachtet wurde, muß aber für die freie Energiebilanz entsprechend dem thermodynamischen Modell $\Delta\gamma < 0$ gelten. Auch für die Pb(100) Oberfläche wird nach Pluis *et al.* [81] ein negativer $\Delta\gamma$ Wert erwartet, der ein Premelting verhindert. Bei $T_{dec} = (937 \pm 29)$ K findet an der Au(100) Oberfläche eine Dekonstruktion zur (1×1) Phase statt. Der gemessene Wert für T_{dec} ist um etwa 200 K kleiner als ein Vergleichswert aus Röntgenbeugungsexperimenten [64]. Die Schwingungsamplituden an der Au(100) Oberfläche sind um 96% gegenüber den Werten im Kristallinneren überhöht. Auch in der unrekonstruierten Phase wird keine ungeordnete Oberflächenschicht beobachtet. Das lineare Verhalten der Anzahl sichtbarer Monolagen mit der Temperatur wurde im MEIS Experiment bis zu einer Temperatur $T_M - 57$ K überprüft. Die mittlere Gitterrelaxation der ersten Au(100) Atomlage bei Raumtemperatur wurde mit $(-8.3 \pm 1.5)\%$ gemessen.

Premelting an der sauerstoffbelegten Al(110) Oberfläche

Das MEIS Experiment an Al(110) bestätigte auch für eine mit etwa einer Monolage Sauerstoff oxydierte Oberfläche das Vorhandensein des Premelting Effektes für Temperaturen größer als 750 K. Die aus dem logarithmischen Wachstumsgesetz der quasiflüssigen Schicht abgeleiteten Kenngrößen stimmen mit denen für eine reine Al-Oberfläche erhaltenen Werten nach van der Gon *et al* [39] überein und reproduzieren das Oberflächenschmelzen an Al(110). Der einzige Unterschied ergibt sich für die freie Energiebilanz $\Delta\gamma$. Der experimenteller Wert ist 21.7 mJ/m^2 und um 7.5 mJ/m^2 kleiner als nach Referenz [39]. Diese Differenz entspricht dem Beitrag der Al_2O_3 Schicht, deren Flächenkonzentration gleich einer Monolage Sauerstoff ist.

Dekonstruktion der Au Oberflächen

Die experimentellen Werte für die Dekonstruktionstemperaturen der drei untersuchten Au Oberflächen ergeben ein empirisches Gesetz, das in der Literatur bisher noch nicht zitiert ist. Die Fläche einer unrekonstruierten (fcc) Oberflächeneinheitszelle mit Dimension a und b ist gegeben durch das Produkt $(a \cdot b)_{(hkl)}$. Die gemessenen Dekonstruktionstemperaturen T_{dec} der niedrigindizierten Au Oberflächen sind proportional zu dieser Fläche mit einem linearen Regressionskoeffizienten von $R = -0.98$. Das empirische Gesetz läßt

sich durch folgenden Ausdruck formulieren

$$T_{dec} = 1349.5K - \kappa \cdot (a \cdot b). \quad (6.1)$$

κ ist hier eine Konstante der Dimension $[K/\text{\AA}^2]$. Die Ordinate der Geraden hat die gleiche Größenordnung wie die Schmelztemperatur $T_M=1337$ K. Für κ ergibt sich ein Wert von $(-55.1 \pm 0.3) K/\text{\AA}^2$. Dieses Gesetz ist gleichbedeutend mit der Aussage, daß eine Dekonstruktion der Au Oberflächen für ansteigende Temperaturen umso früher einsetzt, je 'offener' die Oberflächenstruktur der unrekonstruierten Oberfläche ist.

Premelting Parameter

Die experimentellen Daten dieser MEIS Studie und die Charakteristika der niedrigindizierten Au Oberflächen sind in nachfolgender Tabelle 6.1 zusammenfassend dargestellt. Die Tabelle enthält zum Vergleich mit den experimentellen Werten auch die Dekonstruktionstemperaturen, die sich aus dem empirischen Gesetz nach Gl.(6.1) berechnen lassen.

Die Experimente an Goldeinkristallobereflächen haben gezeigt, daß die MEIS Methode in Verbindung mit hochauflösender Ionenspektroskopie und unter Anwendung von Shadowing- und Blocking-Effekt eine wertvolle Möglichkeit darstellt, die Strukturparameter an kristallinen Oberflächen zu bestimmen. Gleichzeitig wurden die theoretischen Modellvorstellungen zum Premelting Effekt an fcc-Oberflächen experimentell überprüft. Das Ziel zukünftiger Experimente in diesem Gebiet wird die Untersuchung weiterer Kristallobereflächen sein, um mit besserer Statistik weitere Aussagen über das Verhalten von Premelting Oberflächen machen zu können.

Ausblick

Zum jetzigen Zeitpunkt sind nur drei (fcc) Metalle Pb, Al und Au mit offener (110) Orientierung experimentell gesicherte Premelting Oberflächen [31, 39, 46]. Die Ge(111) und Au(111) Oberflächen zeigen dagegen einen sprunghaften Anstieg der Oberflächenunordnung. Durch Untersuchung weiterer, strukturell relativ einfacher Metallobereflächen könnten die Modelle für den Premeltingeffekt verfeinert werden. Aussichtsreiche Kandidaten für den Premelting Effekt stellen die Festkörperoberflächen dar, deren freie Energiebilanz positiv ist. Nach einer Übersichtstabelle aus Referenz [80], in der diese Bilanz von Element $Z=11$ Na bis $Z=83$ Bi aufgetragen ist, könnten weitere interessante Metalle beispielsweise Kupfer, Palladium, Indium, Platin oder Wismut sein. Für Pt und Pd ist der Schmelzpunkt aber größer als 1800 K und es ergeben sich für diese sehr hohen Temperaturen zunehmend experimentelle Schwierigkeiten bei Erreichung, Messung und Konstanthaltung der Proben temperatur sowie der Halterung in einem UHV System. Weiterhin wäre es interessant zu untersuchen, wie sich epitaktisch überlagerte Schichtstrukturen in einem bikristallinen System auf den Premelting Effekt auswirken.

Eine Erweiterung des MEIS Systems würde darin bestehen, den Positionsdetektor so

		Goldeinkristalloberflächen		
Orientierung		Au(110)	Au(100)	Au(111)
fcc Gitterkonstante:	$a_0[\text{Å}]$	4.08		
Au Atomradius:	$R[\text{Å}]$	1.46		
Schmelzpunkt:	$T_M[K]$	1336.7		
Dichte:	$\rho[\times 10^{22} \text{at}/\text{cm}^3]$	5.90122		
Dimensionen	$a[\text{Å}]$	2.885	2.885	2.885
unrekonstruiert:	$b[\text{Å}]$	4.08	2.885	2.498
Flächenkonstante:	$(a \times b)[\text{Å}^2]$	11.77	8.323	7.206
1 Monolage $\equiv [\text{at}/\text{cm}^2]$	$10^{16}/(a \cdot b)$	$8.495 \cdot 10^{14}$	$1.201 \cdot 10^{15}$	$1.387 \cdot 10^{15}$
Lagenabstand:	$d_{\text{bulk}}[\text{Å}]$	1.44	2.04	2.355
Rekonstruktion:	bei 300 K	(1×2)	(1×5)	$((22 \pm 1) \times \sqrt{3})$
Dekonstruktion:	$T > T_{\text{dec}}$	$\rightarrow (1 \times 1)$	$\rightarrow (1 \times 1)$	$\rightarrow (1 \times 1)$
kritische Temperatur:	$T_{\text{dec}}[K]$	650 ± 20	937 ± 29	950 ± 50
nach Gl.(6.1):	$T_{\text{dec}}[K]$	701	891	952
Roughening:	$T_R[K]$	680 ± 20	—	—
Gitterrelaxation [%]:	$[\Delta d_{12}/d](300K)$	-15.7 ± 1.5	-8.3 ± 1.5	$+8.2 \pm 1.5$
	$[\Delta d_{23}/d](300K)$	-4.0 ± 2.0	—	-2.9 ± 2.0
Verhalten für	$T \rightarrow T_M$	Premelting	Non Melting	Blocked Melting
Einsatztemperatur:	$T^*[K]$	770 ± 20	—	1070 ± 20
Freie Energiebilanz:	$\Delta\gamma[10^{-3} J/m^2]$	46.6	< 0	11.3
Korrelationslänge:	$\xi[\text{Å}]$	3.9 ± 0.2	—	1.6 ± 0.2
	ξ/R	2.67	—	1.09

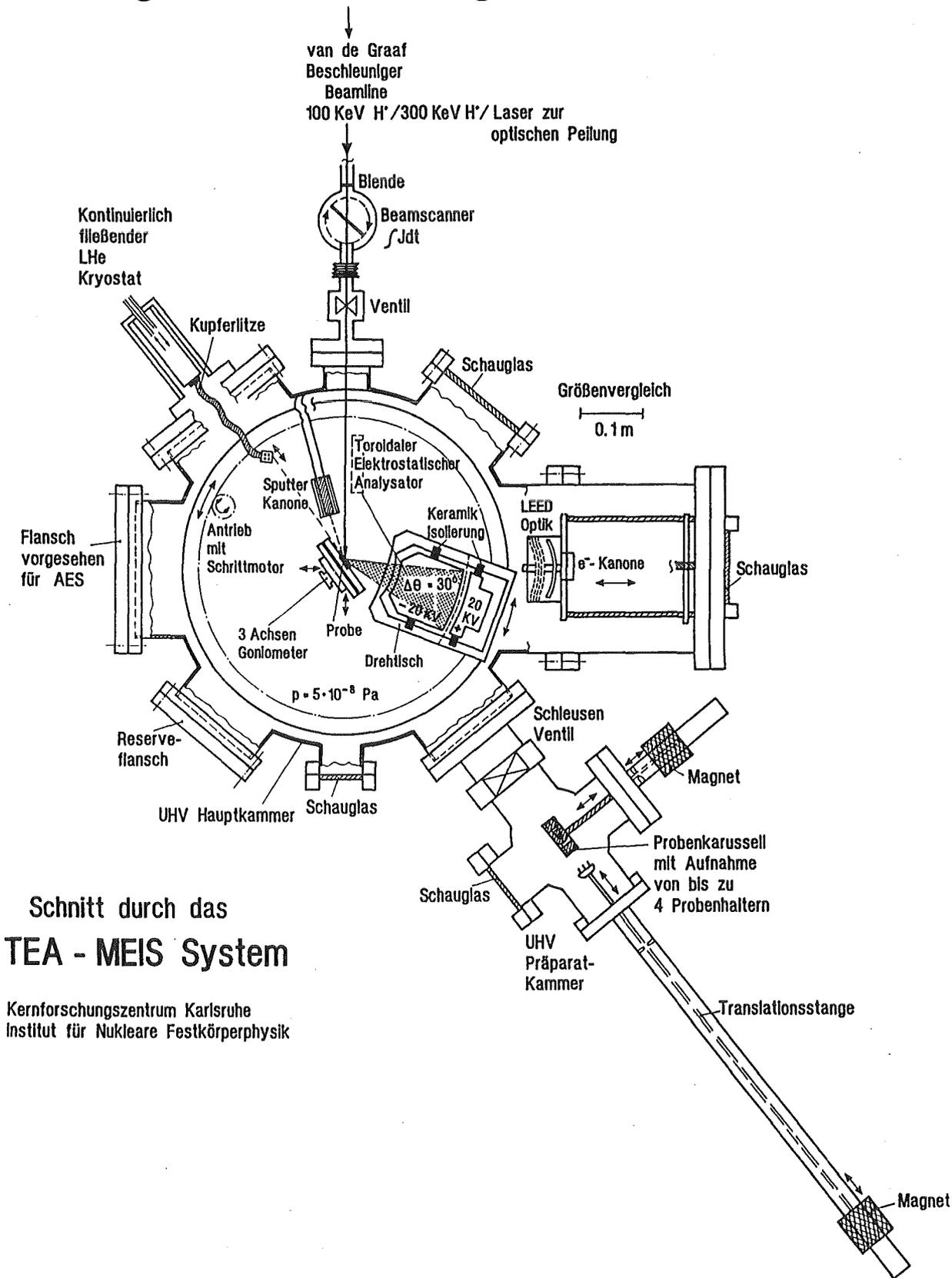
Tabelle 6.1: Charakteristiktabelle der niedrigindizierten Au Oberflächen.

umzubauen, daß zwei Dimensionen aufgelöst werden können. Dies würde die gleichzeitige Messung eines Energie- und Streuwinkelintervalls ermöglichen und erheblich Meßzeit einsparen. Durch die Verkürzung der Meßzeit kann die einfallende Ionendosis und eine eventuelle strahlinduzierte Schädigung der Probe reduziert werden. Dies ist insbesondere wichtig, um die Struktur und Grenzflächen empfindlicher Schichten untersuchen zu können. Ein Anwendungsbeispiel wären dünne supraleitende Schichten wie $YBa_2Cu_3O_7$ oder Halbleitersysteme, die im besonderen Interesse der Mikroelektronik stehen wie $GaAs$. Mit dieser Erweiterung der Apparatur [101] wird die Energieauflösung um einen Faktor 4 verbessert. Die Dosis-effizienz, die Zählrate, die pro in den Detektor einfallender Ladungsmenge entsteht, wird um einen Faktor 5 bis 10 erhöht. Die beschrie-

bene Erweiterung der Apparatur stellt eine erhebliche Verbesserung der spektroskopischen Eigenschaften dar. Der Umbau des TEA auf zwei Dimensionen hat gegenwärtig begonnen.

Anhang A

A.1 Ergänzende Zeichnungen



Schnitt durch das
TEA - MEIS System

Kernforschungszentrum Karlsruhe
Institut für Nukleare Festkörperphysik

Abbildung A.1: Schnitt durch das MEIS System mit Toroidalem Elektrostatischen Analysator TEA, Dreiachsengoniometer, LEED Optik und Präparatkammer mit Probenwechselsystem

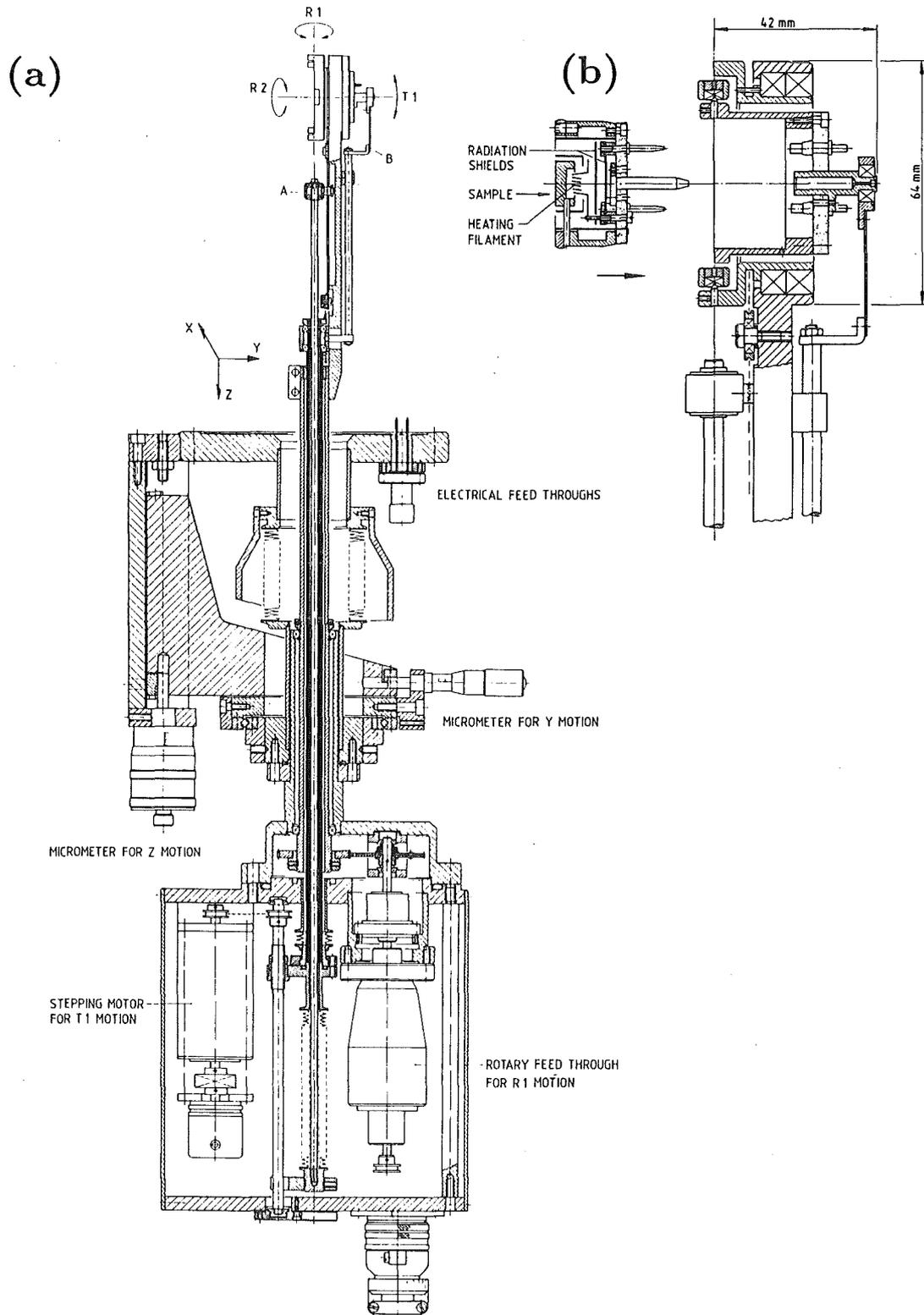


Abbildung A.2: Detailansicht des Dreiachsengoniometers (a) und Probenhalters (b).

A.2 Eichung des Spektrometers

A.2.1 Kalibration und Auflösung der Energiemessung

Vor Durchführung von Streuexperimenten mit dem MEIS System TEA müssen die Nichtlinearität des Analysators, sowie die Energie- und Positionsauflösung bestimmt werden.

Innerhalb des $\Delta\Theta=28^\circ$ umfassenden Streuwinkelintervalls, in dem die rückgestreuten Ionen gleichzeitig nachgewiesen werden können, variiert der Abstand der Elektroden d und der Radius der Ionenbahn r durch das Elektrodenpaar um wenige Zehntel Millimeter. Der Konversionsfaktor $k = r/d$, mit dem die angelegte Potentialdifferenz in eine Energie E umgerechnet wird, hat infolgedessen für verschiedene Eintrittswinkel in das Elektrodenpaar einen unterschiedlichen Wert. Dies bewirkt für eine angelegte Spannung U eine unterschiedliche Durchlaßenergie als Funktion des Eintrittswinkels in den TEA. Die mittlere Energie des Oberflächenpeaks liegt deshalb nicht bei der Energie $K_M \cdot k \cdot U$, sondern bei $K_M \cdot (k + \Delta k) \cdot U$, mit K_M dem kinematischen Faktor und Δk der Nichtlinearität des Konversionsfaktors k . Das gemessene zweidimensionale Spektrum $I(E, \Theta)$ muß deshalb um die kinematische Verschiebung und die Nichtlinearität der Energiebestimmung korrigiert werden. Um Δk zu messen, wird der Positionsdetektor ausgebaut und stattdessen eine isolierte Metallplatte eingebaut, mit der der Teilchenstrom nach Durchquerung des Elektrodenpaares gemessen werden kann. Ein Protonenstrahl der Energie $E_0 = 300$ keV wird direkt in den TEA eingeschossen, ohne vorher von einer Probe zurückzustreuen. Für verschiedene Eintrittswinkel in den TEA wird eine gaußkurvenförmige Verteilung des gemessenen Stromes als Funktion der angelegten Spannung gemessen. Aus dem Mittelwert U_M erhält man $k = E_0/U_M$ und aus der Halbwertsbreite die Energieauflösung ΔE als Funktion des Eintrittswinkels. Die so bestimmte Energieauflösung beinhaltet die Energiestabilität des van de Graaf Beschleunigers.

Abbildung A.3 zeigt oben (a) die typischen Verteilungen der Energiekalibration in der Mitte (b) die Änderung des Konversionsfaktors und unten (c) die Energieauflösung als Funktion des Eintrittswinkels in den TEA. Der Winkel 0° entspricht der Mittelachse des Detektors. Die Messung der Energieauflösung ergibt einen Mittelwert von $4.35 \times 10^{-3} E_0$ und die Kalibration einen mittleren Konversionsfaktor von $\bar{k} = 16.89 \pm 0.12$.

Eine zusätzliche Möglichkeit die experimentelle Energieauflösung zu bestimmen, ergibt sich aus der Energiekante eines Randomspektrums. Wäre die Energieauflösung unendlich gut, würde sich eine scharfe Kante messen lassen. Die endliche Energieauflösung des realen Detektors verschmiert aber die Energiekante, deren Mittelwert bei $K_M E_0$ liegt. Durch Differenzierung des Energiespektrums nach der Energie erhält man eine gaußkurvenförmige Verteilung um den Mittelwert $K_M E_0$, deren Halbwertsbreite die Energieauflösung ist. Der mit dieser Methode bestimmte Wert für die mittlere experimentelle Energieauflösung stimmt mit obigem Wert überein.

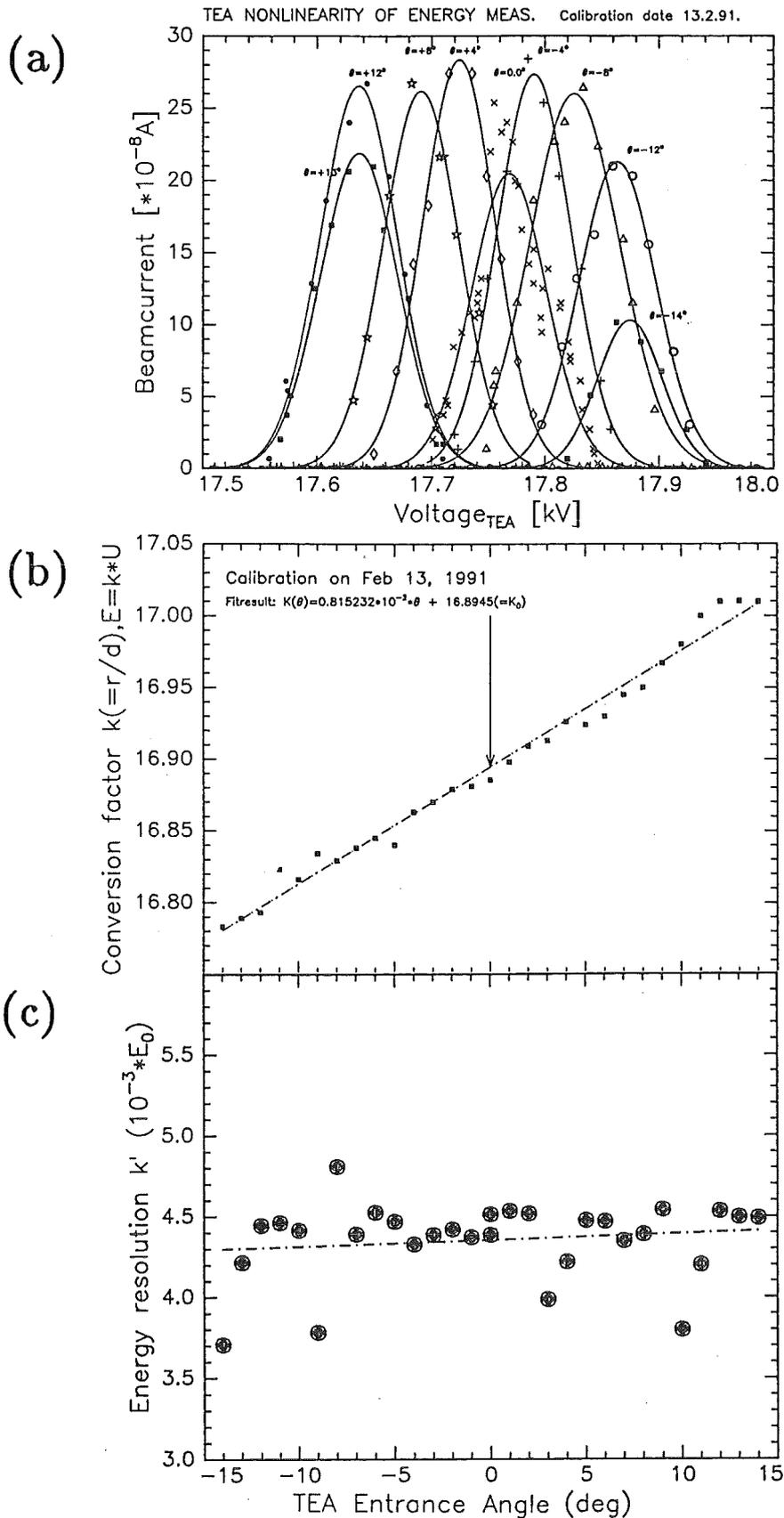


Abbildung A.3: Kalibration und Energieauflösung des TEA:

Oben (a): Das Kalibrationsexperiment ergibt gaußkurvenförmige $I(U)$ Verteilungen.

Mitte (b): Der Konversionsfaktor k als Funktion des Eintrittswinkels.

Unten (c): Experimentelle Energieauflösung als Funktion des Eintrittswinkels.

A.2.2 Messung der Winkelauflösung

Um die Ortsauflösung des positionsempfindlichen Detektors bestimmen zu können, wird der Ausgangsschlitz nach dem Elektrodensystem durch ein Winkelblech ersetzt. Dieses Winkelblech besitzt Fräsungen und schneidet aus dem 28° breiten Streuwinkelintervall durchlässige Winkelsegmente mit 0.1° Breite im Abstand von 1° heraus. Ein Ionenstrahl der von einer polykristallinen Probe zurückgestreut wird, ergibt eine homogene Intensität vor dem Winkelblech. Die durchgestreute Intensität bildet die Winkelstruktur auf den Vielkanalplattenstapel ab und wird vom Positionsdetektor registriert. Es entsteht ein Winkelspektrum, auf dem sich die Intensitätsspitzen entlang der 'durchlässigen' Winkelbereiche überlagern. Die Winkelauflösung als Funktion des Eintrittswinkels entspricht dem FWHM der Peaks in Grad. Die Umeichung von Anzahl ADC Kanäle in Winkelgrad erfolgt durch den Abstand der mittleren Peaklagen, der 1 Grad entspricht. Ein Fehler der Vorverstärker koppelte anfänglich eine Spannung auf den Positionsdetektor ein. Der RC Kreis bewirkte eine linear zur Position abfallende Gegenspannung, die die einfliegende Ladungswolke verbreitert. Dies ist an den etwas breiteren Verteilungen des erhaltenen Winkelspektrums in Abb.(A.4(a)) links zu sehen. Nach Beseitigung des Defekts ergab sich die Winkelauflösung, wie sie in Abb.(A.4(b)) als Funktion des Eintrittswinkels gezeigt ist. Der Mittelwert ist 0.18° .

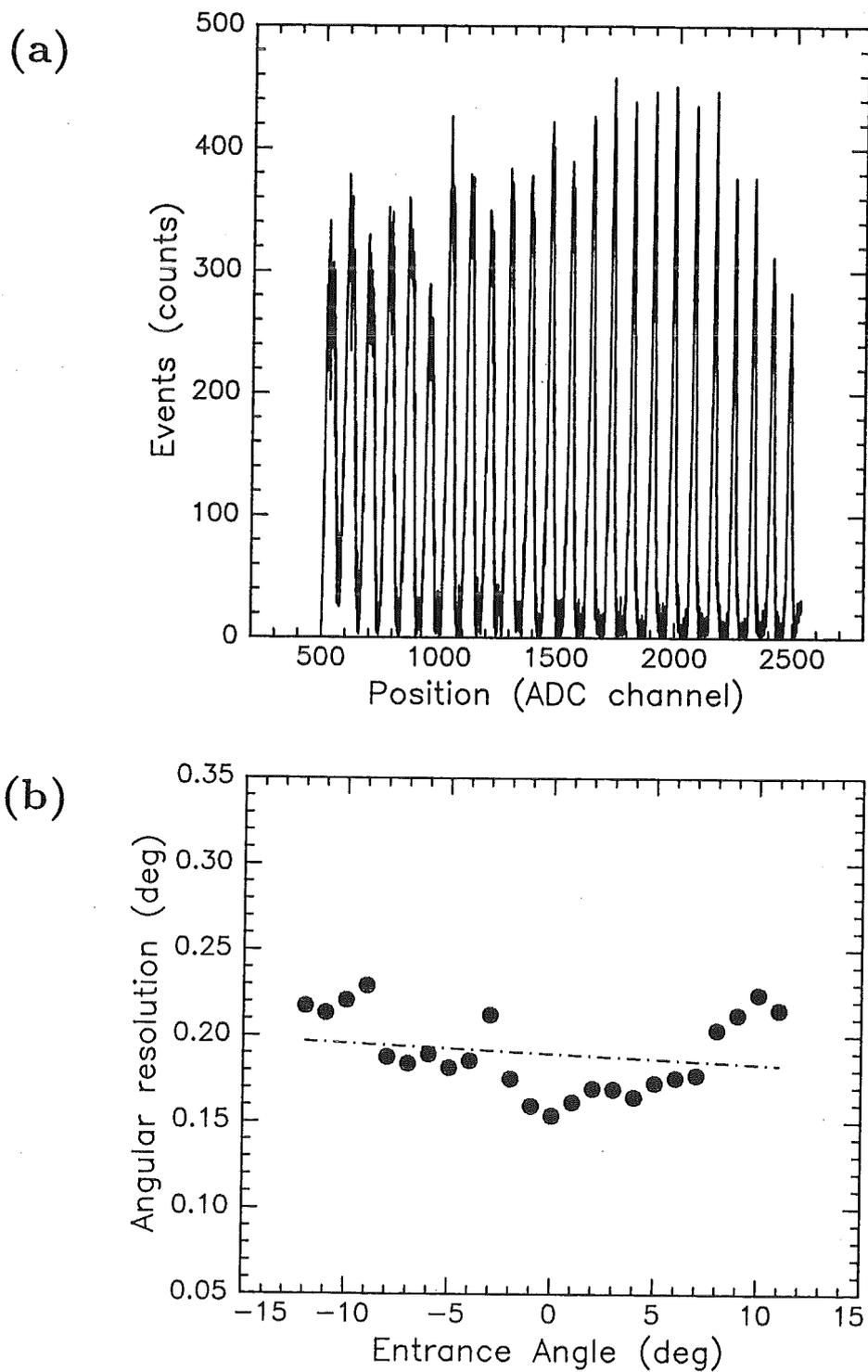


Abbildung A.4: Messung der Ortsauflösung des TEA:

Oben (a): Gemessenes Spektrum zur Bestimmung der Winkelauflösung.

Unten (b): Winkelauflösung als Funktion des Eintrittswinkels in den TEA.

A.3 Kalibrationsmethoden

Die hier aufgeführten Formalismen dienen der Herleitung, wie die integrierte Intensität unter dem Oberflächenpeak in eine Anzahl ρ^* sichtbarer Atome pro cm^2 umgerechnet wird. Mit Division durch $(10^{16}/(a \cdot b))$ erhält man die entsprechende Anzahl sichtbarer Monolagen. $(a \cdot b)$ ist die Fläche der Flächeneinheit in Å^2 . Die Formalismen sind größtenteils den Referenzen [16, 103, 107] nachvollzogen.

Für die Umrechnung ergeben sich grundsätzlich zwei Möglichkeiten:

1. Normierung auf eine Randomhöhe H_R
2. Normierung auf einen Rückstreustandard

Beide Möglichkeiten werden nachfolgend kurz skizziert. Bei Auswertung von Energiespektren, die mit einem elektrostatischen Analysator gemessen wurden, müssen die besonderen Eigenschaften des Spektrometertyps TEA berücksichtigt werden:

- Es können nur rückgestreute Ionen gemessen werden.
- Die Messung erfolgt in diskreten Energieschritten. Im Gegensatz dazu mißt ein Halbleiterzähler ein kontinuierliches Energiespektrum.
- Die Energieauflösung des TEA ist eine lineare Funktion der Energie mit $\Delta E = k' \cdot E$. Die Konstante k' wurde mit $4.3 \cdot 10^{-3}$ bestimmt.

Die rückgestreute Ionenintensität von einer Schichtdicke Δt ist:

$$I = \underbrace{(\rho \Delta t)}_{\rho^*} \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot [n_0 \cdot \Delta\Omega \cdot P^+ \cdot \chi \cdot \eta^+] \quad (\text{A.1})$$

n_0 ist die Anzahl einfliegender Ionen, ρ die Targetdichte, $(d\sigma/d\Omega)$ der differentielle Wirkungsquerschnitt nach Rutherford, $\Delta\Omega$ der Stereoöffnungswinkel des Detektors und P^+ die Wahrscheinlichkeit der rückgestreuten Teilchen, aus dem Kristall als Ion zu entkommen. η^+ ist der Ionenanteil an der Summe rückgestreuter neutraler und geladener Teilchen und χ die Nachweiswahrscheinlichkeit der Teilchen im Detektor.

Der in Gl.(A.1) in runde Klammern gesetzte Teil entspricht der zu bestimmenden Größe ρ^* der für den Ionenstrahl sichtbaren Atome pro Flächeneinheit. Die Intensität I läßt sich aus der Summe der einzelnen Zählraten $I(E)$ unter dem Oberflächenpeak bestimmen mit:

$$I = \frac{\Delta E}{k' \cdot E} \sum_{\text{peak}} I(E) \quad (\text{A.2})$$

Um die diskrete Energiemessung des Analysators zu berücksichtigen, wird die aus den Meßdaten ermittelte Summe aus Gl.(A.2), die oft Oberflächenpeakfläche A_{SP} genannt wird, linear mit $(\delta E/(k'E))$ extrapoliert, wobei δE der Abstand der diskreten Energieschritte in der Messung ist. Die Faktoren, die in Gl.(A.1) in eckige Klammern gefaßt sind, werden durch Vergleich mit einer Randomzählrate H_R eliminiert. Diese Zählrate H_R erhält man aus einem Energiespektrum, das bei zufälligem Einfall auf den Kristall gemessen wird, ohne daß Ionen in eine Channeling Richtung fallen. Dazu wird der Kristall mit dem Goniometer, das durch einen Computer mit Zufallszahlenalgorithmus angesteuert wird, in unorientierte Richtungen gedreht.

A_{SP} und H_R aus einer Messung an Au(110) sind in Abbildung A.5 skizziert. Beide Energiespektren müssen mit gleicher Anzahl einfliegender Teilchen bzw. gleicher Ladungsmenge unter gleichen Streuwinkeln gemessen werden.

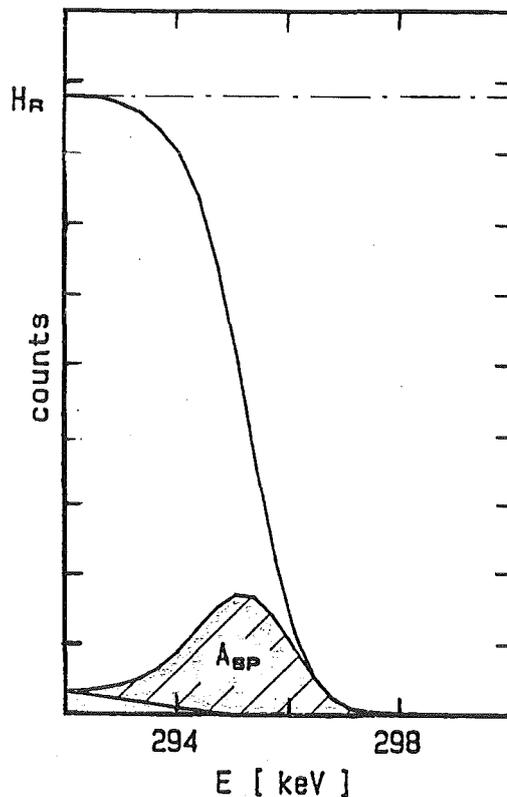


Abbildung A.5:
Normierung der Oberflächenpeakfläche A_{SP} auf Randomhöhe H_R .

Für H_R gilt analog zu Gl.(A.1):

$$H_R = \left(\rho \frac{k'E}{\rho[\epsilon]} \right) \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot [n_0 \cdot \Delta\Omega \cdot P^+ \cdot \chi \cdot \eta^+] \quad (\text{A.3})$$

In Gl.(A.3) wurde berücksichtigt, daß die Schichtdicke Δt proportional zu einem Energieintervall ΔE ist und daß sich das kleinste auflösbare Energieintervall aus der Energieauflösung ergibt:

$$\Delta t = \frac{\Delta E}{[S]} = \frac{\Delta E}{\rho[\epsilon]} = \frac{k'E}{\rho[\epsilon]} \quad (\text{A.4})$$

$[\epsilon] = [S] \cdot \rho$ ist der Energieverlustquerschnitt in $[eV \cdot cm^2/at]$. Wenn H_R an der mittleren Energie des Oberflächenpeaks abgelesen wird, ergibt sich durch Einsetzen von Gl.(A.2) in Gl.(A.1) und Division der resultierenden Gleichung durch Gl.(A.3) folgendes Endergebnis für ρ^* :

$$\rho^*[at/cm^2] = \frac{\delta E \cdot \rho}{H_R \cdot [S]} \cdot A_{SP} \quad (\text{A.5})$$

Der Nachteil dieser Methode ist, daß für niedrige Ionenenergien die kritischen Winkel Ψ der Kanäle groß sind. Echte Randomrichtungen, entlang derer kein Channeling vorhanden ist, existieren nur für wenige Kristallorientierungen. Dreht man den Kristall aus einem Kanal um den Winkel Ψ heraus, fällt der Ionenstrahl unter Umständen wieder entlang eines benachbarten Kanals ein.

Wichtig ist außerdem, den Energieverlustfaktor $[S]$ genau für alle Rückstreuwinkel berechnen zu können. Die Berechnung erfolgte mit einem Polynomfit nach Ziegler *et al.* [119, 120] und stellt neben der genauen Kenntnis der Randomhöhe einen weiteren Unsicherheitsfaktor dar. Der Energieverlustfaktor ist eine Funktion des Materials, der Ionenart und Ionenenergie, sowie des Rückstreuwinkels Θ .

Die typische Abhängigkeit $[S](\Theta)$ zeigt Abbildung A.6 für einen 100 keV Protonenstrahl, der auf Au unter einem Winkel von 60° zur Oberflächennormalen einfällt und im TEA unter den Rückstreuwinkeln $(60 \pm 15)^\circ$ nachgewiesen wird. Man erkennt, daß $[S]$ mit kleiner werdendem Θ monoton steigt, da die Ionen für kleinere Streuwinkel im Mittel einen größeren Weg im Kristall durchlaufen und infolgedessen mehr Energie verlieren. Der Polynomfit wurde streuwinkelabhängig bei der Auswertung der Daten durchgeführt. Die Normierung auf ein Randspektrum ist etwa auf 5% genau. Ihr Vorteil ist, daß außer der Energieschrittweite δE keine experimentellen Details und Wirkungsquerschnitte bekannt sein müssen.

Eine wesentlich genauere Methode stellt die Normierung auf ein Energiespektrum, das mit einer Standardprobe gemessen wurde, dar. Dazu wird auf ein Substrat eine bekannte Anzahl N_{St} Atome pro cm^2 implantiert. ρ^* erhält man in analoger Herleitung:

$$\rho^*[at/cm^2] = N_{St} \cdot \frac{(d\sigma/d\Omega)_{St}}{(d\sigma/d\Omega)_P} \cdot \frac{A_{SP}}{A_{St}} \cdot \frac{\eta_{St}^+}{\eta_P^+} \quad (\text{A.6})$$

Index St bezeichnet die Standardprobe und Index P die Probe. A_{St} ist die integrierte Zählrate der implantierten Atome. Für eine Eichprobe müssen Substratsignale und die Signale der implantierten Atome getrennt sein. Deshalb wählt man leichte Substratelemente (z.B. Si) und schwere Standardelemente (z.B. Bi). Die Wirkungsquerschnitte sind genau bekannt. Der Ionenanteil η^+ läßt sich folgendermaßen messen. Man bestimmt mit einem Halbleiterzähler, vor dem sich elektrostatische Ablenkplatten befinden, die

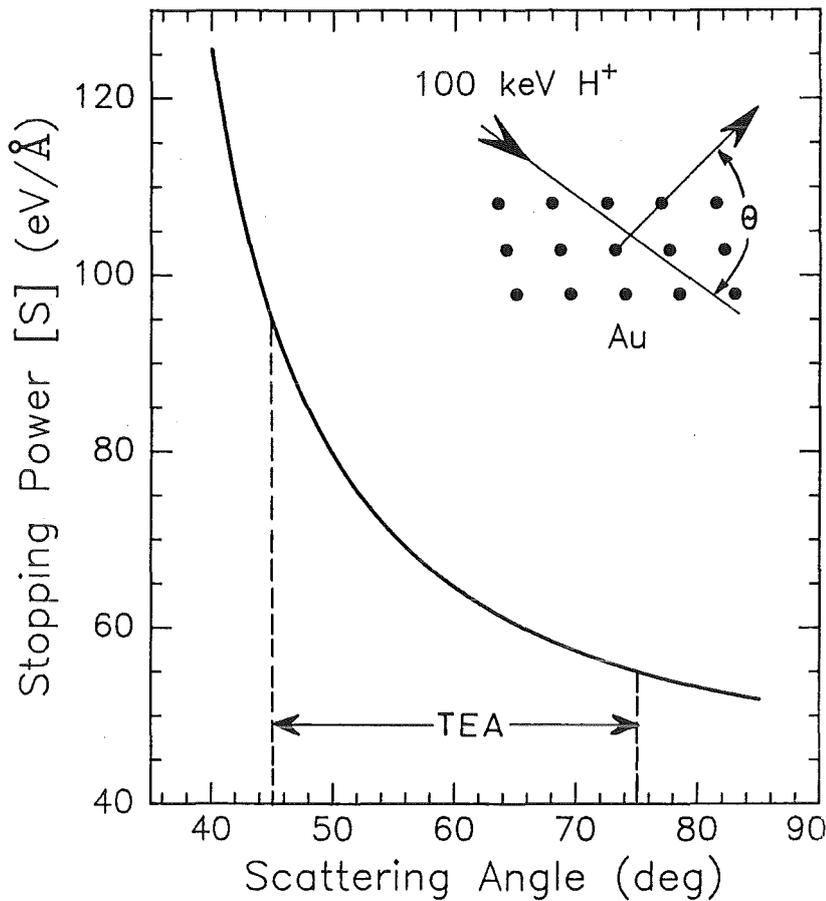


Abbildung A.6:
Energieverlustfaktor $[S]$ als
Funktion des Streuwinkels Θ für
Au bei der typischen Ionen-
energie von 100 keV. Der TEA
befindet sich auf der Streuwinkel-
position $\Theta = 60^\circ$.

Neutralisierungseffizienz η^0 , indem man die Zählraten neutraler Teilchen (A^0) und der Summe aller Teilchen ($A^0 + A^+$) ins Verhältnis setzt. Dazu wird einmal mit und einmal ohne Spannung an den Ablenkplatten gemessen und man erhält:

$$1 - \eta^+ = 1 - \frac{A^+}{A^0 + A^+} = \frac{A^0}{A^0 + A^+} \quad (\text{A.7})$$

Ein typischer Wert für η^+ ist für Au und 300 keV He^+ Ionen 63%. Dies bedeutet nur 63% der rückgestreuten Teilchen sind Ionen. Der Vorteil dieser Normierungsmethode ist, daß sie auf 1-2% genau [107] ist. Der Nachteil besteht aber darin, daß erst eine genaue Eichprobe mit definierter Anzahl Atome N_{St} hergestellt werden muß, und die Probe mit der Eichprobe häufig zu vertauschen ist, um die Kalibrationsexperimente durchführen zu können.

Versuche, diese zweite Methode anzuwenden, scheiterten an experimentellen Schwierigkeiten mit einem hinter dem TEA Gehäuse eingebauten Halbleiterzähler, der nicht temperaturresistent war. Die Idee war, die TEA Elektroden selbst als Ablenkplatten zu verwenden und die Zählrate durch ein Loch in der unteren Elektrode zu messen. Da sich auch die Herstellung einer genauen Eichprobe als schwierig erwies, wurde die erste Methode mit Randomnormierung verwendet.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Bildung eines Schattenkonus durch die Ionenstrahltrajektorien	7
2.2	Shadowing und Blocking an Oberflächenatomen	11
2.3	Das Energiespektrum im MEIS Experiment	13
2.4	Messung einer ungeordneten Oberflächenschicht	17
2.5	Messung von Gitterrelaxationen	18
3.1	Schematische Darstellung des MEIS Systems	23
3.2	Fotografie der MEIS Apparatur	25
3.3	Blick in das geöffnete UHV System	27
3.4	TEA und Elektronik in schematischer Darstellung	28
3.5	Eine typische dreidimensionale Messung	30
3.6	Architektur des Messprogrammes	32
4.1	Freie Energie des Kristallinneren und der Oberfläche	37
4.2	Profil des Ordnungsparameters	38
4.3	Grenzflächen an einer quasiflüssigen Oberfläche	39
4.4	Wachstumsgesetze für Quasiflüssigkeiten	42
5.1	'Missing row' Rekonstruktion der Au(110) Oberfläche	46
5.2	LEED Beugungsbild der gereinigten Au(110) Oberfläche	49
5.3	Digitalisierte LEED Daten der Au(110)(2×1) Oberfläche	50
5.4	Positionierung des Au(110) Kristalls in 'double alignment'	51
5.5	Laterale Au(110) Oberflächenstruktur und Schnitt in Streuebene	52
5.6	Blockingdip längs der $\langle 011 \rangle$ Richtung von Au(110)	54
5.7	Trefferwahrscheinlichkeit tiefer liegender Atomlagen	56
5.8	Anstieg der Au(110) Blockingkurven mit der Temperatur	57

5.9	Anstieg der Oberflächenpeaks mit der Temperatur	58
5.10	Die Breite des Oberflächenpeaks als Funktion der Temperatur	59
5.11	Anzahl der Au(110) Monolagen als Funktion der Temperatur	60
5.12	Fits durch die $\langle 011 \rangle$ Blockingverteilungen	62
5.13	Halbwertsbreite der $\langle 011 \rangle$ Blockingverteilung	63
5.14	Schematische Darstellung einer Oberflächenstufe	64
5.15	Anstieg des Oberflächenpeaks für hohe Temperaturen	66
5.16	Der Gütefaktor χ_{min} als Funktion der Temperatur	67
5.17	Au(110) Oberflächenpeakfläche als Funktion der Temperatur	68
5.18	Anzahl ungeordneter Au(110) Monolagen	69
5.19	Simulation von Au(110) Blockingspektren	73
5.20	Sichtbare Au(110) Monolagen als Funktion der Ionensorte	74
5.21	Negative Gitterrelaxation der ersten Atomlage	75
5.22	Vergleich zwischen simulierter und gemessener Blockingverteilung	77
5.23	Temperaturabhängigkeit von $\Delta d_{12}/d$ für Au(110)	78
5.24	Rekonstruktion der Au(111) Oberfläche	80
5.25	LEED Beugungsbild der gereinigten Au(111) Oberfläche	82
5.26	Schnitt in der Streuebene der Au(111) Oberfläche	83
5.27	Sichtbare (111) Monolagen als Funktion der Temperatur	85
5.28	Temperaturabhängige Oberflächenpeaks entlang $\langle 011 \rangle$ für Au(111)	86
5.29	Blockingverteilungen von Au(111) entlang $\langle 011 \rangle$	87
5.30	FWHM verschiedener Blockingverteilungen im Kristallinneren	88
5.31	Wachstum der ungeordneten Schicht aus Meßreihe (B)	90
5.32	Vergleich der Blockingverteilungen mit Simulationen	92
5.33	Gitterrelaxation $\Delta d_{12}/d$ und $\Delta d_{23}/d$ für Au(111)	94
5.34	Anomalie des ersten Interlagenabstandes	95
5.35	LEED Beugungsbild der gereinigten Au(100) Oberfläche	97
5.36	Laterale Au(100) Oberflächenstruktur und Schnitt in Streuebene	98
5.37	Anzahl sichtbarer (100) Monolagen als Funktion der Temperatur	100
5.38	Oberflächenpeaks des Au(100) Experiments als Funktion von T	102
5.39	Blockingverteilungen der Oberfläche und aus dem Kristallinneren	103

5.40 FWHM der Blockingverteilungen der Oberfläche und des Kristallverbands 105

5.41 Verschiebung des Blockingminimums von $\langle 110 \rangle$ 106

5.42 Mittlere thermische Gitterrelaxation der ersten Au(100) Atomlage 107

5.43 MEIS Energiespektren einer oxydierten Al(110) Oberfläche 110

5.44 Anstieg der Sauerstoffkonzentration mit der Temperatur 111

5.45 Anstieg des Al Oberflächenpeaks mit der Temperatur 112

5.46 Blockingverteilung in $\langle 011 \rangle$ Richtung 112

5.47 Premelting der oxydierten Al(110) Oberfläche 113

A.1 Schnitt durch das MEIS System 125

A.2 Detailansicht des Dreiachsengoniometers (a) und Probenhalters (b) 126

A.3 Kalibration und Energieauflösung des TEA 128

A.4 Messung der Ortsauflösung des TEA 130

A.5 Normierung des Oberflächenpeakfläche auf Randomhöhe 132

A.6 Energieverlustfaktor als Funktion des Streuwinkels 134

Tabellenverzeichnis

3.1	Auflösungen und Winkelbereiche des Goniometers	26
5.1	Bekannte und erwartete Eigenschaften der Au(110) Oberfläche	48
5.2	Streugeometrien für die Au(110)(2×1) Oberfläche	51
5.3	Monte Carlo Schwingungsamplituden der Au(110) Oberfläche	60
5.4	Spezifische Grenzflächenenergien für Au(110)	69
5.5	Überblick über charakteristische Au(110) Premelting Kenngrößen	71
5.6	Premelting Kenngrößen von Al(110)	114
6.1	Charakteristiktabelle der niedrigindizierten Au Oberflächen	122

Literaturverzeichnis

- [1] M.Aano, Nucl.Instr.and Methods **B2** (1984) 374 und darin enthaltene Zitate
- [2] P.F.A.Alkemade, Interface Science Western Department of Physics, University of Western Ontario, London(Ont.), N6A 3K7 Canada, poster session 12.6 IBA-10 Eindhoven, *A new Monte Carlo method for the calculation of MEIS energy spectra*, zur Veröffentlichung
- [3] J.N.Anderson, H.B.Nielsen, L.Petersen und D.L.Adams, J.Phys.C **17** (1984) 173
- [4] O.L.Anderson, D.G.Isaak, S.Yamamoto, J.Appl.Phys. **65(4)** (1989) 1534
- [5] J.P.Biersack, D.J.O'Connor, Nucl.Instr.and Methods **B15** (1986) 14
- [6] G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber, E.Stoff, Surf.Sci. **144** (1984) 321
- [7] P. von Blanckenhagen, W.Schommers, *Static and Dynamic Properties of Liquids*, Vol.40 of Springer Proceedings in Physics, Eds. M.Davidović, A.K.Soper (Springer, Heidelberg, 1989) p.58
- [8] P. von Blanckenhagen, W.Schommers und V.Voegele, J.Vac.Sci.Technol. **A5** (1987) 649
- [9] E.Bøgh, *Channeling*, Ed.D.V.Morgan, Wiley Interscience New York (1973), chapter **XV**
- [10] J.C.Campuzano, M.S.Forster, G.Jennings und R.F.Willis Phys.Rev.Letters **54** (1985) 2684
- [11] J.C.Campuzano, A.M.Lahee und G.Jennings, Surf.Sci. **162** (1985) 484
- [12] P.Carnevali, F.Ercolessi, E.Tosatti, Phys.Rev.B, **36** (1987) 6701
- [13] P.Carnevali, F.Ercolessi, E.Tosatti, Surf.Sci. **189/190** (1987) 645
- [14] E.T.Chen, R.N.Barnett und U.Landman, Phys.Rev.B **41** (1990) 439
- [15] W.K.Chu, J.W.Mayer und M.A.Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press New York (1978), chapter **IV**
- [16] W.K.Chu, *New Uses of Ion Accelerators*, ed. J.F.Ziegler, Plenum Press New York (1975) 135
- [17] D.E.Clark, W.N.Unertl und P.H.Kleban, Phys.Rev.B **34** (1986) 4379
- [18] M.Copel und T.Gustafsson, Phys.Rev.Letters **57** (1986) 723
- [19] M.Copel, P.Fenter und T.Gustafsson, J.Vac.Sci.Technol. **A5(4)** (1987) 742
- [20] J.Daeges, H.Gleiter, J.H.Perepezko, Phys.Lett. **A119** (1986) 79

- [21] H.Derks, H.Hemme, W.Heiland, S.H.Overbury, Nucl.Instr.and Methods **B23** (1987) 374
- [22] Th.Engel *et al.* in *Chemistry and Physics of Solid Surfaces VII*, Vol.10 of Springer Series in Surface Science, Eds. R.Vanselow and R.F.Howe (Springer, Heidelberg, 1988) p.433
- [23] F.Ercolessi, S.Iarlori, O.Tomagnini, E.Tosatti und X.J.Chen, Surf.Sci. **251/252** (1991) 645
- [24] F.Ercolessi, M.Parinello, E.Tosatti, Phil.Mag. **A58** (1988) 213
- [25] F.Ercolessi, E.Tosatti, M.Parinello, Phys.Rev.Letters **57** (1986) 719
- [26] N.Eustathopoulou, L.Coudurier, J.C.Joud, P.Desré, J.Chem.Phys. **71** (1974) 1465
- [27] G.Falkenhagen, W.Hoffman, Z.Metallkd. **43** (1957) 69
- [28] M.Faraday, Proc.R.Soc. London **10** (1860) 440, Faraday's Diary, (Bell, London, 1933) 79
- [29] L.C.Feldman, J.W.Mayer, 'Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis', **03** (1985) North Holland press
- [30] J.W.M.Frenken, Dissertation, FOM Institut, Kruislaan 407, 1098 SJ Amsterdam, Niederlande
- [31] J.W.M.Frenken und J.F.van der Veen, Phys.Rev.Letters **54** (1985) 134
- [32] J.W.M.Frenken, P.M.Marée und J.F.van der Veen, Phys.Rev.B **34** (1986) 7506
- [33] J.W.M.Frenken, R.M.Tromp und J.F.van der Veen, Nucl.Instr.and Methods **B17** (1986) 334
- [34] M.Garofalo, E.Tosatti, F.Ercolessi, Surf.Sci. **188** (1987) 321
- [35] D.S.Gemmel, Rev.Mod.Phys. **46** (1974) 129 und darin enthaltene Zitate
- [36] D.Gibbs, B.M.Ocko, D.M.Zehner, S.G.J.Mochrie, Phys.Rev.B **38** (1988) 7303
- [37] D.Gibbs, B.M.Ocko, D.M.Zehner, S.G.J.Mochrie, Phys.Rev.B **42** (1990) 7330
- [38] A.W.D.van der Gon, Dissertation, FOM Institut, Kruislaan 407, 1098 SJ Amsterdam, Niederlande
- [39] A.W.D.van der Gon, R.J.Smith, J.M.Gay, D.J.O'Connor und J.F.van der Veen, Surf.Sci. **227** (1990) 143
- [40] A.W.D.van der Gon, J.M.Gay, J.W.M.Frenken und J.F.van der Veen, Surf.Sci. **241** (1991) 335
- [41] A.W.D. van der Gon, H.M. van Pinxteren, J.W.M. Frenken, J.F. van der Veen, Surf.Sci. **244** (1991) 259
- [42] A.W.D. van der Gon, B.Pluis, R.J.Smith, J.F. van der Veen, Surf.Sci. **209** (1989) 431
- [43] M.Guillopé, B.Legrand, Surf.Sci **215** (1989) 577 und darin enthaltene Zitate
- [44] U.Harten, A.M.Lahee, J.P.Toennies, Ch.Wöll, Phys.Rev.Letters **54** (1985) 2619
- [45] High Voltage Engineering Europe BV, Postfach 99, 3800 AB Amersfoort, Niederlande

- [46] A.Hoss, M.Nold, P. von Blanckenhagen und O.Meyer, '*Roughening and Melting of Au(110) surfaces*', zur Veröffentlichung anerkannt, Phys.Rev.B (1991)
- [47] A.Hoss, M.Nold, P. von Blanckenhagen und O.Meyer, in Proceedings of the Ion Beam Analysis Conference, Eindhoven (1991), '*Order Disorder Transition and Melting of Au(110) surfaces*', Nucl.Instr.and Methods B (1991) NIB 728VH
- [48] A.Hoss, U.Romahn, M.Nold, P. von Blanckenhagen und O.Meyer, '*Experimental observation of blocked melting on the Au(111) surface*', zur Veröffentlichung in Euro.Phys.Letters (1992)
- [49] M.A.van Hove, R.J.Koestner, P.C.Stair, J.P.Biberian, L.L.Kesmodel, I.Bartos und G.A.Somorjai, Surf.Sci. **103** (1981) 189,218
- [50] G.Jug, E.Tosatti, Phys.Rev.B **42** (1990) 969
- [51] J.Kohanoff, G.Jug, E.Tosatti, J.Phys.A: Math.Gen.. UK **23** (1990) 5625
- [52] J.Krim, J.P.Coulomb, J.Bouzidi, Phys.Rev.Letters **58** (1987) 583
- [53] U.Landman, R.N.Hill und M.Mostoller, Phys.Rev.B **21** (1980) 448 und darin enthaltene Zitate
- [54] A.C.Levi und E.Tosatti, Surf.Sci. **189/190** (1987) 641
- [55] A.C.Levi und M.Tonzani, Surf.Sci. **218** (1989) 223
- [56] F.A.Lindemann, Z.Phys. **14** (1910) 609
- [57] R.Lipowsky und W.Speth, Phys.Rev.B **28** (1983) 3983 und darin enthaltene Zitate
- [58] R.Lipowsky, Ferroelectrics **73** (1987) 69
- [59] A.A.Maraduin, E.W.Montroll, G.H.Weiss und I.P.Ipatova, in: '*Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*', Solid State Physics Series, Suppl. **3**, Eds. H.Ehrenreich, F.Seitz, D.Turnbull, Academic Press, New York (1971)
- [60] J.W.Mayer und J.M.Poate, *Thin films, Interdiffusion and Reactions*, Eds. J.M.Poate, K.N.Tu und J.W.Mayer, Wiley-Interscience New York (1978) p.119
- [61] O.Meyer, H.Mann und G.Linker in *Observation of Film Growth Processes*, Appl.Phys.Lett. Vol.**20** No.7 (1972)
- [62] H.Melle und E.Menzel Z.Naturforsch. **33a** (1978) 282
- [63] A.R.Miedema, F.J.A. den Broeder und R.Boom, Z.Metallk. **69** (1978) 183,287, **70** (1979) 14
- [64] S.G.J.Mochrie, D.M.Zehner, B.M.Ocko, D.Gibbs, Phys.Rev.Letters **64** (1990) 2925
- [65] J.Möller, K.J.Snowdon, W.Heiland, H.Niehus, Surf.Sci. **178** (1986) 475
- [66] G.Molière, Zur Naturforschung **2a** (1947) 133
- [67] W.Moritz und D.Wolf, Surf.Sci. **88** (1979) L29.

- [68] W.Moritz und D.Wolf, Surf.Sci. **163** (1985) L655.
- [69] M. den Nijs, Phys.Rev.Letters **64** (1990) 435
- [70] M.Nold, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, Fakultät für Physik (1991)
- [71] O.S.Oen, Proc.7th Intern. Conf. on Atomic Collisions in Solids, Eds. Yu.V.Bulgakov und A.F.Tulinov, Moscow State University Publishing House, Moscow (1981), p.124
- [72] O.S.Oen, Surf.Sci. **131** (1983) L407
- [73] S.H.Overbury, W.Heiland, D.M.Zehner, S.Datz und R.S.Thoe, Surf.Sci. **109** (1981) 239
- [74] P.W.Palmberg, T.N.Rhodin, Phys.Review **161** (1967) 586
- [75] J.Perderau, J.P.Biberian und G.E.Rhead, J.Phys. **F4** (1974) 798
- [76] B.Pluis, Dissertation, FOM Institut, Kruislaan 407, 1098 SJ Amsterdam, Niederlande
- [77] B.Pluis, J.W.M.Frenken und J.F.van der Veen, Phys.Rev.Letters **59** (1987) 2678
- [78] B.Pluis, J.W.M.Frenken und J.F.van der Veen, Phys.Scr.T **19** (1987) 382
- [79] B.Pluis, T.N.Taylor, D.Frenkel und J.F.van der Veen, Phys.Rev.B **40** (1989) 1353
- [80] B.Pluis, D.Frenkel und J.F. van der Veen, Surf.Sci. **239** (1990) 282
- [81] B.Pluis, A.W.D. van der Gon, J.F. van der Veen, Surf.Sci. **239** (1990) 265 und darin enthaltene Zitate
- [82] E.G.McRae, T.M.Buck, R.A.Malic, G.H.Wheatley, Phys.Rev.B **36** (1987) 2341
- [83] K.H.Rieder, T.Engel, R.H.Swendsen, M.Manninen, Surf.Sci. **127** (1983) 223
- [84] E.van de Riet, H.Derks und W.Heiland, Surf.Sci. **234** (1990) 53
- [85] I.K.Robinson, Y.Kuk und L.C.Feldman, Phys.Rev.B **29** (1984) 4762
- [86] I.K.Robinson, Phys.Rev.Letters **50** (1983) 1145
- [87] U.Romahn, A.Hoss, H.Zimmermann, M.Nold, H.Göbel, P. von Blanckenhagen und W.Schommers, Surf.Sci. **241/242** (1991) 656
- [88] U.Romahn, Dissertation, Universität Karlsruhe, Fakultät für Physik (1991)
- [89] C.J.Rossouw, S.E.Donnely, Phys.Rev.Letters **55** (1985) 2960
- [90] A.R.Sandy, S.G.J.Mochrie, D.M.Zehner, K.G.Huang und D.Gibbs Phys.Rev.B **43** (1991) 4667
- [91] R.G.Smeenk, R.M.Tromp, H.H.Kersten, A.J.H.Boerboom und F.W.Saris, Nucl.Instr.and Methods **195** (1982) 581
- [92] J.Sprösser SACLAY Paris, Dissertation, zur Veröffentlichung in Euro.Phys.Letters (1991)
- [93] P.Stoltze, J.K.Nørskov und U.Landman, Phys.Rev.Letters **61** (1988) 440

- [94] N.Takeuchi, C.T.Chan, K.M.Ho, Phys.Rev.B **43** (1991) 13899
- [95] N.Takeuchi, C.T.Chan, K.M.Ho, Phys.Rev.B **43** (1991) 14363
- [96] P.Thiry, G.Jezequel, Y.Petroff, J.Vac.Sci.Technol. **A5** (1987) 892
- [97] A.Trayanov und E.Tosatti, Phys.Rev.B **38** (1987) 6961
- [98] A.Trayanov und E.Tosatti, Phys.Rev.Letters **59** (1987) 2207
- [99] E.Tosatti und F.Ercolessi, PACS: **68.35**, **61.50L**, **36.40** International School for Advanced Studies, Trieste Italy, Ref. 11/91/CM (Dec.90)
- [100] R.M.Tromp, H.H.Kersten, E.Grannemann, F.W.Saris, R.Koudijs, W.J.Kilsdonk Nucl.Instr.and Methods **B4** (1984) 155
- [101] R.M.Tromp, M.Copel, M.C.Reuter, M.H. von Hoegen, J.Speidell, R.Koudijs, *A new 2D particle detector for a toroidal electrostatic analyzer*, IBM Research Division, T.J.Watson Research Lab, POB 218, Yorktown Heights NY 10598 (USA), to be published in Nucl.Instr.and Methods NIM B (1991)
- [102] W.C.Turkenburg,
W.Sozzka, F.W.Saris, H.H.Kersten und B.G.Colenbrander, Nucl.Instr.and Methods **132** (1976) 587
- [103] W.C.Turkenburg, Dissertation, FOM Institut, Kruislaan 407, 1098 SJ Amsterdam, Niederlande
- [104] D.Turnbull, J.Chem.Phys. **18** (1950) 768
- [105] C.Varelas, R.Sizmann, Radiation Effects **25** (1975) 163
- [106] J.F. van der Veen, B.Pluis, A.W.D. van der Gon in: *Chemistry and Physics of Solid Surfaces VII*, Vol.10 of Springer Series in Surface Science, Eds. R.Vanselow and R.F.Howe (Springer, Heidelberg, 1988) p.455 und darin enthaltene Zitate
- [107] J.F. van der Veen, Surf.Sci.Rep. **5** (1985) 199
- [108] J.F. van der Veen, B.Pluis, A.W.D. van der Gon, ed. M.G.Lagally, *Kinetics of Ordering and Growth at surfaces*, Plenum Press New York (1990) und darin enthaltene Zitate
- [109] J.F. van der Veen, in Proceedings of the NATO Conference, Erice Sicily (1990), 'Phase Transitions in Surface Films', Ed. Haskell Taub *et al.*, No.**B267** NATO ASI Series, p.289, Plenum Press New York (1991) und darin enthaltene Zitate
- [110] J.F. van der Veen, J.W.M.Frenken, Festkörperprobleme **XXV** (1985) 527
- [111] thanks to J.W.M.Frenken for the support with VEGAS, simulation package for MEIS experiments [33], FOM institute, Kruislaan 407, 1098 SJ Amsterdam, The Netherlands
- [112] J.Villain und I.Vilfan, Surf.Sci. **190** (1986) 4379
- [113] J.Villain und I.Vilfan, Surf.Sci. **199** (1988) 165
- [114] X.Q.Wang, G.L.Chiarotti, F.Ercolessi, E.Tosatti, Phys.Rev.B **38** (1988) 8131

- [115] R.C.Weast, M.J.Astle, Eds., *Handbook of Chemistry and Physics*, 62th ed., CRC Press Inc., Boca Raton (1981)
- [116] K.H.Westmacott, R.E.Smallman, P.S.Dobson, *Metal.Sci.J.* **2** (1968) 177
- [117] Ch.Wöll, S.Chiang, R.J.Wilson und P.H.Lippel, *Phys.Rev.B* **39** (1989) 7988
- [118] D.M.Zehner, B.R.Appleton, T.S.Noggle, J.W.Miller, J.H.Barrett, L.H.Jenkins, D.E.Schow, *J.Vac.Sci.Technol.* **12.1** (1975) 454
- [119] J.F.Ziegler und H.H.Andersen, *'The Stopping and Ranges of Ions in Matter'*, Vols.3+4, Pergamon Oxford (1977)
- [120] J.F.Ziegler und W.K.Chu, *'Energy Loss and Backscattering of Ions in Matter'*, IBM Research RC 4288, NY Yorktown Heights USA (1973)
- [121] H.Zimmermann, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, Fakultät für Physik (1991)