Strukturuntersuchungen an der $Au_3Pd(113)$- und der $Au_3Pd(001)$-Einkristalloberfläche

Dissertation
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

von

Marius Aschoff

aus Osnabrück

vorgelegt dem
Fachbereich Physik der

UNIVERSITÄT OSNABRÜCK

März 1999

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung

In diesem ersten Kapitel wird zunächst die Untersuchung von Festkörperkristalloberflächen in einem allgemeinen Zusammenhang motiviert. Danach wird der Stand der Forschung in Bezug auf die Legierung und ihre Zusammensetzung skizziert. Die Zielsetzung sowie der Aufbau dieser Dissertation werden anschließend dargestellt.

1.1 Motivation

Der Einfluss[1] von Oberflächenstruktur und Zusammensetzung auf die Eigenschaften von Metallen und Legierungen ist seit den frühen Jahren der Metallurgie anerkannt. Das Wissen über die Eigenschaften von mehrkomponentigen metallischen Oberflächen hat mit der Entwicklung von Techniken, die sensitiv auf die Zusammensetzung und die Struktur der obersten Atomlagen sind, stark zugenommen. Diese Techniken werden eingesetzt, um einige grundlegende Phänomene wie z. B. Oberflächenphasenumwandlungen zu klären oder auch Systeme zu erforschen, an denen ein technologisches Interesse besteht. Eine technologische Anwendung, bei der die Kenntnisse der Zusammensetzung und Struktur der Oberfläche wichtig sind, ist die Katalyse. Gold-Palladium-Legierungen besitzen solche katalytischen Eigenschaften [8]. Die Au-Pd-Legierungen werden zudem als Kontaktmaterial bei Steckverbindern eingesetzt. Mit Hilfe dieser Legierung lassen sich technische Verbesserungen (dichtere und verschleißfestere Kontaktschichten) erzielen und im Vergleich zum sonst üblichen Einsatz von reinem Gold Kosten sparen [31].

Grundlage für diese technischen Anwendungen ist aber die Kenntnis über den Aufbau der obersten Atomlagen der Oberfläche. Bei einem mehrkomponentigen Material kann sich die Zusammensetzung in der Oberfläche von der im Volumen unterscheiden. Dies lässt sich oft während einer thermischen Behandlung des Materials beobachten. Es segregiert dann dasjenige Element zur Oberfläche, das entweder die freie Oberflächenenergie oder die Oberflächenspannung (engl.: stress) des Systems minimiert. Dies wird auf die Unterschiede in der freien Energie und in der Atomgröße der Komponenten zurückgeführt. Eine Segregation kann auch die Oberflächenstruktur des Festkörpers verändern. Diese Arbeit soll zum Verständnis dieser Phänomene bei den $Au_3Pd(113)$- und $Au_3Pd(001)$-Einkristalloberflächen beitragen.

---

1. Es sei angemerkt, dass diese Arbeit nach der ab 01.08.1998 zugelassenen neuen Rechtschreibung verfasst ist.

1.2 Ausgangssituation

1.2.1 Die Legierung Au_3Pd

Die Komponenten der Legierung Au_3Pd sind die Elemente der Nebengruppen Ib (Au) und VIIIb (Pd). Au steht dabei in der 6. und Pd in 5. Periode des Periodensystems. Tabelle 1.1 fasst verschiedene Eigenschaften dieser Metalle zusammen. Beide Elemente bilden als reine Kristalle eine kubisch-flächen-zentrierte Struktur (engl.: **f**ace **c**entered **c**ubic, fcc). Sie lassen sich in beliebigen Konzentrationen mischen und die Gitterkonstante für diese feste Lösung folgt der Vegard'schen Regel [54]:

$$a_0^{fL} = \frac{c_{Au}\, a_0^{Au} + c_{Pd}\, a_0^{Pd}}{c_{Au} + c_{Pd}} \qquad \text{mit} \qquad c_{Au} + c_{Pd} = 100\,\% \tag{1.1}$$

a_0^{fL}	Gitterkonstante einer festen Lösung nach Vegard
c_{Au}	atomare Konzentration von Gold
a_0^{Au}	Gitterkonstante von Gold
c_{Pd}	atomare Konzentration von Palladium
a_0^{Pd}	Gitterkonstante von Palladium.

Die Au_3Pd-Legierung hat demnach eine theoretische Gitterkonstante von 4,032 Å bei $a_0^{Au} = 4{,}079$ Å und $a_0^{Pd} = 3{,}89$ Å.

Tabelle 1.1: *Eigenschaften von Au, Pd und Au_3Pd.*

Größe	Au ([35])	Pd ([35])	Au_3Pd
Kernladungszahl	79	46	
relative Atommasse	196,967	106,42	
Kristallstruktur	fcc	fcc	fcc
Schmelzpunkt (K)	1336	1828	ca. 1650
Dichte (g/cm^3 bei 20°C)	19,32	12,02	
Häufigkeit in der Erdrinde (%)	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	

Die Kristallstruktur von Au_3Pd ist vom Typ Cu_3Au oder wird auch mit $L1_2$ bezeichnet [54]. Bei dieser fcc-Struktur befinden sich die Majoritätsatome auf den Flächen und die Minoritätsatome auf den Eckpositionen der kubischen Einheitszelle (s. Abb. 1.1).

Wie dem Phasendiagramm in Abbildung 1.2 zu entnehmen ist, gibt es für die Au_3Pd-Legierung einen Ordnungs-Unordnungsübergang bei einer Temperatur $T_P \sim 1050$ K. Diese Aussage basiert auf einer einzigen Untersuchung an aufgedampften Filmen von der Dicke mehrerer 100 Å [4]. Untersuchungen an Einkristallen gab es bisher nicht. Messungen an polierten polykristallinen Legierungsfolien ergaben, dass die atomare Konzentration von Gold in den obersten Lagen nach Ausheilen bei $T \sim 875\,K$ signifikant größer war als die Volumenkonzentration [14], d. h. Gold segregiert zur Oberfläche.

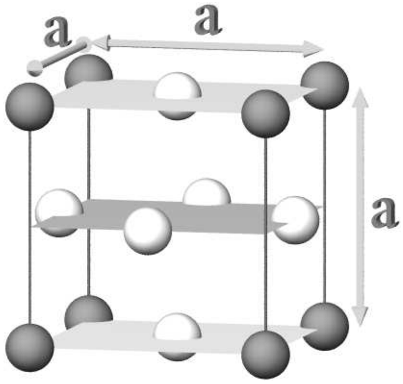


Abbildung 1.1: *Modell der Kristallstruktur von Au_3Pd. Die hellen Atome stehen für Au-, die dunklen für Pd-Atome.*

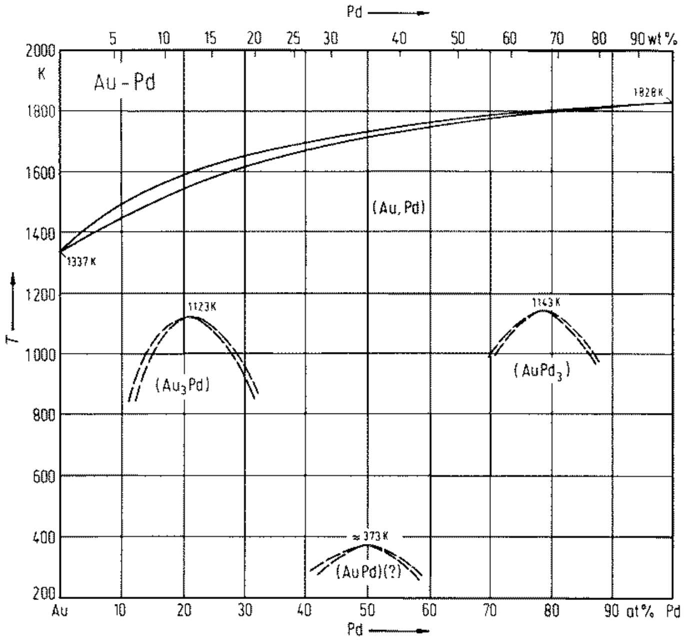


Abbildung 1.2: *Phasendiagramm der Au-Pd-Legierung [54, S. 402].*

1.2.2 Die (113)-Oberfläche

In Abbildung 1.3 ist die zu untersuchende (113)-Oberfläche in den Kristallwürfel dunkel eingezeichnet. Sie kann entweder als vizinale Fläche zu der (001)- (Verkippung: 25,2°) oder der (111)-Oberfläche (Verkippung: 29,5°) mit einer hohen Stufendichte oder als eine flache offene Oberfläche betrachtet werden. In dieser Arbeit wird sie als offene Oberfläche behandelt. Diese so genannte optische Oberfläche besteht aus einer auf- und absteigenden Folge von niedrig indizierten Terrassen, wie es in Abbildung 1.4(c) dargestellt ist. In dieser Skizze bilden die (001)-Facetten die ansteigenden Terrassen, die (111)-Facetten dagegen bilden die absteigenden Terrassen. Die Terrassenlängen sind sehr kurz, bestehen sie doch nur aus jeweils einer vollständigen Reihe von Atomen.

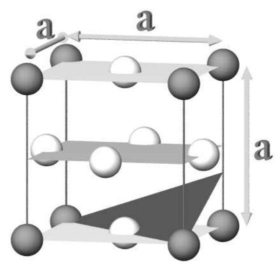
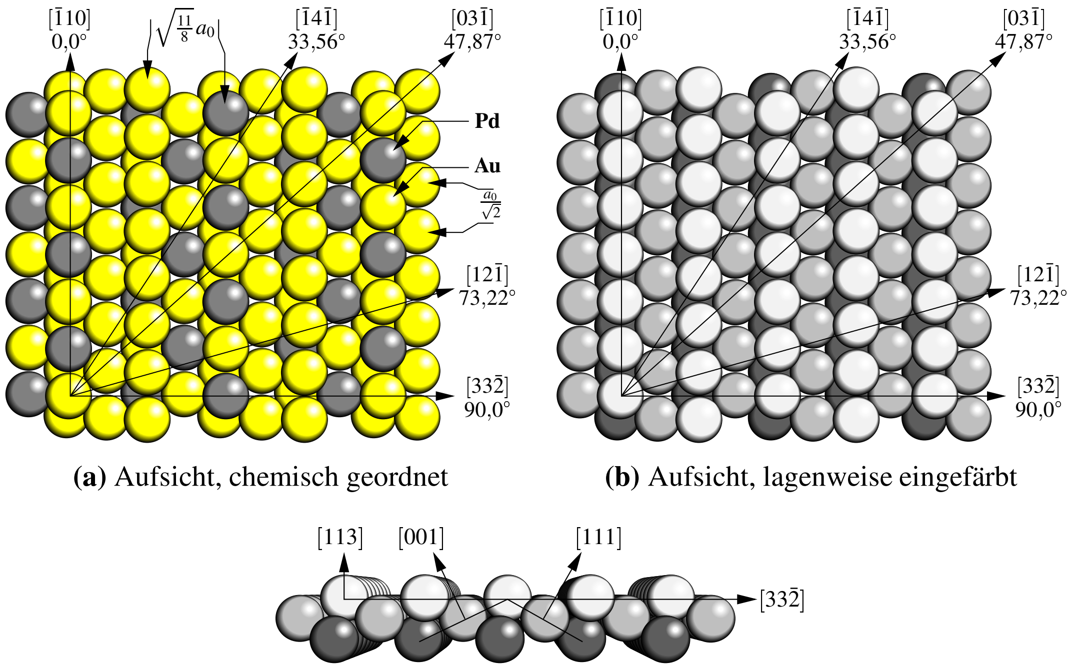


Abbildung 1.3: *Lage der (113)-Oberfläche (schwarz) in der Einheitszelle von Au_3Pd. Die hellen Kugeln stehen für Au-, die dunklen für Pd-Atome.*

Die Kugelmodelle von der Aufsicht auf eine (113)-Oberfläche geben die Bilder 1.4(a) und 1.4(b) wieder. Dabei zeigt Bild 1.4(a) wie diese Oberfläche für den chemisch geordneten Kristall bei Volumenterminierung aussieht. Um die Transparenz zu erhöhen, ist die gleiche Anordnung von Kugeln — nur diesmal lagenweise eingefärbt — nochmals in Abbildung 1.4(b) dargestellt. In Relation zu den bekannteren niedrig indizierten Oberflächen (111), (001) und (110) handelt es sich um eine sehr offene, höher indizierte Oberfläche. Der Atomabstand innerhalb der Ketten beträgt $a_0/\sqrt{2}$ und der Kettenabstand innerhalb derselben Lage $\sqrt{11/8}\,a_0$ (a_0 : Gitterkonstante). Im Vergleich dazu hat die (110)-Oberfläche den gleichen Abstand innerhalb der Ketten, aber der Abstand zwischen den Ketten ist nur a_0 groß. Bedingt durch den großen Kettenabstand ist die zweite Lage gut sichtbar (s. Bild 1.4(b)). Im Gegensatz zur (110)-

Oberfläche sind die Ketten abwechselnd um einen halben Atomdurchmesser verschoben, sodass (111)- und (001)-Mikrofacetten mit dreifach bzw. vierfach koordinierten Plätzen auftreten. Das Verhalten von aufgedampften Materialien, die Plätze mit einer hohen Koordinationszahl bevorzugen wie z. B. Sauerstoff [87], könnte somit in nachfolgenden Experimenten an dieser dafür passenden Umgebung studiert werden. Der Abstand zwischen zwei Lagen, der Netzebenenabstand, errechnet sich zu $a_0/\sqrt{11}$.



(a) Aufsicht, chemisch geordnet

(b) Aufsicht, lagenweise eingefärbt

(c) Vorderansicht, lagenweise eingefärbt

Abbildung 1.4: *Modelle für die Au₃Pd(113)-Oberfläche. Die verschiedenen Ansichten sind in den Teilunterschriften wiedergegeben. In (a) stehen die hellen Kugeln für Au- und die dunklen für Pd-Atome. In (b) und (c) ist die oberste Lage hellgrau, die zweite mittelgrau und die dritte Lage dunkelgrau gezeichnet. Erzeugt mittels [100].*

In der Vorderansicht (1.4(c)) ist gut zu erkennen, dass die Lagen gegeneinander verschoben sind. Erst die Atome in der zwölften Lage haben, abgesehen von einer tieferen Anordnung im Kristall, die gleiche Position wie die Atome in der ersten Lage. Chemisch gesehen unterscheiden sich die einzelnen Lagen nicht voneinander. Das heißt, es liegt immer eine Atomkette aus Au-Atomen neben einer Atomkette, die abwechselnd aus Au- und Pd-Atomen besteht. Dies gilt nicht nur für die azimutale Hauptrichtung $[\bar{1}10]$, sondern auch für die anderen Richtungen, die im Bild 1.4(a) eingezeichnet sind. So können in diesen Richtungen, ausgehend von dem gezeigten Modell, nie zwei Pd-Atome in einer Lage hintereinander liegen.

Eine besondere Richtung ist noch die $[03\bar{1}]$-Richtung. Wie Abbildung 1.4(b) zeigt, liegen hier Atome der obersten und der zweiten Lage fast in einer Linie direkt untereinander. Die asymmetrische Lage der Atome in der ersten Lage zu dem Atom, das in der zweiten Lage zwischen diesen beiden Atomen liegt, ermöglicht eine genaue Kennzeichnung der Richtung, mithin ist eine Unterscheidung zwischen $[03\bar{1}]$ und $[0\bar{3}1]$ gegeben. Weiterhin lässt sich mit Hilfe der Ionenstreuung an diesem Atom-Tripel der Lagenabstand d_{12} zwischen erster und zweiter Lage ausmessen.

Bisher gab es noch keine Forschungsergebnisse zur $Au_3Pd(113)$-Oberfläche, sodass nachfolgend die bisherigen Erkenntnisse zu der Au(113)- und der Pd(113)-Oberfläche kurz beschrieben werden.

Die saubere Au(113)-Oberfläche ist stabil [46, 86]. In LEED-Experimenten gab es Reflexe, aus denen auf eine Überstruktur geschlossen wurde. Und zwar überspannt sie vier oder sechs Terrassen [46]. Hingegen beoachtete eine andere Gruppe mittels LEED eine sehr komplexe Struktur [60]. Aus molekular dynamischen Rechnungen ergab sich eine (1×5)-Struktur, die sich aus einer alternierenden Abfolge von (1×2)- und (1×3)-Periodizitäten zusammensetzt [86]. Mit MEIS wurde eine (1×2)-Rekonstruktion gefunden, die durch 0,1 Monolagen Kalzium herbeigeführt wurde [60]. Zugehörige Simulationsrechnungen favorisieren ein *missing-row*-Modell, in dem genau jede zweite dicht gepackte Kette ($[\bar{1}10]$-Richtung) in der obersten Atomlage fehlt.

Die saubere Pd(113)-Oberfläche zeigt eine (1×1)-Struktur [77, 87]. Es gibt Anzeichen für ein sehr leichtes *buckling* innerhalb der $[\bar{1}10]$-Ketten [77]. Über Phasenübergänge wird nichts berichtet. Im Gegensatz dazu verändert sich die Oberflächenstruktur reversibel in Anwesenheit von Sauerstoff. Mit Sauerstoff lässt sich eine (2×4)pg-Struktur erzeugen, die in eine metastabile (1×2)missing-row-Struktur übergeht, wenn man den Sauerstoff mit Wasserstoff entfernt. Diese missing-row-Struktur kehrt sich bei $T \sim 370\,\mathrm{K}$ in eine (1×1)-Struktur um [87]. Setzt man die saubere Pd(113)-Oberfläche bei $T = 110\,\mathrm{K}$ Wasserstoff aus, kommt es nicht zu Rekonstruktionen, sondern es lassen sich in Abhängigkeit des Wasserstoffangebots drei niedrig bedeckte (2×1)-Strukturen und eine gesättigte c(1×1)-Struktur beobachten (die Notation bezieht sich hier auf eine rechteckige Einheitszelle der sauberen Oberfläche) [77].

1.2.3 Die (001)-Oberfläche

Die zu untersuchende (001)-Oberfläche ist in dem in Abbildung 1.5 schematisch dargestellten Kristallwürfel dunkel eingezeichnet. Es ist eine niedrigindizierte Oberfläche, die bei dieser Art von Legierung zwei verschiedene Terminierungen besitzen kann. Sie sind in Bild 1.6 nebeneinander dargestellt. Entweder enthält die Oberfläche nur Goldatome (s. Abb. 1.6(a)), oder sie besteht zu gleichen Teilen aus Gold- und Palladiumatomen (s. Abb. 1.6(b)). Die oberste Lage wiederholt sich in einem chemisch geordneten Kristall unabhängig von der Terminierung in der dritten Lage (s. Abb. 1.5). Es handelt sich somit um eine *ABAB*... Stapelfolge. Dementsprechend besteht die zweite Lage wieder zu gleichen Teilen aus Gold- und Palladiumatomen bei reiner Gold-Terminierung, bzw. nur aus Goldatomen bei der gemischten Terminierung.

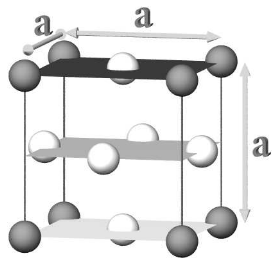
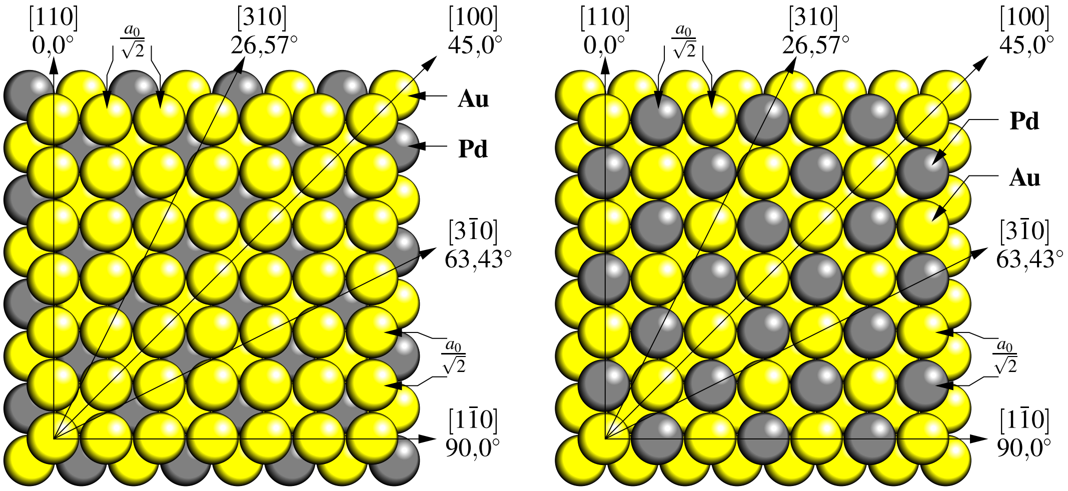


Abbildung 1.5: *Lage der (001)-Oberfläche (schwarz) in der Einheitszelle von Au_3Pd. Die hellen Kugeln stehen für Au-, die dunklen für Pd-Atome.*

In den Aufsichten der (001)-Oberfläche in Abbildung 1.6 sind verschiedene Richtungen eingezeichnet. Die Atomabstände in den Richtungen [110] und

$[1\bar{1}0]$ sind gleich groß, sie betragen $a_0/\sqrt{2}$. In der [100]-Richtung dagegen ist der Abstand zwischen zwei Atomen eine Gitterkonstante a_0 lang. Auch in der chemischen Zusammensetzung unterscheiden sich diese Richtungen. Bei den paritätisch besetzten Lagen gibt es in [110] nur gemischte Atomreihen, d. h. es liegen nie zwei Atome gleicher Sorte hintereinander. Dies gilt für die [100]-Richtung nicht, hier sind die Atomreihen immer einelementig.



(a) 1. Lage: 100% Au; 2. Lage: 50% Pd **(b)** 1. Lage: 50% Pd; 2. Lage: 100% Au

Abbildung 1.6: *Mögliche Terminierung der Au_3Pd(001)-Oberfläche bei einem chemisch geordneten Volumenkristall. Die hellen Kugeln stehen für Au- und die dunklen für Pd-Atome. Erzeugt mittels [100].*

In der [100]-Richtung liegen die Atome der obersten und zweiten Lage in einer Linie direkt untereinander. Damit besteht grundsätzlich die Möglichkeit, mittels der Ionenstreuung den Lagenabstand d_{12} zwischen erster und zweiter Lage zu bestimmen. Im Gegensatz zur (113)-Oberfläche sind die Atome in den einzelnen Richtungen symmetrisch angeordnet. Folglich lassen sich die Richtungen nicht auseinanderhalten und somit ist eine Unterscheidung zwischen [100] und $[\bar{1}00]$ nicht möglich.

Auch für die Au_3Pd(001)-Einkristalloberfläche gibt es keine Forschungsergebnisse, sodass nachfolgend die bisherigen Erkenntnisse zu der Au(001)- und der Pd(001)-Oberfläche kurz beschrieben werden.

Die saubere Au(001)-Oberfläche rekonstruiert. Viele Autoren schlagen vor, dass die rekonstruierte oberste Lage quasi-hexagonal ist; es gibt aber in der Dimension der Überstrukturperiodizität Abweichungen [73, 76, und Referenzen hierin]. Sieht man von einer kleinen Drehung der obersten Lage gegenüber dem Volumen ab, besitzt die Oberfläche eine (5×1)-Struktur.

I(E)-LEED-Messungen an der sauberen Pd(001)-Oberfläche ergaben, dass sie mit einer (1×1)-Struktur terminiert und der Abstand zwischen erster und zweiter Lage expandiert ist ($\Delta d_{12}/d_{Vol} = (2{,}5\pm2{,}5)\%$[15], $\Delta d_{12}/d_{Vol} = (3{,}0\pm1{,}5)\%$[49]).

1.3 Zielsetzung

Bei der Ionenstreuung besteht im Ortsraum ein Zusammenhang zwischen der Struktur und den gemessenen Spektren. Jeder sich periodisch wiederholende Atomabstand auf der Oberfläche führt zu einem Peak im Rückstreuspektrum (Intensität als Funktion des Winkels zwischen Ionenstrahl und Oberfläche). Aus der Peak-Position kann der zugehörige Atomabstand berechnet werden.

Bei der Elektronenbeugung dagegen, kann aus den Messwerten nicht direkt auf die Struktur zurückgeschlossen werden. Zur Auswertung der Beugungsexperimente werden die Messkurven mit Berechnungen verglichen, die für verschiedene Strukturmodelle durchgeführt worden sind. Die Art der Strukturbestimmung ist also von einer vernünftigen Modellwahl abhängig.

Die Rastertunnelmikroskopie erlaubt die Abbildung der Struktur von Oberflächen mit atomarer Auflösung. Diese Projektionen enthalten zusätzlich zur Geometrie der Oberfläche Informationen zu ihrer elektronischen Eigenschaft. Damit können chemisch verschiedene Elemente unter Umständen unterschiedlich abgebildet werden. Mit dieser Untersuchungsmethode kann die lokale Ordnung der Oberfläche bestimmt werden.

Idealerweise ergänzen sich diese drei Methoden. Dabei liefert das Rastertunnelmikroskop ein Modell für die lokale Struktur. Mit der Ionenstreuung können dann die Atomabstände soweit wie möglich vermessen werden. Mit der Elektronenbeugung sollten auf der Basis des so gefundenen Modells die Atompositionen genau bestimmt werden. Die Kombination aus Nah- und Fernordnungsmethoden sollte somit eine quantitative Charakterisierung der Oberfläche ermöglichen.

Das Hauptziel dieser Arbeit ist:

Quantitative Charakterisierung der Struktur, der Morphologie und der chemischen Ordnung von der $Au_3Pd(113)$- und der $Au_3Pd(001)$-Oberfläche mittels Ionenstreuung, Rastertunnelmikroskopie und Beugung langsamer Elektronen.

Zusätzlich wird geklärt, ob und wie sich die genannten Eigenschaften der $Au_3Pd(001)$ im Temperaturbereich von 300 K bis 775 K verändern. Neben dieser Beschreibung von Oberflächen, gibt es eine weitere Fragestellung im Bereich der Methodik. Anhand der reinen $Au_3Pd(001)$-Oberfläche wird ein gezielter Vergleich der Ergebnisse aus unterschiedlichen Messdatenaufnahme- und dementsprechenden Datenverarbeitungsmethoden bei der Ionenstreuung angestrebt.

Da erstmals in dieser Arbeitsgruppe ein Legierungskristall mit Ionenstreuung untersucht wurde, musste die für einelementige Einkristalle entwickelte Aufnahme- und die Auswertungsmethode der Daten übertragen werden. Eine angemessene Berücksichtigung der zusätzlichen Eigenschaft (chemische Zusammensetzung) der Oberfläche war dazu erforderlich. Um die Ergebnisse aus der transformierten Aufnahme- und Auswertungstechnik zu überprüfen, wurde eine neue, speziell für Legierungen geeignete Datenaufnahme und -verarbeitung entwickelt.

Die Arbeit ist folgendermaßen aufgebaut:

Im nächsten Kapitel werden physikalische Grundlagen der einzelnen Untersuchungsmethoden behandelt. Es wird dabei besonders wegen der Veränderung bzw. Neuentwicklung der Messdatenverarbeitung auf die Ionenstreuung eingegangen. Es wird erläutert, wie die Ionenstreuung zur Strukturbestimmung unter Berücksichtigung der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche eingesetzt werden kann. Die Grundlagen der anderen Untersuchungsmethoden werden nur so weit beschrieben, wie sie für das Verständnis der Ergebnisauswertung in dieser Arbeit benötigt werden. Daneben wird ein Verfahren zur Bestimmung von Modellparametern motiviert und erklärt, das bei der Datenverarbeitung der Ionenstreuergebnisse eingesetzt wurde.

In Kapitel 3 wird die experimentelle Ausstattung, die verwendeten Methoden sowie die Auswertung und die Darstellung der Ergebnisse beschrieben. Außerdem ist hier die Präparation und Halterung der Proben beschrieben.

Die experimentellen Ergebnisse mit Ionenstreuung, Rastertunnelmikroskopie und Beugung langsamer Elektronen an der Gleichgewichtsstruktur der $Au_3Pd(113)$-Oberfläche werden in Kapitel 4 präsentiert und diskutiert.

Kapitel 5 beinhaltet die Ergebnisse, die mit den in Kapitel 3 vorgestellten Methoden an der $Au_3Pd(001)$-Oberfläche erzielt wurden. Es wird auf die Oberflächeneigenschaften nach einer Standardpräparation, nach zwei Präparationen, mit denen eine Palladiumanreicherung erzielt werden kann, und auf deren Temperaturabhängigkeit eingegangen. Anschließend werden die Ergebnisse diskutiert.

Eine kurze Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse erfolgt in Kapitel 6.

Kapitel 2

Physikalische Grundlagen und Methoden

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen für die durchgeführten Experimente vorgestellt. Dabei wird auf die Ionenstreuung ausführlicher eingegangen als auf die anderen Untersuchungsmethoden, da zum ersten Mal in der Arbeitsgruppe ein binäres System erforscht wurde und deswegen die Messdatenverarbeitung verändert werden musste. Schließlich wird beschrieben, wie Modellparameter in dieser Arbeit grundsätzlich bestimmt worden sind.

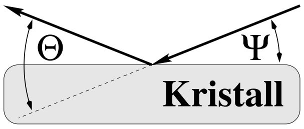
2.1 Streuung niederenergetischer Ionen an der Oberfläche

Die **I**onen**s**treu**s**pektroskopie (ISS) lässt sich abhängig von der verwendeten Primärenergie der Ionen in drei Klassen aufteilen, nämlich in LEIS (engl.: **l**ow **e**nergy **i**on **s**pectroscopy), MEIS (engl.: **m**edium **e**nergy **i**on **s**pectroscopy) und RBS (engl.: **R**utherford-**B**ack**s**cattering). Eine Übersicht über die Eigenschaften dieser Klassen gibt Tabelle 2.1.

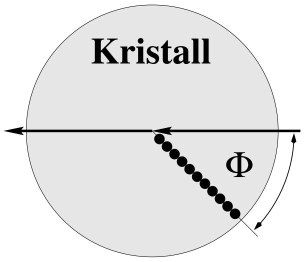
Tabelle 2.1: *Übersicht über Eigenschaften der Klassen, in die die Ionenspektroskopie aufgeteilt werden kann.*

Eigenschaft	LEIS	MEIS	RBS
Energiebereich	100 eV – 10 keV	100 keV – 400 keV	einige MeV
Streuquerschnitt	10^{-1} – 10^{-2} Å^2/sr	$\sim 10^{-4}$ Å^2/sr	$< 10^{-6}$ Å^2/sr
Streupotential	abgeschirmtes Coulomb-Potential		Coulomb-Potential
Anwendungen	Untersuchungen der Zusammensetzung und der Struktur		
	1 – 2 Atomlage	auch tiefere Schichten	

Im Folgenden wird nur auf die niederenergetische Ionenstreuung eingegangen. Diese Methode wurde 1967 von D. P. Smith [5] vorgestellt. Diente sie anfangs nur der Analyse der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche, wird sie seit den siebziger Jahren auch zur Untersuchung von Oberflächenstrukturen eingesetzt. Ausgehend von der reinen Verwendung von Edelgas-Ionen als Projektile und detektierte Teilchen wurde die Technik weiterentwickelt. So werden heute zudem z. B. Alkali-Ionen als Geschosse benutzt, neutrale Teilchen detektiert oder auch große Streuwinkel bei der Strukturuntersuchung angewendet [58].



(a) Seitenansicht



(b) Aufsicht

Abbildung 2.1: *Streugeometrie bei Ionenstreuexperimenten (Ψ: Polarwinkel; Φ: Azimutwinkel; Θ: Streuwinkel)*

Das Experiment einer LEI-Spektroskopie lässt sich wie folgt skizzieren. Ein massenselektierter, paralleler, monoenergetischer Ionenstrahl trifft unter einem Polarwinkel Ψ und einem Azimutwinkel Φ auf die Probenoberfläche. Ψ bezeichnet den Winkel zwischen Kristalloberfläche und dem Primärstrahl und Φ den Winkel zwischen einer definierten Richtung in der Kristalloberfläche und den auf diese Fläche projizierten Geschwindigkeitsvektor $\mathbf{v}_0$ der Primärteilchen. Die Stellung des Detektors bezüglich der Oberfläche definiert den Winkel zwischen Einfallsrichtung der Ionen und der Richtung, in der die gestreuten Teilchen energieaufgelöst registriert werden, den sogenannten Streuwinkel Θ. Abbildung 2.1 zeigt die beschriebene Streugeometrie.

Die Wechselwirkung zwischen Ion und Oberflächenatom kann mit der klassischen Mechanik beschrieben werden, weil die quantenmechanischen Effekte vernachlässigbar sind. Für typischerweise eingesetzte Ne^+-Ionen der Energie $E_0 = 2\,\mathrm{keV}$ ist die de-Broglie-Wellenlänge $\lambda = 1{,}4 \cdot 10^{-3}\,\text{Å}$ und damit wesentlich kleiner als die Gitterkonstante von Palladium $a_0^{\mathrm{Pd}} = 3{,}89\,\text{Å}$. So haben Beugungseffekte auf die experimentellen Ergebnisse keinen Einfluss.

Der Energieverlust der Ionen bei der Streuung erfolgt aufgrund verschiedener sich überlagernder Wechselwirkungen zwischen jeweils zwei Kernen und einer Vielzahl von Elektronen. Man unterscheidet elastische und inelastische Energieverluste. Im Begriff *elastisch* wird die Wechselwirkung zweier Kernen unter Berücksichtigung der elektronischen Abschirmung zusammengefasst. Die inelastischen Verluste enthalten alle anderen Wechselwirkungen, wie z. B. Elektron-Loch-Paar-Anregung, Plasmonen-Anregung usw.

Die folgenden Abschnitte geben einen Überblick über die zum Verständnis der Ionenstreuexperimente erforderlichen Gesetzmäßigkeiten.

2.1.1 Elastische Streuung

Bei der gewählten Streugeometrie (große Streuwinkel) ist der bei der Streuung niederenergetischer Ionen vorwiegend auftretende Prozess die elastische Streuung. Als Modell dient der klassische Zwei-Teilchen-Stoß, in dem die Ionen als klassische Projektile und die Oberflächenatome als frei und in Ruhe befindlich betrachtet werden. Aus folgenden Gründen ist diese Näherung möglich:

- Beim Auftreffen des Ionenstrahls auf eine Oberfläche gibt es keine kollektive Einwirkung. Die Ionen können als Einzelprojektile betrachtet werden, die sich nicht gegenseitig beeinflussen. Denn sie hätten in einem typischen Ionenstrahl einen Abstand von mehreren 100 Gitterlängen voneinander, wenn sie auf einer Linie fliegen würden. Dabei bestreichen sie eine Fläche von 10^{13} Oberflächen-Einheitszellen, wenn der Ionenstrahl fokussiert ist.
- Die Oberflächenatome können als freie Atome betrachtet werden, da ihre Bindungsenergie im Bereich von einigen eV an den Festkörper gegen die Projektil-

energie von typischerweise 2 keV vernachlässigt werden kann.

- Die Oberflächenatome können solange als in Ruhe betrachtet werden, wie die Stoßzeit ($\sim 10^{-15}$ s) wesentlich kleiner ist als die Schwingungsdauer ($\sim 10^{-13}$ s) von Phononen. Dies ist gewöhnlich immer gegeben.
- In diesem Energiebereich, sind die inelastischen Energieverluste (einige 10 eV) im Vergleich zu den elastischen Verlusten (einige 100 eV) gering. Inelastische Energieverluste können nicht mit dem Zweier-Stoß-Modell beschrieben werden. Auf sie wird in Abschnitt 2.1.2 eingegangen.

Unter diesen Annahmen kann die Streuung jedes Ions an der Oberfläche durch einen oder mehrere aufeinanderfolgende binäre, elastische Stöße mit Atomen der Oberfläche beschrieben werden [65]. Die Energie E des gestreuten Projektils bezogen auf die Primärenergie E_0 berechnet sich nach den Gesetzen für Energie- und Impulserhaltung zu [5, 65]:

$$\frac{E}{E_0} = \left(\frac{m_P}{m_T + m_P}\right)^2 \left(\cos\Theta \pm \sqrt{\left(\frac{m_T}{m_P}\right)^2 - \sin^2\Theta}\right)^2 \tag{2.1}$$

E	Energie des gestreuten Projektils
E_0	Primärenergie des Projektils
m_P	Masse des Projektils
m_T	Masse des Oberflächenatoms
Θ	Streuwinkel im Laborsystem.

Wenn die Masse m_T des Oberflächenatoms größer ist als die Masse m_P des Projektils, gilt nur das Pluszeichen vor der Wurzel. Mit einem Streuwinkel von $\Theta = 90°$ vereinfacht sich Gleichung 2.1 zu:

$$\frac{E}{E_0} = \left(\frac{m_T - m_P}{m_T + m_P}\right). \tag{2.2}$$

Gleichung 2.1 ist die fundamentale Beziehung für die chemische Analyse der Oberfläche mittels ISS. Aus dem elastischen Energieverlust kann die Masse m_T des am Stoß beteiligten Oberflächenatoms bestimmt werden, wenn die Projektilmasse m_P, die Primärenergie E_0 und der Streuwinkel Θ bekannt sind.

Bei einem Vergleich zwischen Einzelstoß und Mehrfachstößen, die den gleichen Gesamtstreuwinkel ergeben, ist der Energieverlust bei Mehrfachstößen eines Teilchens geringer. Dies folgt aus sukzessivem Anwenden von Gleichung 2.1 für die einzelnen Streuprozesse.

Neben dem Energieverlust erfährt das Teilchen auch eine Richtungsänderung. Ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen in einer gewissen Richtung registriert wird, ist der differenzielle Streuquerschnitt $\frac{d\sigma(\Theta)}{d\Omega}$. Er soll nun im Folgenden hergeleitet werden. Die beiden Teilchen stehen unter dem Einfluss einer wechselseitigen Zentralkraft, wobei die Streuung vom Wechselwirkungspotential $V(r)$ abhängt. Dieses Problem kann einfacher in Schwerpunktkoordinaten gelöst werden [29]. Dafür bedarf es eines geeigneten Potentials $V(r)$. Während bei der Streuung hochenergetischer Ionen ($\sim$ MeV) der Streuprozess ausschließlich durch eine Kern-Kern-Wechselwirkung beschrieben werden kann, muss bei LEIS auch der Einfluss der Elektronenhülle berücksichtigt werden [65]. Dazu verwendet man ein abgeschirmtes Coulomb-Potential $V(r)$, das man durch eine Multiplikation eines Coulomb-Potentials mit einer Abschirmfunktion $\phi(r/a)$ erhält:

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Z_P Z_T e^2}{r} \phi(r/a) \tag{2.3}$$

$V(r)$	abgeschirmtes Coulomb-Potential
ε_0	elektrische Feldkonstante
Z_P	Kernladungszahl des Projektils
Z_T	Kernladungszahl des Oberflächenatoms
r	Abstand zwischen den Stoßpartnern
$\phi(r/a)$	Abschirmfunktion
a	Abschirmlänge.

Für die Abschirmfunktion gibt es verschiedene Möglichkeiten (vgl. [65]). In dieser Arbeit wird ausschließlich mit der von Ziegler, Biersack und Littmarck (ZBL) vorgeschlagenen Funktion gerechnet (s. Gl. 2.4, [20]), da frühere Untersuchungen an Au(110) [47] und $Au_3Pd(113)$ [90] eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation gezeigt haben.

$$\phi_{ZBL}(r/a) = 0{,}1818\, e^{-3{,}2\frac{r}{a}} + 0{,}5099\, e^{-0{,}9423\frac{r}{a}} + 0{,}2802\, e^{-0{,}4029\frac{r}{a}} + 0{,}02817\, e^{-0{,}2016\frac{r}{a}} \tag{2.4}$$

mit

$$a = \frac{0{,}8853\, a_B}{Z_P^{0,23} + Z_T^{0,23}}, \qquad a_B = 0{,}529\,\text{Å} : \text{Bohr}'\text{scher Radius} \tag{2.5}$$

als Abschirmlänge, die als eine Materialkonstante angesehen werden kann.

Nachdem das verwendete Wechselwirkungspotential festgelegt ist, kann nun der differenzielle Streuquerschnitt für dieses rotationssymmetrische Potential berechnet werden. Ist der differenzielle Streuquerschnitt im Schwerpunktsystem $\frac{d\sigma(\Theta_S)}{d\omega}$ bekannt, lässt er sich für die gestreuten Teilchen im Laborsystem mit

$$\frac{d\sigma(\Theta)}{d\Omega} = \frac{d\sigma(\Theta_S)}{d\omega} \frac{\sin\Theta_S}{\sin\Theta} \frac{d\Theta_S}{d\Theta} \tag{2.6}$$

angeben [29], wobei zwischen den Streuwinkeln in den jeweiligen Systemen folgende Beziehung besteht:

$$\tan\Theta = \frac{m_T \sin\Theta_S}{m_P + m_T \cos\Theta_S} \tag{2.7}$$

Θ	Streuwinkel im Laborsystem
Θ_S	Streuwinkel im Schwerpunktsystem
m_P	Masse des Projektils
m_T	Masse des Oberflächenatoms.

Der differenzielle Streuquerschnitt im Schwerpunktsystem lässt sich durch den Streuwinkel Θ_S und den Stoßparameter p ausdrücken:

$$\frac{d\sigma(\Theta_S)}{d\omega} = -\frac{p(\Theta_S)}{\sin\Theta_S} \frac{dp(\Theta_S)}{d\Theta_S}. \tag{2.8}$$

Dabei bedeutet das Minuszeichen, dass ein Zuwachs dp des Stoßparameters eine Abnahme $d\Theta_S$ zur Folge hat. Der differenzielle Streuquerschnitt muss im Allgemeinen numerisch berechnet werden. Der Streuwinkel Θ_S ist als Funktion vom Stoßparameter p gegeben durch [65]

$$\Theta_S = \pi - 2\int_{r_0}^{\infty} \frac{p\,dr}{r^2\sqrt{1-\frac{p^2}{r^2}-\frac{V(r)}{E_S}}} \tag{2.9}$$

mit dem Wechselwirkungspotential $V(r)$, der Energie E_S im Schwerpunktsystem

$$E_S = \frac{m_T}{m_P + m_T} E_0 \tag{2.10}$$

und dem minimalen Abstand zwischen Projektil und Oberflächenatom r_0, den man aus

$$1 - \frac{p^2}{r^2} - \frac{V(r)}{E_S} = 0 \tag{2.11}$$

erhält.

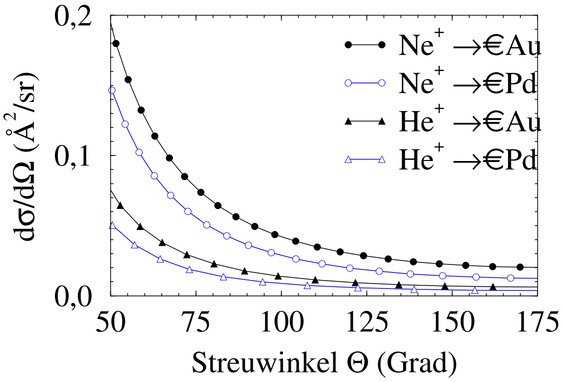


Abbildung 2.2: *Differenzieller Streuquerschnitt $\frac{d\sigma(\Theta)}{d\Omega}$ von He$^+$- und Ne$^+$-Ionen als Funktion vom Streuwinkel Θ. Verwendetes Potential: ZBL-Potential, Primärenergie $E_0 =$ 2080 eV.*

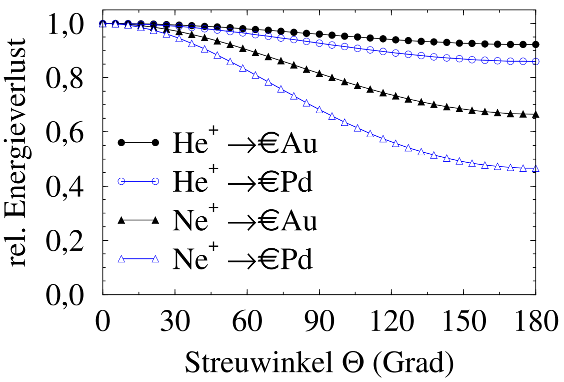


Abbildung 2.3: *Energieverlust für He$^+$- und Ne$^+$-Ionen an Au- und Pd-Oberflächen in Abhängigkeit vom Streuwinkel Θ.*

In Abbildung 2.2 sind die differenziellen Streuquerschnitte für die in den Experimenten verwendeten He$^+$- und Ne$^+$-Ionen bei Streuung an Gold und Palladium aufgetragen. Man erkennt, dass der differenzielle Streuquerschnitt zunimmt, wenn der Streuwinkel abnimmt oder die Projektilmasse oder die Masse des Oberflächenatoms zunimmt. Schwerere Elemente sind somit im Vergleich zu leichteren bei einer quantitativen Analyse eher zu detektieren.

Ginge es allein nach dem Streuquerschnitt, müsste der Streuwinkel Θ in der experimentellen Anordnung klein gewählt werden. Die Auflösung zwischen einem Gold- und einem Palladiumpeak wird allerdings mit abnehmendem Streuwinkel Θ immer schlechter, was Abbildung 2.3 verdeutlicht.

Um eine quantitative Aussage über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche machen zu können, ist es erforderlich, die eingehenden Größen für die in einem IS-Spektrum messbaren Intensitäten zu kennen. Für die Intensität Y_i eines Elementes i gilt [71]:

$$Y_i = I_0 n_i \frac{d\sigma_i}{d\omega} P_i^+ cE_f R \tag{2.12}$$

I_0	Strom der einfallenden Ionen
n_i	Anzahl der Atome des Elementes i pro Oberflächeneinheit
$\frac{d\sigma_i}{d\omega}$	differenzieller Wirkungsquerschnitt für Streuung an Element i
P_i^+	Überlebenswahrscheinlichkeit der Ionen
cE_f	instrumenteller Faktor (inkl. Transmissionwahrscheinlichkeit) des Energieanalysators
R	Rauhigkeit der Oberfläche.

Das Konzentrationsverhältnis c von zwei Elementen einer Oberfläche ergibt sich aus dem Verhältnis der jeweiligen Intensitäten Y_i nach Gleichung 2.12:

$$c = \frac{n_i}{n_j} = \frac{Y_i}{Y_j} \frac{\frac{d\sigma_j}{d\omega}}{\frac{d\sigma_i}{d\omega}} \frac{P_j^+}{P_i^+}. \tag{2.13}$$

Dabei kürzen sich alle anderen Faktoren aus Gleichung 2.12 heraus. Der differenzielle Streuquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\omega}$ lässt sich mit Formel 2.8 berechnen. Eine quantitative Auswertung erfordert aufgrund der verschiedenen Neutralisationswahrscheinlichkeiten der Ionen P_i^+ Referenzmessungen mit sauberen Standardproben [95]. Vergleicht man aber nur Konzentrationsverhältnisse von unterschiedlichen Präparationen — indiziert mit a und b — miteinander, dann fällt auch dieser Faktor heraus, wie Gleichung 2.14 zeigt.

$$\frac{c_a}{c_b} = \frac{n_{ai}/n_{aj}}{n_{bi}/n_{bj}} = \frac{Y_{ai}/Y_{aj}}{Y_{bi}/Y_{bj}} \tag{2.14}$$

2.1.2 Inelastische Wechselwirkungen

Geladene Teilchen, die sich einer Oberfläche nähern, regen das elektronische System der Oberfläche an. Diese Wechselwirkungen können unter zwei Hauptgesichtspunkten, Energieverlust und Ladungsaustausch, betrachtet werden. Diese Phänomene sind teilweise miteinander verknüpft, denn ein Ionisationsprozess eines Innerschalen-Elektrons entweder des Projektils oder eines Oberflächenatoms verringert die kinetische Energie des Projektils.

Eine qualitative Beschreibung von Ladungsaustauschprozessen erfolgt anhand von Abbildung 2.4. Dieses adiabatische Modell ist für geringe Projektilgeschwindigkeiten gültig [65]. Dargestellt sind neben der elektronischen Struktur der Metalloberfläche (E_f: Fermi-Energie, E_V: Vakuumniveau, $\phi = E_V - E_F$: Austrittsarbeit), die Ionisierungsenergie E_i sowie einige Anregungsenergien E_a des Projektils. Die Ionisierungsenergie und die Anregungsenergien sind abhängig von dem Abstand zwischen Projektil und Oberfläche [13], denn durch die Wechselwirkung der Projektilelektronen mit der Oberfläche verbreitern und verschieben sich diese Energieniveaus des Ions.

Bei der resonanten Neutralisation (RN) kann ein Elektron des Leitungsbandes der Metalloberfläche die Potentialbarriere zwischen Oberfläche und Projektil durchtunneln, wenn ein unbesetztes Niveau im Ion dieselbe Bindungsenergie wie das Leitungsbandelektron besitzt. Der hierzu inverse Prozess wird resonante Ionisation genannt. Bei ihm wechselt ein Elektron von einem Projektilzustand oberhalb des Leitungsbandes des Festkörpers in einen unbesetzten Oberflächenzustand gleicher Energie. Bei der quasi-resonanten Neutralisation wechselt ein tiefliegendes, atomartig gebundenes Festkörperelektron in einen unbesetzten Projektilzustand mit nahezu gleicher Bindungsenergie. Dieser Prozess findet hauptsächlich bei relativ kleinen Projektil-Oberflächen-Abständen statt, da erst dann die notwendige Überlappung der beteiligten Wellenfunktionen gegeben ist. Neben diesen Ein-Elektronen-Prozessen ist die Auger-Neutralisation ein Zwei-Elektronen-Prozess. Hierbei kann ein Elektron aus dem Leitungsband (1) direkt in einen tieferliegenden Zustand des Projektils übergehen, während die frei werdende Energie auf ein zweites Elektron (2) übertragen wird. Ist $E_i > 2\phi$, kann das Sekundärelektron emittiert werden [65].

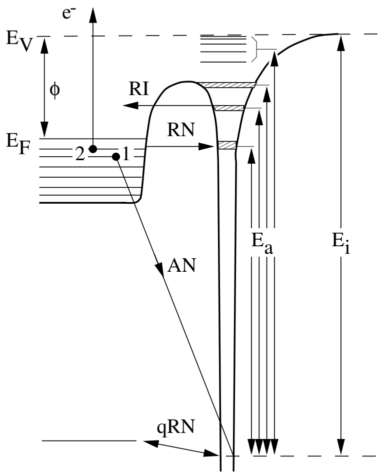


Abbildung 2.4: *Schema von Ladungsaustauschprozessen zwischen einem Ion und einer Metalloberfläche. E_F ist die Fermi-Energie des Metalls und E_V das Vakuumniveau. Das Ion hat die Ionisierungsenergie E_i und die Anregungsenergien E_a (RI: **r**esonante **I**onisation, RN: **r**esonante **N**eutralisation, qRN: quasi-RN, AN: **A**uger-**N**eutralisation).*

Die exakte theoretische Beschreibung der Neutralisation eines Ions an einer Metalloberfläche ist aufgrund des Vielkörperproblems und der Zeitabhängigkeit der Wechselwirkungen sehr schwierig. Die Neutralisation kann somit nicht als ein einfacher Übergang gesehen werden, sondern der Prozess sollte in wenigstens drei Teile aufgeteilt werden: die einfallende Trajektorie, der Stoß an der Oberfläche und die auslaufende Trajektorie. Trotz dieser Komplexität gibt es in vielen Fällen eine gute qualitative Übereinstimmung zwischen Experiment und einem einfachen Modell. Für Metalloberflächen wird häufig das Modell von Hagstrum [12] verwendet. Nach diesem Modell nimmt die Überlebenswahrscheinlichkeit der Ionen P_i^+ exponentiell mit zunehmender senkrechter Geschwindigkeitskomponente zu, da diese ein Maß für die Verweilzeit des Projektils in der Nähe der Oberfläche darstellt.

Neben den diskutierten Ladungsaustauschprozessen können weitere Wechselwirkungen des Projektils mit dem elektronischen System des Festkörpers stattfinden, die ebenfalls von der Bewegung des Projektils, d. h. von seiner Geschwindigkeit abhängen. In diesen elektronischen Anregungen — in dem in dieser Arbeit betrachteten Energiebereich ist es hauptsächlich Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren [52] — werden Energie und Impuls zwischen Ion und Leitungselektronen des Metalls ausgetauscht.

Für große Streuwinkel überwiegen im hier untersuchten Energiebereich elastische Energieverluste (worauf Analysemethoden wie die Ionenstreuspektroskopie beruhen), während bei streifendem Einfall der Anteil inelastischer Energieverluste dominiert. Inelastische Energieverluste von Ionen lassen sich relativ unspezifisch mittels geschwindigkeitsabhängiger Reibungskoeffizienten $\gamma(s(t))$ beschreiben, wobei $s(t)$ die Trajektorie des Projektils ist. Für den differenziellen Energieverlust gilt dann [55]:

$$dQ_{in} = \gamma(s)\ v\ ds \tag{2.15}$$

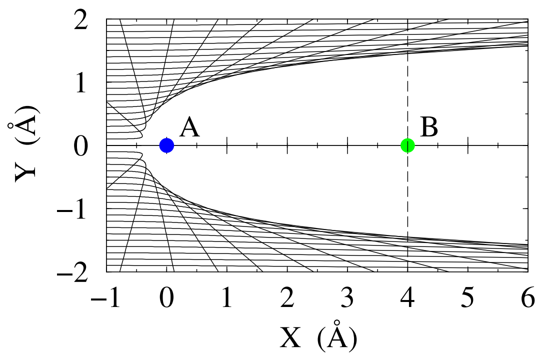
dQ_{in}	differenzieller inelastischer Energieverlust
γ	geschwindigkeitsabhängiger Reibungskoeffizient
v	Geschwindigkeit
ds	differenzielles Wegstück der ein- und auslaufenden Trajektorie.

Um den gesamten inelastischen Energieverlust zu erhalten, kann das Integral über die gesamte Strecke, auf der das Projektil mit der Oberfläche wechselwirkt, berechnet werden. Da diese Wechselwirkungslängen statistischen Fluktuationen unterworfen sind und die Anzahl der Elektronen-Loch-Paarerzeugungen pro Trajektorie statistisch schwankt, streuen die Energieverluste in einem gewissen Bereich um einen mittleren Energieverlust. Dem statistischen Charakter des Energieverlustes wird mit dem Einführen des *straggling* Parameters Ω Rechnung getragen, für den gilt [44]:

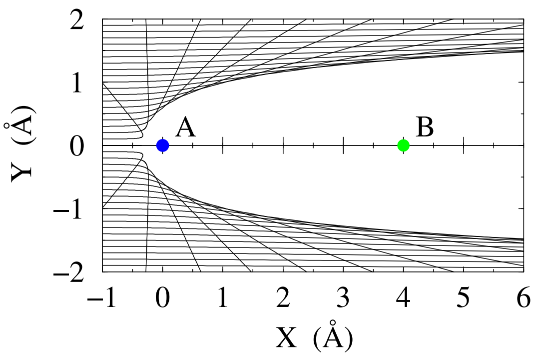
$$\Omega^2 = \overline{(Q_{in} - \bar{Q}_{in})^2}. \tag{2.16}$$

2.1.3 Abschattung

Nach dem die Grundlagen für die Streuung eines Ions an einem freien Atom dargestellt wurden, soll nun beschrieben werden, wie man diese Erkenntnisse zur Erforschung einer Oberflächenstruktur einsetzt.



(a) *Schattenkegel für ein Goldatom*



(b) *Schattenkegel für ein Palladiumatom*

Abbildung 2.5: *Berechnete Schattenkegel bei der Streuung von Ne^+-Ionen an Gold und Palladium. Die Targetatome sind mit A gekennzeichnet. Verwendetes Potential ist das ZBL-Potential, Primärenergie der Projektile E_0 = 2080 eV.*

Mögliche Projektiltrajektorien für einen Binär-Stoß mit verschiedenen Stoßparametern zwischen einem Ne^+-Ion und einem Oberflächenatom A, bestehend aus Gold oder Palladium, sind schematisch in Abbildung 2.5 dargestellt. Es bildet sich hinter dem Atom A, bedingt durch die Streuung an einem repulsiven Potential, ein Bereich aus, in den keine Ionen eindringen können. Da der Strahl rotationssymmetrisch zur Einfallsrichtung ist, hat der abgeschatte Bereich die Form eines Kegels. Dieses Gebiet wird Schattenkegel genannt und ist erstmals von Lindhard [3] beschrieben worden. Die genaue

Form des Schattenkegels hängt von der Stärke der Wechselwirkung, also von den Ordnungszahlen der Stoßpartner und von der kinetischen Energie der Projektile ab. Folglich ist bei gleicher Projektilart und Projektilenergie der Schattenkegel von $^{197}_{79}$Au breiter als der von $^{106}_{46}$Pd (s. Abb. 2.5). Die aus dem Schattenkegel verdrängten Ionen findet man hauptsächlich am Rand des Schattenkegels. Dort kommt es zu einem erhöhten Ionenfluss [16]. Dieser Effekt, der als Fokussierung bezeichnet wird, ist in Abbildung 2.6 durch einen Querschnitt durch den Schattenkegel aus Abbildung 2.5(a) verdeutlicht. Ein Ausschnitt dieser Verteilung, nämlich der Bereich $r \in [0,\infty[$, wird im Folgenden mit Flussverteilung $F(r)$ bezeichnet.

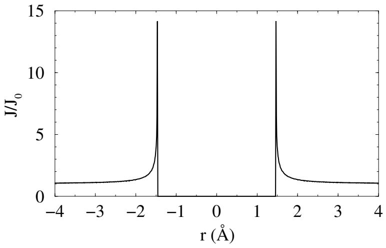


Abbildung 2.6: *Querschnitt durch einen Schattenkegel aus Bild 2.5(a). Zu sehen ist die Projektildichte J, bezogen auf primäre Projektildichte J_0, in Abhängigkeit des Abstands von der Symmetrieachse.*

Ein zweites Atom B kann nur dann zur Streuung beitragen, wenn es sich nicht innerhalb eines solchen Schattenkegels eines vor ihm liegenden Atoms A befindet. Dieser Effekt wird durch geeignete Wahl der Streugeometrie zur Bestimmung von geordneten Oberflächenstrukturen genutzt. Man unterscheidet Polar- und Azimutspektren.

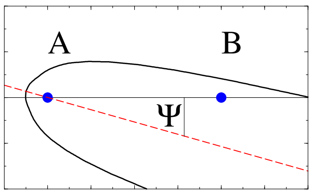
2.1.3.1 Polarspektren

In diesem Modus wird der Einfallswinkel Ψ des Primärstrahls zur Oberfläche (s. Abb. 2.1) variiert und die Intensität, d. h. die Anzahl der Ereignisse, in dem Detektor aufgezeichnet. Der Einfallswinkel wird auch als Polarwinkel bezeichnet. Der azimutale Winkel Φ bleibt konstant.

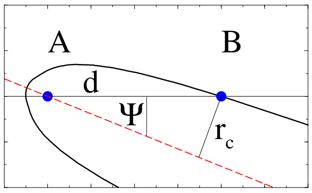
Anhand von Abbildung 2.7 soll ein typisches Polarspektrum erläutert werden. Liegt Atom B vom Strahl her gesehen hinter dem Atom A, wird es bei kleinem Einfallswinkel Ψ immer von Atom A abgeschattet. Dann ist kein Stoß mit kleinem Stoßparameter an Atom B möglich und ein unter großem Streuwinkel Θ aufgestellter Detektor registriert keine Ionen, die an Atom B gestreut werden (s. Abb. 2.7(a)). Erst bei größeren Polarwinkeln Ψ tritt Atom B aus dem Schatten heraus. Liegt der Rand des Schattenkegels gerade auf Atom B, ist die Streuintensität hoch (Abb. 2.7(b)), da jetzt an Atom B kleine Stoßparameter auftreten. Wird der Winkel weiter vergrößert, so sinkt die Intensität wieder, da das Oberflächenatom B immer weniger dem erhöhten Fluss am Schattenkegelrand ausgesetzt wird (Abb. 2.7(c)). Atom B trägt normal zur Streuung bei, vorausgesetzt die Ionen werden nicht auf dem Weg zum Detektor durch andere Atome blockiert.

Für eine Kette von Atomen gilt dasselbe, wie eben für ein Atompaar, wenn sie mit Ionen beschossen werden. Jedes Kettenatom stellt zugleich einen Detektor in Bezug auf seinen Vorgänger und eine Fokussierungseinheit für das nachfolgende Atome dar.

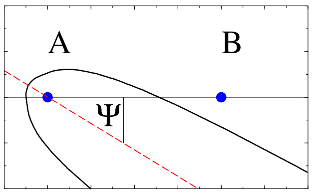
Der Einfallswinkel, bei dem der Schattenkegel von Atom A das Atom B berührt (s. Abb. 2.7(b) und Gl. 2.17), wird als *kritischer Winkel* Ψ_c bezeichnet. Sein Wert hängt nur vom Abstand d zwischen den Atomen A und B und der Form des Schattenkegels und damit vom Wechselwirkungspotential ab.



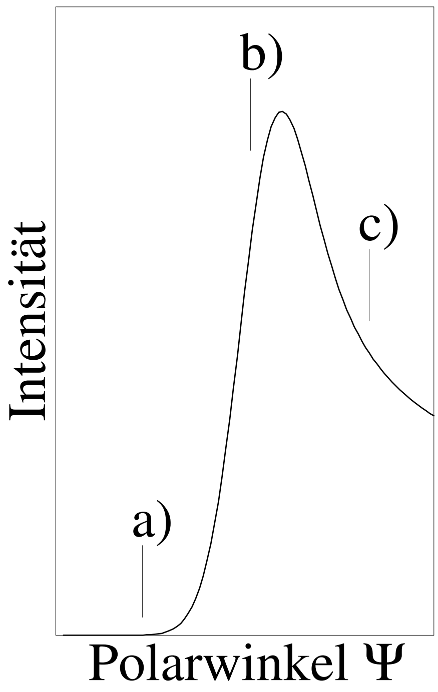
(a) $\Psi < \Psi_c$



(b) $\Psi = \Psi_c$



(c) $\Psi > \Psi_c$



(d) *Polarwinkelspektrum*

Abbildung 2.7: *Rückstreuintensität in Abhängigkeit vom Polarwinkel.*

$$\sin \Psi_c = \frac{r_c}{d} \tag{2.17}$$

Ψ_c kritischer Winkel
r_c Radius des Schattenkegels
d Abstand zwischen den Stoßpartnern.

Ist das Potential bekannt, lassen sich durch die experimentelle Bestimmung des kritischen Winkels Atomabstände bestimmen. Aus Polarspektren können Informationen über die Abstände von Atomen und deren thermische Schwingungsamplituden (vgl. Abschnitt 2.1.3.3) gewonnen werden.

2.1.3.2 Azimutspektren

In diesem Modus wird der Einfallswinkel Ψ klein gewählt und konstant gehalten, der azimutale Winkel Φ wird variiert. Wieder werden die Rückstreuintensitäten aufgezeichnet.

Bei kleinem Einfallswinkel und dichtgepackten Ketten tritt Abschattung auf, d. h. die Rückstreuintensität in einem unter großem Streuwinkel Θ aufgestellten Detektor ist minimal. In niedrig indizierten azimutalen Richtungen haben die Atome innerhalb der Atomketten einen geringeren Abstand zueinander als in hoch indizierten. Somit tritt in den niedrig indizierten azimutalen Richtungen Abschattung auf. Durch Variation des Azimutwinkels Φ, z. B. durch Drehen des Kristalls, werden die unterschiedlichen azimutalen Richtungen eingestellt. Jede Richtung hat einen anderen Abstand zwischen den Atomen.

Treten die Atome aus dem Schattenkegel heraus, kommt es zu Rückstreuintensitäten. Folglich erlaubt diese Technik die Bestimmung der Oberflächenkristallographie, da sich in den Azimutspektren für niedrig indizierte Richtungen Minima und für hoch indizierte Richtungen Maxima ergeben.

Mit dieser Methode sind in den Experimenten die jeweiligen niedrig indizierten Richtungen, in denen Atomabstände gemessen werden sollten, identifiziert worden.

2.1.3.3 Schwingungen

In der in Abschnitt 2.1.3.1 beschriebenen $I(\Psi)$-Kurve ist die Information über die Schwingungsamplitude schon enthalten. Für einen Kristall bei der Temperatur $T = 0\,\mathrm{K}$ wäre die Form der Intensitätskurve sehr scharf, weil keine Streuung unterhalb des kritischen Winkels Ψ_c möglich ist und die Fokussierung am stärksten ist, wenn das Atom B den Schattenkegelrand erreicht (s. Abb. 2.7). Bedingt durch die thermische Bewegung schwingt das Atom B um seine Gleichgewichtslage. Folglich erreicht es den Schattenkegelrand (i) schon bei kleineren und (ii) noch bei größeren Winkeln in der Nähe des kritischen Winkels, obwohl die Gleichgewichtslage (i) noch abgeschattet ist oder (ii) sich schon außerhalb des Schattenkegels befindet. Die Wahrscheinlichkeit für einen zentralen Stoß ist somit größer als Null. In dem Polarspektrum wird dies sichtbar an dem flacheren Anstieg und der Verbreiterung des Maximums der Kurve.

Ein Maß für die Auslenkung des Atoms B infolge der thermischen Schwingungen ist die Varianz der Atomauslenkungen σ_r^2. Das heißt, es wird die Schwingung von Atom A und B in einer Relativauslenkung von Atom B ausgedrückt, wobei Atom A als ruhend angenommen wird. Eine Korrelation zwischen den thermischen Schwingungen der Atome A und B wird im folgenden Modell vernachlässigt. Behandelt man die schwingenden Atome als quantenmechanische Oszillatoren, dann ist die Relativauslenkung normalverteilt [1]:

$$G_{r_0,\sigma_r}(r,\Psi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_r^2}}\, e^{-\frac{1}{2}\frac{(r-r_0(\Psi))^2}{\sigma_r^2}}. \tag{2.18}$$

Dabei gibt r_0 die Ruhelage, die mit dem Einfallswinkel Ψ variiert, von Atom B bezüglich der Schattenkegelachse wieder. Die Varianz σ_r^2 der mittleren Relativauslenkung, projiziert auf die r-Richtung, beträgt im Debye-Modell für hohe Temperaturen $(T > \frac{\Theta_D}{4})$ [26]:

$$\sigma_r^2 = \frac{1}{3}\,\frac{18\,\hbar^2 T}{M_B k_B \Theta_D^2} \tag{2.19}$$

$\hbar$	$\hbar = h/(2\pi)$; h: Planck'sches Wirkungsquantum
T	Kristalltemperatur
M_B	Masse des schwingenden Atoms B
k_B	Boltzmann-Konstante
Θ_D	Debye-Temperatur.

Somit lässt sich die Rückstreuintensität $I(\Psi)$ als die Faltung der Flussverteilung $F(r)$ mit der Gauß-Verteilung $G_{r_0,\sigma_r}(r)$ der Relativauslenkung über den Abstand r der Kegelachse berechnen (s. Gl. 2.20). Abbildung 2.8 stellt dies anschaulich dar.

$$I(\Psi) = \int_0^\infty G_{r_0,\sigma_r}(r',\Psi)\, F(r-r')\, dr' \tag{2.20}$$

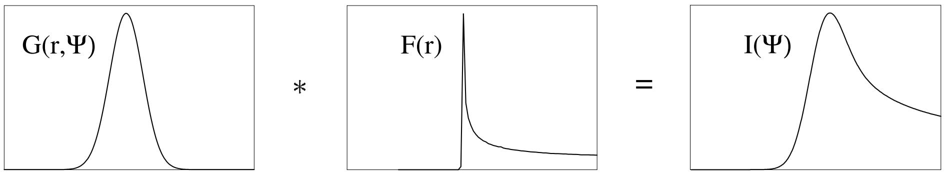


Abbildung 2.8: *Schematische Darstellung der Faltung einer Gauß-Verteilung $G_{r_0,\sigma_r}(r,\Psi)$ mit einer Flussverteilung $F(r)$ zur Berechnung einer Rückstreuintensität $I(\Psi)$.*

In den Kapiteln 4.2 und 5.2 (Ionenstreuergebnisse) wird die Oberflächen-Debye-Temperatur Θ_D mittels der Gleichung 2.19 berechnet. Es ergibt sich:

$$\Theta_D = \sqrt{\frac{1}{3}\,\frac{18\,\hbar^2 T}{M_B k_B \sigma_r^2}}. \tag{2.21}$$

In diesem Zusammenhang sind bis auf die Temperatur T und die Standardabweichung der Relativauslenkung σ_r alle weiteren Faktoren konstant. Folglich ergibt sich für eine Fehlerabschätzung von der Debye-Temperatur δ_{Θ_D} nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz von Gauß:

$$\begin{aligned}\delta_{\Theta_D} &= \sqrt{\left(\frac{\partial\Theta_D}{\partial T}\right)^2 \delta_T^2 + \left(\frac{\partial\Theta_D}{\partial\sigma_r}\right)^2 \delta_{\sigma_r}^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{\delta_T}{2T}\right)^2 + \left(\frac{\delta_{\sigma_r}}{\sigma_r}\right)^2}. \end{aligned}\tag{2.22}$$

Zur experimentellen Bestimmung der Schwingungsamplitude σ_r vergleicht man die ansteigende Flanke der gemessenen $I(\Psi)$-Kurve mit Rechnungen für verschiedene Schwingungsamplituden. Praktisch durchgeführt wird das Verfahren mit mehreren Programmen, deren Grundversionen in [37, 53] beschrieben sind. Auf deren Modifikationen wird in Abschnitt 3.2.3 eingegangen.

In Erweiterung zu den bisher entwickelten Gesetzmäßigkeiten, wird die Schwingung des Atoms B nicht nur ein-, sondern zweidimensional in den Programmen berücksichtigt. Neben der schon bekannten Schwingungskomponente senkrecht zur Oberfläche wird eine weitere Schwingungskomponente in Strahlrichtung parallel zur Oberfläche mit einbezogen. Da die beiden Anteile nicht unabhängig voneinander gemessen werden können, wurde den Rechnungen ein konstantes Verhältnis zwischen Senkrecht- und Parallelkomponente zugrunde gelegt. Diese Relation ist von der Orientierung der Oberfläche abhängig [10].

2.1.3.4 Bestimmung des Lagenabstands d_{12}

In Abschnitt 2.1.3.1 ist schon das Zustandekommen eines Polarspektrums $I(\Psi)$ beschrieben worden. Hier soll auf ein weiteres Attribut dieses Spektrums eingegangen werden. Es kann nämlich aus dem Abstand p_{12} der beiden Hauptintensitäten (s. Abb. 2.9) auf den Lagenabstand d_{12} zwischen oberster und zweiter Lage geschlossen werden, wenn sich die Atome der ersten und zweiten Lage in der gleichen Einfallsebene befinden. Dies ist nur für wenige azimutale Richtungen der Fall (vgl. Abschnitte 1.2.2 und 1.2.3).

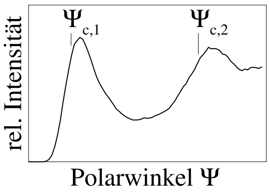


Abbildung 2.9: *Bestimmung des Lagenabstands d_{12}.*

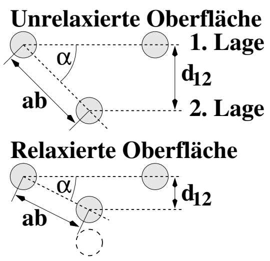


Abbildung 2.10: *Skizze zu relaxierten Oberflächen.*

In einem Polarspektrum würde man zunächst ein Maximum beim kritischen Winkel $\Psi_{c,1}$ für den Abstand der Atome der obersten Lage erwarten. Das zweite Maximum wird einem Streuprozess von einem Atom in der obersten Lage und einem zweiten Atom in der für die gewählte Streurichtung nächstmöglich tieferen — meistens der zweiten — Lage zugeordnet. Bei dieser Streuung setzt sich der gemessene kritische Winkel $\Psi_{c,2}$ aus zwei Anteilen zusammen. Der erste Anteil Ψ_{ab} berechnet sich wie beim ersten Streuprozess aus dem Abstand der Atome zueinander. Der zweite ist bestimmt durch den Winkel α zwischen der Oberfläche und der Verbindungslinie der Atome des zweiten Streuprozesses. Relaxiert nun die Oberfläche, siehe dazu Abbildung 2.10, verändern sich die Beiträge unterschiedlich stark. Verkürzt sich beispielsweise der Lagenabstand d_{12}, wird der Abstand *ab* zwischen den Atomen kleiner, folglich Ψ_{ab} größer (s. Abb. 3.5) und α kleiner. Die Zunahme von Ψ_{ab} ist nicht groß genug, um die Abnahme von α zu kompensieren, damit ergibt sich für einen kontrahierten Lagenabstand d_{12} ein kleinerer Polarwinkel als bei einer unrelaxierten Oberfläche.

Der Lagenabstand d_{12} kann nicht analytisch bestimmt werden, da nur die Funktion $\Psi_{ab} = f(ab)$ mit Hilfe eines Programms [37] berechnet werden kann und nicht ihre Umkehrfunktion. Allerdings ist eine grafische Lösung möglich. Aus dem oben Erwähnten ergibt sich für den Peakabstand $p_{12} = \alpha + \Psi_{ab} - \Psi_{c,1}$. Nun ist α eine Funktion von d_{12} und $\Psi_{ab}(ab)$ kann zu $\Psi_{ab} = f(d_{12})$ durch eine einfache trigonometrische Beziehung transformiert werden. Daraus erhält man die Funktion $p_{12} = f(d_{12})$, die sich grafisch darstellen lässt. Als ein Beispiel diene das Diagramm, Abbildung 4.9, auf Seite 66. Mittels eines solchen Graphen, kann der Lagenabstand zwischen erster und zweiter Lage ermittelt werden, wenn der Peakabstand p_{12} aus dem experimentellen Spektrum bekannt ist.

2.2 Rastertunnelmikroskopie

Das **R**aster**t**unnel**m**ikroskop (RTM, engl.: **S**canning **T**unneling **M**icroscope, STM) ist in der Lage, die Oberfläche bzw. deren elektronische Struktur ohne die Beschränkung auf Periodizitäten, im Realraum abzubilden. Dazu kombiniert es das quantenmechanische Tunneln und die zweidimensionale Rasterbewegung einer Sonde.

Nach dem Tunneleffekt gibt es für Teilchen eine von Null verschiedene Wahrscheinlichkeit, eine Potentialbarriere zu überwinden, für die ihre kinetische Energie „klassisch“ nicht ausreicht. Wird eine metallische Spitze an eine leitende Oberfläche nah genug herangebracht — der Abstand d ist meisten kleiner als 1 nm — überlagern sich die elektronischen Wellenfunktionen von Spitze und Probe signifikant. Mit einer angelegten Spannung (typischerweise zwischen 1 mV und 4 V) kann ein Tunnelstrom (typischerweiser zwischen 0,1 nA und 10 nA) von den besetzten elektronischen Zuständen in der Nähe des Fermi-Niveaus der einen Elektrode in die unbesetzten Zustände der anderen Elektrode fließen [69]. Dieser Tunnelvorgang ist in Abbildung 2.11 schematisch dargestellt. Die positive Spannung U, angelegt an der Tunnelspitze, senkt das Fermi-Niveau $E_{F,S}$ gegenüber dem Fermi-Niveau der Probe $E_{F,P}$ um U ab. Da somit in der Spitze Zustände unbesetzt sind, bei deren Energie in der Probe besetzte Zustände vorliegen, können Elektronen aus diesen Zuständen in die Spitze tunneln, sodass sich der Strom I ergibt. Bewegt man nun die Tunnelspitze parallel zur Oberfläche und misst z. B. den Strom bei konstanter Höhe der Spitze, so wird eine Änderung der lokalen Zustandsdichte der Oberfläche beobachtet.

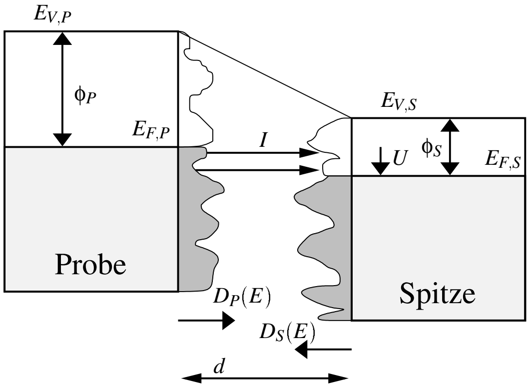


Abbildung 2.11: *Schematische Darstellung des Tunnelprozesses zwischen einer Tunnelspitze und einer metallischen Probe ($E_{F,P}$, $E_{F,S}$: Fermi-Niveaus, $E_{V,P}$, $E_{V,S}$: Vakuumniveaus, ϕ_P, ϕ_S: Austrittsarbeiten, D_P, D_S: Zustandsdichten der Probe und Spitze, wobei dunkelgraue Bereiche die besetzten Zustände andeuten).*

Der Tunnelstrom I hängt exponentiell vom Abstand d ab [69]:

$$I \propto U\, e^{-a\sqrt{\phi}d} \tag{2.23}$$

I Tunnelstrom
U angelegte Tunnelspannung
a Konstante
ϕ mittlere Potentialbarriere, $\phi = (\phi_P + \phi_S)/2$
d Abstand der Spitze zur Probenoberfläche.

Mit einer typischen mittleren Potentialbarriere $\phi = 4\,\text{eV}$ ändert sich der Tunnelstrom bei einer Abstandsänderung $\Delta d = 1\,\text{Å}$ um eine Größenordnung. Daraus folgt, das atomare Höhenunterschiede erfasst werden können.

Weitere Einzelheiten zur allgemeinen Theorie des Rastertunnelmikroskops sind z. B. [69, 68] zu entnehmen.

2.3 Beugung langsamer Elektronen

Zur Charakterisierung der langreichweitigen Ordnung von periodischen Strukturen auf Kristalloberflächen ist die Beugung langsamer Elektronen (engl.: **l**ow **e**nergy **e**lectron **d**iffraction, LEED) eine der verbreitetsten Methoden. Grundlage dieser Methode ist die Wellennatur von Elektronen. Diese Eigenschaft von Materieteilchen wurde von de Broglie postuliert. Danach ergibt sich die Wellenlänge von Teilchen zu:

$$\lambda = \frac{h}{m\,v} = \frac{h}{\sqrt{2\,m\,E}} \tag{2.24}$$

λ Wellenlänge der Teilchen
h Planck'sches Wirkungsquantum
m Masse des Teilchens
v Geschwindigkeit des Teilchens
E kinetische Energie des Teilchens.

Bei diesem Experiment werden Elektronen der Energie einiger 10 eV bis einiger 100 eV meist senkrecht auf eine Kristalloberfläche beschleunigt. Folglich beträgt ihre mittlere freie Weglänge nur wenige Atomlagen (vgl. Tabelle 2.2), LEED ist also eine oberflächensensitive Methode. Die de Broglie-Wellenlänge (s. Gl. 2.24) der Elektronen liegt dabei im Bereich atomarer Abstände des Kristalls, sodass dieser ein ideales Beugungsgitter darstellt. Als Detektor dient ein Leuchtschirm, dessen Oberflächenform einem Kugelabschnitt ähnelt. Die Streugeometrie ist schematisch in Abbildung 2.13 gezeigt. An den Kristallatomen kommt es zur Beugung der Elektronen, deren konstruktive Interferenz bei Nachbeschleunigung auf dem Schirm beobachtet werden kann.

Diese Beugungserscheinungen können mittels verschiedener Ansätze beschrieben werden [36]. Eine erste grundlegende Beschreibung kann im Rahmen der so genannten kinematischen Theorie, die im nächsten Abschnitt behandelt wird, erfolgen. Dabei wird die Näherung gemacht, dass jedes einfallende Elektron nur einmal elastisch an der Oberfläche gestreut wird. Mit dieser Theorie lässt sich die Geometrie des Beugungsbildes auswerten, d. h. aus der Existenz und Anordnung der Reflexe wird auf die periodische Struktur der Oberfläche geschlossen. Für eine weiter gehende Analyse muss die Mehrfachstreuung der Elektronen berücksichtigt werden. Dies ist in der dynamischen Theorie, auf die in Abschnitt 2.3.2 eingegangen wird, der Fall. Mit ihr werden so genannte I(E)-Spektren (dies sind Auftragungen der Intensität eines bestimmten Beugungsreflexes in Abhängigkeit von der Energie der Primärelektronen) analysiert. So können Rückschlüsse auf zahlreiche Strukturparameter, wie z. B. Relaxationen der ersten Lagen, gezogen werden.

2.3.1 LEED-Aufnahmen

Trifft eine ebene Welle mit dem Wellenvektor $\mathbf{k}_0$, der über $|\mathbf{k}_0| = 2\pi/\lambda_0$ mit seiner Wellenlänge λ_0 verknüpft ist, auf eine Kristalloberfläche, so ist die Amplitude der elastisch gestreuten Welle nur dann ungleich Null, wenn für die Differenz ihrer Wellenvektoren die Bedingung

$$\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_{out} = \Delta\mathbf{k} = \mathbf{G} \quad \wedge \quad |\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}_{out}| \tag{2.25}$$

$\mathbf{k}_0$ Wellenvektor der eingestrahlten Welle
$\mathbf{k}_{out}$ Wellenvektor der gestreuten Welle
$\mathbf{G}$ reziproker Gittervektor

erfüllt ist (vgl. [64]). Man erhält die Laue-Bedingungen, indem die Gleichung 2.25 mit den Vektoren $\mathbf{a}_i$ des realen Gitters multipliziert wird:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{G} = 2\pi n_i \qquad \text{mit} \qquad n_i \in \mathbb{Z}. \tag{2.26}$$

Da an der Festkörperoberfläche die Translationssymmetrie senkrecht zur Oberfläche stark eingeschränkt ist, gibt es für diese Richtung nur eine schwache Laue-Bedingung. Folglich ist die Senkrechtkomponente des Streuvektors nur durch die Energieerhaltung vorgegeben und nur die Parallelkomponente muss einem reziproken Oberflächenvektor $\mathbf{G}$ gleich sein.

Das reziproke Gitter einer idealen periodischen Oberfläche hat damit die Form senkrecht auf der Fläche stehender Stangen (s. Abb. 2.12). Denkt man sich nun eine Kugel vom Radius des Betrags des einfallenden Wellenvektors ($|\mathbf{k}_0|$) um den Ursprung dieses Vektors gezeichnet (Ewald-Kugel), so geben die Schnittpunkte der reziproken Gitterstangen mit dieser Kugel die Richtungen an, in denen Beugungsreflexe beobachtet werden können (s. Abb. 2.13).

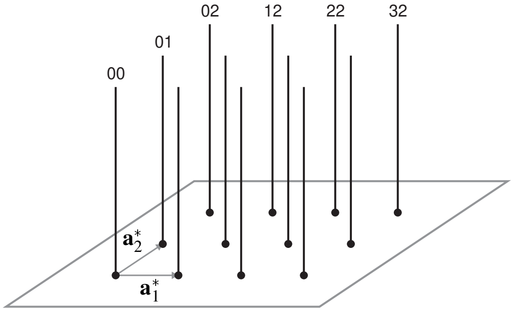


Abbildung 2.12: *Reziproker Raum einer streng periodischen Oberfläche mit den reziproken Gittervektoren* $\mathbf{a}_1^*$ *und* $\mathbf{a}_2^*$ *(aus [96]).*

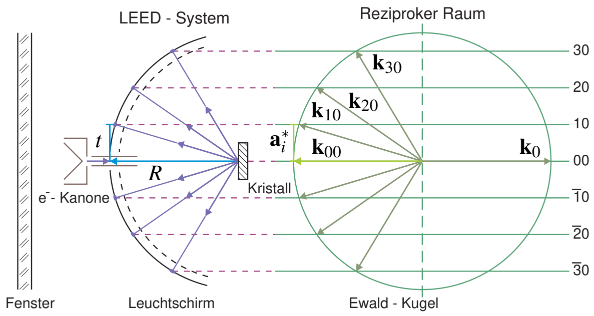


Abbildung 2.13: *Beziehung des Beugungsbildes auf dem LEED-Schirm zum reziproken Raum (aus [96]).*

Mit Hilfe der Ewald-Konstruktion lässt sich sehr leicht der Zusammenhang zwischen beobachtetem Beugungsbild und reziprokem Raum herstellen. Wie in Abbildung 2.13 zu erkennen ist, stehen $|\mathbf{k}_0|$ und $|\mathbf{a}_i^*|$ sowie der Radius R des LEED-Schirms und der Abstand t der Beugungsreflexe im selben Verhältnis zueinander:

$$\frac{t}{R} = \frac{|\mathbf{a}_i^*|}{|\mathbf{k}_0|} \quad \overset{\mathbf{a}_i^* \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}}{\Longrightarrow} \quad |\mathbf{a}_i| = \frac{\lambda R}{t \, \sin(\sphericalangle(\mathbf{a}_i, \mathbf{a}_j))} \tag{2.27}$$

$\mathbf{a}_{i,j}$ Gittervektoren der Elementarzelle im Realraum
$\mathbf{a}_{i,j}^*$ Gittervektoren der Elementarzelle im reziproken Raum.

Mit dieser Gleichung lassen sich Gitterabstände vermessen. Mithin ist man in der Lage, aus der Existenz und der Anordnung von LEED-Reflexen festzustellen, ob die Oberfläche rekonstruiert bzw. ob sie langreichweitig geordnet ist. So ist der Durchmesser eines LEED-Reflexes umgekehrt proportional zu der Anzahl der Streuzentren innerhalb eines periodischen Bereiches [27]. Bei einer idealen Oberfläche erhält man im Beugungsbild sehr scharfe Spots, deren Breite auf dem Leuchtschirm nur von dem Auflösungsvermögen des verwendeten LEED-Instrumentes bestimmt wird.

Anhand der Ewald-Konstruktion wird der Einfluss einer Energieänderung auf das Beugungsbild deutlich. Erhöht man die Energie, wächst der Radius der Ewald-Kugel, wodurch sie immer mehr Stangen schneidet. Somit erscheinen zusätzliche Reflexe am Rand des Leuchtschirms. Insgesamt bewegen sich die Reflexe auf den reflektierten Primärstrahl, den (0,0)-Reflex, zu, dessen Position sich bei einer Energieänderung nicht verschiebt. Bei sehr niedrigen Energien bleibt er der einzig sichtbare Reflex.

Gleichung 2.27 und die Ewald-Konstruktion sind auch in der dynamischen Theorie gültig, da sie nur geometrische Aspekte betreffen.

2.3.2 I(E)-LEED-Analysen

Eine komplette Strukturanalyse, d. h. Bestimmung der atomaren Position in der Einheitszelle, erfordert eine geeignete theoretische Behandlung der LEED-Intensitäten. In der kinematischen Theorie wird angenommen, dass alle Atome unabhängig voneinander streuen und nur von Primärelektronen angeregt werden. So wird Mehrfachstreuung dabei nicht berücksichtigt. Auch die starke inelastische Streuung einer Elektronenwelle (Dämpfung) innerhalb des Kristalls wird nicht betrachtet. Folglich sind genauere Berechnungen für die theoretische Bestimmung der Intensitäten nötig. Die dynamische Streutheorie liefert dafür die Grundlage.

Praktisch werden, um eine ausreichend große Anzahl an Daten zu bekommen, die Intensitäten der LEED-Reflexe als Funktion der Primärenergie aufgezeichnet. Diese experimentellen I(E)-Spektren werden mit den für ein Strukturmodell berechneten verglichen. Unter systematischer Variation der Modellparameter wird die beste Anpassung zwischen Theorie und Experiment gesucht. Dabei wird die Güte der Übereinstimmung durch so genannte R-Faktoren (R steht für **r**eliability) bewertet (vgl. Abschnitt 3.2.5.2). Ist die Anpassung gelungen, erhält man die gesuchten Parameter des Modells.

Im Folgenden werden die grundsätzlichen Annahmen der dynamischen Theorie und deren Anwendung in den LEED-Rechnungen kurz skizziert. Weitere Einzelheiten können z. B. in [36] nachgelesen werden. Einige Anmerkungen zu den Anpassungsroutinen werden in Abschnitt 3.2.5.2 gegeben.

Die primären Elektronenwellen wechselwirken mit den Valenzelektronen und den Ionenrümpfen des Kristalls in der Nähe der Oberfläche. Für das sich ergebende Kristallpotential werden in der LEED-Rechnung vereinfachende Annahmen getroffen. Trotzdem wird eine sehr gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen I(E)-Spektren erreicht. Das Potential für ein Elektron ist in Kernnähe hauptsächlich durch die Kernladung bestimmt ($-Ze^2/r$). Entfernt sich das Elektron vom Kern, wird der Einfluss der Nachbaratome stärker und die sphärische Symmetrie des Potentials geht verloren. In der Muffin-Tin-Approximation wird der Bereich des Potentials, in dem die sphärische Symmetrie vorherrscht und noch kein Überlappen der Wellenfunktionen der Atome auftritt, durch ein sphärisch symmetrisches Potential ersetzt. Die Ausdehnung dieses Kugelbereiches wird durch den Muffin-Tin-Radius festgelegt. Zwischen diesen Bereichen wird das Potential durch einen konstanten Wert V_0 ersetzt, weil es zwischen den Atomen keine großen Änderungen aufweist und verglichen zur kinematischen Energie des gestreuten Elektrons klein ist. Der Ausdruck V_0 wird inneres Potential genannt und beschreibt die Tatsache, dass die potentielle Energie von Elektronen im Kristall geringer ist als die im Vakuum [27].

Inelastische Verluste, hervorgerufen durch Wechselwirkung der Elektronen mit den Valenzelektronen (Plasmonen), als auch elastische Verluste (Mehrfachstreuungen) werden durch eine Erweiterung von V_0 um einen ortsunabhängigen imaginären Anteil V_{0i} berücksichtigt. Der imaginäre Anteil des inneren Potentials ist umgekehrt proportional zur inelastischen mittleren freien Weglänge der Elektronen.

Thermische Schwingungen der Kristallatome reduzieren die Intensität der LEED-Reflexe und erhöhen die Untergrundintensität. In den LEED-Rechnungen werden diese Effekte durch einen effektiven Debye-Waller-Faktor e^{-M} berücksichtigt [27].

2.4 Auger-Elektronen-Spektroskopie

Die Proben wurden auch mit Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) untersucht. Die physikalische Grundlage dieser Standardmethode zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einer Oberfläche ist der Auger-Effekt. Es handelt sich hierbei um einen Abregungsprozess eines angeregten Atoms. Mit einem Elektronenstrahl einer genau definierten Energie ($1-10\,\mathrm{keV}$) wird auf die Oberfläche geschossen. Dabei können Innerschalenelektronen der Substratatome getroffen und somit herausschlagen werden. Ein solches Rumpfniveauloch kann durch ein Elektron aus einer höher liegenden Schale gefüllt werden. Die dabei freiwerdende Differenz der Bindungsenergien kann an ein zweites Elektron auf derselben oder einer höheren Schale abgegeben werden, das dann den Festkörper mit einer für den Übergang charakteristischen Energie verlassen kann. Gemessen wird also die spektrale Menge emittierter Elektronen $N(E)$ in Abhängigkeit der kinetischen Energie E der Elektronen.

Tabelle 2.2: *Inelastische mittlere freie Weglänge (λ) von Elektronen in reinem Au ([39], $\sigma_\lambda >$ 10 % für $E < 100\,eV$) und Pd ([41], $\sigma_\lambda = \pm 12\,\%$).*

E (eV)	λ_{Au} (Å)	λ_{Pd} (Å)
40	6,8	
60	5,6	
80	5,0	
100	4,8	
200	5,2	6,2
300		7,7
400		9,3
500	8,2	10,9

Detektierte Auger-Elektronen können nur aus einer Tiefe stammen, die im Bereich der mittleren freien Weglänge von Elektronen im Festkörpern liegt. Da diese bei typischen Auger-Elektronen-Energien gering sind (vgl. Tabelle 2.2), ist die Methode oberflächensensitiv. Elementspezifisch ist sie, da die kinetische Energie der Auger-Elektronen nur von den Rumpfzuständen der Probenatome abhängt. Sie ist damit nicht von der Primärenergie abhängig, jedoch lassen sich die Intensitäten der Übergänge mit zunehmender Primärenergie steigern, weil die Ionisationswahrscheinlichkeit ebenfalls zunimmt.

Die Messungen können durch Vergleich mit Referenzspektren ausgewertet werden [11]. Auf diese Weise kann recht schnell erkannt werden, welche Elemente im Spektrum auftreten. Eine quantitative Auger-Analyse, d. h. die exakte Mengenbestimmung von Elementen ist allerdings sehr schwierig, da den eigentlichen Auger-Peaks ein Untergrund aus Sekundärelektronen, diffus zurückgestreuten Primärelektronen oder auch Plasmonenpeaks überlagert ist [79]. Um dieses Problem zu vereinfachen, werden AE-Spektren häufig in differenzierter Form dargestellt.

Eine Abschätzung für eine Konzentration C_x eines Elementes x an der Oberfläche bei homogenen Proben liefert das Peak-To-Peak-Verfahren [11].

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum_n I_n/S_n} \tag{2.28}$$

C_x	atomare Konzentration des Elementes x
I_i	Intensität des Elementes i im $dN(E)/E$-Spektrum
S_i	Sensitivitätsfaktor für Element i
n	Anzahl der Elemente.

Dabei ergibt die Differenz von Maximum und Minimum eines Peaks im differenziellen Spektrum die Intensität I_i des Peaks für einen bestimmten Übergang. Die Sensitivitätsfaktoren S_i werden für diese Übergänge am genausten für die jeweilige Apparatur anhand von Elementstandards bestimmt. So können Beeinflussungen eines Auger-Übergangs im Energiespektrum durch die Primärenergie und die lokal experimentellen Gegebenheiten ausgeschlossen werden. Steht diese Möglichkeit nicht zur Verfügung, wird häufig auf Tabellenwerte zurückgegriffen.

Die für diese Arbeit benötigten Sensitivitätsfaktoren wurden anhand von Referenzspektren aus [11] ermittelt. Bei der Auswahl der Übergänge ist darauf zu achten, dass die entsprechenden Energien eindeutig einem Element zugeordnet werden können. Für die Auswertung wurden somit der Palladiumübergang bei $E = 330\,\mathrm{eV}$ und der Goldübergang bei $E = 69\,\mathrm{eV}$ ausgewählt. Es ergeben sich Sensititvitätsfaktoren bezogen auf den Silberübergang bei 352 eV von $S_{Au} = 0{,}3010$ für Gold und $S_{Pd} = 0{,}7556$ für Palladium.

Weitere Einzelheiten zu AES findet man in [27] oder auch in [72].

2.5 Bestimmung von Modellparametern

In dieser Arbeit werden auch Messergebnisse der Ionenstreuung indirekt ausgewertet, d. h. es werden Ergebnisse von Rechnungen, die von einem bestimmten Modell ausgehen, mit den experimentellen Daten verglichen. Das Modell enthält eine bestimmte Anzahl von freien Parametern, aus denen derjenige optimale Satz zu bestimmen ist, der die Modellfunktion am besten an die experimentellen Daten annähert. Das Verfahren zur Parameterbestimmung sollte daher Folgendes liefern können:

1. die Parameter,
2. eine Fehlerabschätzungen für die Parameter und
3. ein statistisches Maß für die Güte der Anpassung.

Voraussetzung für diese Anforderungen ist, dass die Messunsicherheiten der experimentellen Daten vor dem eigentlichen Anpassungsverfahren bekannt sind. So werden im nächsten Abschnitt die Messunsicherheiten bei der Bestimmung von Zählraten betrachtet, bevor im darauffolgenden das in dieser Arbeit verwendete Optimierungsverfahren vorgestellt wird.

2.5.1 Fehlerbetrachtung bei Zählraten

Es wird bekanntlich bei den Fehlerquellen unterschieden in solche, die das Messergebnis durch *systematische* Fehler und solche, die es durch *zufällige* Fehler beeinträchtigen. Beide Fehlerarten zusammen bilden den eigentlichen Messfehler.

Systematische Fehler haben Ursachen, die im einzelnen grundsätzlich erkennbar und somit auch erfassbar sind, obwohl ihre tatsächliche Erfassung manchmal undurchführbar ist [7, S.10]. Im Gegensatz zu den systematischen Fehlern sind die zufälligen Fehler im einzelnen nicht erfassbar, bestimmbar, ausschaltbar und vermeidbar; sie machen das Messergebnis unsicher. Mit Hilfe von statistischen Methoden lassen sich jedoch diese unvermeidlichen zufälligen Messfehler behandeln. Wiederholt man eine Messung derselben Messgröße unter den gleichen Bedingungen mehrmals, so weichen die einzelnen Messwerte erfahrungsgemäß voneinander ab, sie streuen. Im Histogramm werden diese

Verteilungen von Werten graphisch dargestellt. Die Verteilung, die man erhielte, wenn die Anzahl der Messungen unendlich groß würde, nennt man Grenzverteilung.

Unterschiedliche Arten von Messungen haben auch unterschiedliche Grenzverteilungen. Messungen mit vielen kleinen Quellen zufälliger Abweichungen und vernachlässigbaren systematischen Abweichungen haben normalverteilte Messwerte (Gleichung 2.29). Diese Funktion $f_{x_0,\sigma}(x)$ stellt eine glockenförmige Verteilung dar. In x_0 liegt sowohl das Maximum als auch das Symmetriezentrum und x_0 hat die Bedeutung des Erwartungswertes oder auch des Mittelwertes. Mit σ ist die Streuung oder Standardabweichung dieser Verteilung gegeben.

$$f_{x_0,\sigma}(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\frac{(x-x_0)^2}{\sigma^2}} \tag{2.29}$$

x_0 Parameter der Verteilung; gibt die Lage des Symmetriezentrums an
σ Parameter der Verteilung; Abstand vom Zentrum zu den Wendepunkten.

Experimente, bei denen Ereignisse gezählt werden, haben eine andere Grenzverteilung, nämlich die Poisson-Verteilung, $P_\mu(\nu)$ (Gleichung 2.30), wenn die zu zählenden Ereignisse vier Bedingungen erfüllen [21]: (i) sie haben keine obere Grenze, (ii) sie sind unabhängig voneinander, (iii) sie treten zufällig auf und (iv) sie treten mit einer bestimmten mittleren Rate ein. Diese Konditionen werden bei Ionenstreuexperimenten erfüllt.

$$P_\mu(\nu) = e^{-\mu}\frac{\mu^\nu}{\nu!} \tag{2.30}$$

P Wahrscheinlichkeit für ν Ereignisse in einer bestimmten Zeit
ν Anzahl der Ereignisse
μ Parameter der Verteilung.

Die Poisson-Verteilung hat den Mittelwert $\bar{\nu} = \mu$ und die Standardabweichung $\sigma_\nu = \sqrt{\mu}$ [50]. Wenn man eine Anzahl von Ereignissen während eines bestimmten Zeitintervalls einmal misst und das Ergebnis ν erhält, dann lautet das Resultat für den erwarteten mittleren Zählwert in dieser Zeitdauer

$$\nu \pm \sqrt{\nu}. \tag{2.31}$$

Für die relative Unsicherheit ergibt sich daraus

$$\frac{\sigma_\nu}{\nu} = \frac{\sqrt{\nu}}{\nu} = \frac{1}{\sqrt{\nu}}. \tag{2.32}$$

Mit zunehmender Messzeit steigt die Anzahl der Ereignisse ν und somit auch die Standardabweichung σ_ν. Allerdings nimmt die relative Unsicherheit dagegen ab.

Die statistische Sicherheit, mit welcher das Messergebnis ν innerhalb des Bereiches $\mu - \sqrt{\mu} \leq x \leq \mu + \sqrt{\mu}$ liegt, bestimmt sich zu

$$P(\mu - \sqrt{\mu} \leq x \leq \mu + \sqrt{\mu}) = \sum_{x=\mu-\sqrt{\mu}}^{\mu+\sqrt{\mu}} P_\mu(\nu) \tag{2.33}$$

ν Einzelzählwert
μ Mittelwert
$\sqrt{\mu}$ Standardabweichung
$P_\mu(\nu)$ Wahrscheinlichkeit für Zählwert ν bei einer Poisson-Verteilung mit dem Parameter μ (vgl. Gl. 2.30).

Dies leitet sich direkt aus dem 3. Kolmogorow'schen Axiom der Wahrscheinlichkeitstheorie [50] ab, das besagt, dass die Gesamtwahrscheinlichkeit von mehreren Ereignissen die Summe der Einzelwahrscheinlichkeiten ist, wenn die Ereignisse jeweils unvereinbar sind. Im Gegensatz zur Normalverteilung, bei der die statistische Sicherheit für das Messergebnis in den Grenzen seiner Standardabweichungen sich zu 68,27 % berechnen lässt, ist bei der Poisson-Verteilung diese Sicherheit abhängig vom Mittelwert.

Es ist interessant, die Poisson- mit der Gauß-Verteilung zu vergleichen.

1. Die Gauß-Verteilung $f_{x_0,\sigma}(x)$ ist stetig, da x eine kontinuierliche Variable ist, die Poisson-Verteilung $P_\mu(\nu)$ hingegen ist diskret, da $\nu = 0, 1, 2, \ldots$ ist.
2. Die Gauß-Verteilung $f_{x_0,\sigma}(x)$ ist durch zwei Parameter, den Mittelwert x_0 und die Breite σ, definiert, die Poisson-Verteilung $P_\mu(\nu)$ aber durch einen einzigen Parameter μ, der Mittelwert sowie Standardabweichung gleichzeitig festlegt.
3. Die Gauß-Verteilung $f_{x_0,\sigma}(x)$ ist symmetrisch, die Poisson-Verteilung $P_\mu(\nu)$ indes ist asymmetrisch.

Wenn man die Poisson-Verteilungen betrachtet, deren mittlerer Zählwert μ groß ist, werden die Eigenschaften 2 und 3 weniger wichtig. Die Poisson-Verteilung wird dann durch eine Gauß-Funktion mit dem gleichen Mittelwert und der gleichen Standardabweichung gut approximiert. Das heißt,

$$P_\mu(\nu) \approx f_{x_0,\sigma}(x) \qquad \text{mit} \quad x_0 = \mu,\ \sigma = \sqrt{\mu} \quad \text{und} \quad \mu \text{ groß.} \tag{2.34}$$

In Tabelle 2.3 sind die mittleren quadratischen Fehler für mehrere Approximationen zusammengefasst. Die Fehler sind nach Gleichung 2.35 berechnet worden. Die Summationsgrenzen u, o wurden so bestimmt, dass nur Differenzen mit einem Betrag von größer als $1 \cdot 10^{-10}$ in der Rechnung berücksichtigt wurden. Folglich kann für große Zählwerte die statistische Verteilung um den einzelnen Messwert als normalverteilt beschrieben werden. Das geht in die Auswahl des Algorithmus für die Anpassungsrechnungen ein, was im folgenden Kapitel beschrieben wird.

$$F_{\text{approx}} = \sqrt{\frac{1}{o-u} \sum_{\nu=u}^{o} \left(P_\mu(\nu) - f_{\mu,\sqrt{\mu}}(\nu)\right)^2} \tag{2.35}$$

Tabelle 2.3: *Mittlerer Fehler bei Approximation von einer Poisson-Verteilung durch eine Gauß-Verteilung mit gleichen Mittelwerten und Standardabweichungen.*

μ	$F_{\text{approx}}(\%)$
6	0.59194
60	0.05257
600	0.00542
6000	0.00056

2.5.2 Optimierungsverfahren

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Frage, wie man den optimalen Satz von Modellparametern findet, der die berechneten Kurven am besten bzw. am *wahrscheinlichsten* an die experimentellen Daten anpasst.

Es sollen N Datenpunkte (x_i, y_i), $i = 1, \ldots, N$, durch eine Funktion $y(x, \mathbf{a})$ mit M veränderlichen Parametern $a_j,\ j = 1, \ldots, M$ nachgebildet werden. Im Allgemeinen besitzt jeder Datenpunkt (x_i, y_i) unabhängige zufällige Abweichungen. Wenn diese um den *wahren*

Wert $y(x,\mathbf{a})$ normalverteilt (vgl. Gl. 2.29) sind, so ist die Wahrscheinlichkeit P_i, dafür einen Messwert in der Nähe von $y(x,\mathbf{a})$ in einem kleinen Intervall Δy zu erhalten, gegeben durch:

$$P_i = \frac{1}{\sigma_i\sqrt{2\pi}}\, e^{-\frac{1}{2}\frac{(y_i-y(x_i,\mathbf{a}))^2}{\sigma_i^2}}\,\Delta y. \tag{2.36}$$

Hierbei kann die Standardabweichung σ_i für die einzelnen Punkte unterschiedlich sein. Die Wahrscheinlichkeit, dass man die gesamte Menge von n Messwerten beobachtet, ist einfach das Produkt dieser einzelnen Wahrscheinlichkeiten (siehe Gleichung 2.37).

$$\begin{aligned} P &= \prod_{i=1}^{N}\left(\frac{1}{\sigma_i\sqrt{2\pi}}\, e^{-\frac{1}{2}\frac{(y_i-y(x_i,\mathbf{a}))^2}{\sigma_i^2}}\,\Delta y\right) \\ &= \exp\left[-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\frac{(y_i-y(x_i,\mathbf{a}))^2}{\sigma_i^2}\right]\cdot\prod_{i=1}^{N}\left(\frac{\Delta y}{\sigma_i\sqrt{2\pi}}\right). \end{aligned} \tag{2.37}$$

Offensichtlich ist die Funktion 2.37 bezüglich den Parametern **a** dann maximal, wenn die Summe im Exponenten minimal ist. Diese Summe wird *Chiquadrat* (s. Gl. 2.38) und das Verfahren *Chi-Square-Fitting* genannt [40]. Die Art und Weise nach der dieses Verfahren vorgeht wird von Statistikern als das *Prinzip der größten Wahrscheinlichkeit* bzw. *Maximum-Likelihood-Method* bezeichnet [42].

$$\chi^2 \equiv \sum_{i=1}^{N}\frac{(y_i-y(x_i,\mathbf{a}))^2}{\sigma_i^2} \tag{2.38}$$

N	Anzahl der Datenpunkte
y_i	y-Koordinate des Datenpunktes
y	Funktionswert der Modellfunktion an der Stelle x_i
$\mathbf{a}$	Satz an Parametern
σ_i	Standardabweichung des i-ten Datenpunktes.

Der Unterschied, und damit auch der Vorteil dieses Verfahrens, gegenüber der bisher eingesetzten Methode der kleinsten Quadrate (Least-Square-Method, Gleichung 2.39) ist, dass für die Parameter eine Fehlerabschätzung ermittelt wird. Dies wird durch die Berücksichtung der Standardabweichungen der einzelnen Datenpunkte ermöglicht. So wird die Anpassung nach der Chiquadrat-Methode auch als Methode der kleinsten gewichteten Quadrate bezeichnet.

$$\mathrm{LS} \equiv \sum_{i=1}^{N}(y_i-y(x_i,\mathbf{a}))^2 \tag{2.39}$$

Ist der beste Parametersatz bestimmt, kann mit der unvollständigen Gamma-Funktion (s. Gl. 2.40) die Güte der Anpassung von theoretischer Kurve und experimentellen Daten quantitativ bestimmt werden. Es wird die Wahrscheinlichkeit Q berechnet. Diese Zahl ist die Wahrscheinlichkeit dafür, einen Wert für Chiquadrat zu erhalten, der so groß wie oder größer als das beobachtete χ^2 ist, sofern die Messunsicherheiten der Datenpunkte normalverteilt sind.

$$Q(\chi^2|\nu) = \frac{\Gamma(\frac{\nu}{2},\frac{\chi^2}{2})}{\Gamma(\frac{\nu}{2})} = \frac{1}{\Gamma(\frac{\nu}{2})}\int_{\frac{\chi^2}{2}}^{\infty} e^{-t}\, t^{\frac{\nu}{2}-1}\, dt \quad \text{mit} \quad \nu = N-M \tag{2.40}$$

ν Anzahl der Freiheitsgrade
N Anzahl der Datenpunkte
M Anzahl der Parameter.

Diese Funktion hat folgende Grenzwerte:

$$Q(\chi^2 \to 0|\nu) = 1, \qquad Q(\chi^2 \to \infty|\nu) = 0.$$

Wenn $Q(\chi^2|\nu)$ groß ist, ist die Anpassung wahrscheinlich gut. Ist die Wahrscheinlichkeit dagegen klein, dann ist die Zielfunktion falsch oder die Messunsicherheiten σ_i wurden zu klein abgeschätzt oder sie sind nicht normalverteilt. So können Ausreißer den Wert für Q erniedrigen und dennoch kann es sich um eine gute Anpassung handeln. In der Praxis werden Modelle mit einem $Q \sim 10^{-3}$ akzeptiert und mit einem $Q < 10^{-18}$ als *falsch* verworfen [40]. Werte für Q nahe bei 1 besagen meist, dass die Messunsicherheiten zu groß veranschlagt worden sind. Als Daumenregel für eine gute Anpassung gilt: $\chi^2 \approx \nu$ [40].

Um die Parameter a_j zu finden, muss das Minimum der Gleichung 2.38 ermittelt werden. Dafür sind die Lösungen der partiellen Ableitungen nach den Parametern zu berechnen. Es gilt:

$$\frac{\partial \chi^2(a_1 \dots a_j)}{\partial a_j} = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{y_i - y(x_i, a_1 \dots a_j)}{\sigma_i^2} \right) \left(\frac{\partial y(x_i, a_1 \dots a_j)}{\partial a_j} \right) = 0 \qquad j = 1, \dots, M. \tag{2.41}$$

Im Allgemeinen ist dies ein Satz von M nicht linearen Gleichungen für die unbekannten Parameter **a**. Ist die Modellfunktion bezüglich ihrer Parameter **a** linear, lassen sich exakte Lösungen finden. Ist sie dagegen nicht linear, wie in dieser Arbeit, ist eine Lösung von Gleichung 2.41 nur iterativ möglich.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird der Algorithmus von Levenberg-Marquardt verwendet, der in [40] ausführlich beschrieben ist. Die Levenberg-Marquardt-Methode versucht, das Chiquadrat einer Anpassung zwischen einem Satz von Datenpunkten $(x_i, y_i), i = 1, \dots, N$, mit den individuellen Standardabweichungen σ_i und einer nicht linearen Funktion, die von M Koeffizienten $a_j, j = 1 \dots, M$ abhängig ist, zu reduzieren. Die Iteration wird beendet, wenn sich die Chiquadrate von zwei aufeinanderfolgenden Schritten betragsmäßig um weniger als 0,01 unterscheiden. Das Verfahren liefert eine Matrix, in der die Kovarianzen der Parameter enthalten sind. Der Zusammenhang zwischen Varianz und Standardabweichung ist bekanntlich $\sigma = \sqrt{\text{Varianz}}$. Folglich ist eine Aussage über die Unsicherheiten von den Parametern möglich.

Kapitel 3

Experimentelles

Die Untersuchung von Oberflächen erfordert Ultrahochvakuum (UHV) Bedingungen, um die Auswirkungen von unerwünschten Adsorbaten zu vermeiden. Die in dieser Arbeit verwandten UHV-Apparaturen werden auf den folgenden Seiten schematisch vorgestellt. Sie ermöglichen Messungen mit unterschiedlichen experimentellen Methoden. Diese Methoden bzw. die eventuelle Verarbeitung der Daten werden anschließend erläutert. Danach folgt die Beschreibung der Kristallhalterung und -präparation.

3.1 Beschreibung der verwendeten Apparaturen

Die Experimente zu dieser Arbeit wurden an der Universität Osnabrück und der Technischen Universität Wien durchgeführt. Dabei sind verschiedene Oberflächenanalysemethoden eingesetzt worden. In Tabelle 3.1 sind die Eigenschaften der Versuchsaufbauten, allesamt UHV-Systeme, zusammengefasst. Einige Analysemethoden stehen an mehreren Apparaturen zu Verfügung. Dies ermöglicht einen Quervergleich der Messergebnisse.

Eine Vielzahl von Messungen sind an der LLOKI-Apparatur durchgeführt worden. Sie wird daher detailierter beschrieben. Bei den übrigen Anlagen werden die für die Arbeit wesentlichen Komponenten aufgezählt.

Tabelle 3.1: *Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Apparaturen. Die Methodenabkürzungen werden im Text erklärt.*

Nr.	I	II	III
Standort	Uni Os	TU Wien	TU Wien
Bezeichnung	LLOKI	RTM	PINUP
Chemische Analyse	ISS, TOF	AES	ISS, I(E)-LEED
Strukturanalyse	LEED	RTM	LEED
	I(Φ), I(Ψ)		
	PSD		
Anzahl von Kammern	zwei	zwei	eine
Basisdruck während der Messung	$5 \cdot 10^{-7}$ Pa	$< 1 \cdot 10^{-8}$ Pa	$4 \cdot 10^{-9}$ Pa

3.1.1 Apparatur I: LLOKI, Universität Osnabrück

Die Ionenstreuexperimente sind an der UHV-Apparatur mit dem Namen LLOKI durchgeführt worden. Die Abkürzung steht für **L**ichtemission und **L**EED an **O**berflächen fester **K**örper und **I**onenstreuung. Lichtemmissionsmessungen werden an dieser Anlage nicht mehr durchgeführt.

Folgende Komponenten befinden sich am Versuchsaufbau:

Plasmaionenquelle: Firma ATOMIKA, Primärenergie der Ionen im Bereich von etwa 100 eV bis 20 keV einstellbar, Projektilarten: Edelgas-, Alkali- H-, N- und O-Ionen.

Manipulator: Eigenbau der feinmechanischen Werkstatt, zwei Translationsfreiheitsgrade, zwei Rotationsfreiheitsgrade (Azimut- und Einfallswinkel).

PSD: **p**osition **s**ensitive **d**etector, Firma Surface Science, Streuwinkelbereich: 4,4° – 20,2° in der Einfallsebene und $\pm 7{,}9°$ quer zur Einfallsebene, misst die räumliche Verteilung der gestreuten Ionen und Atome ohne Energieanalyse [34].

ESA: **E**lektro**s**tatischer **A**nalysator (90° hemisphärisch), Eigenbau der feinmechanischen Werkstatt, Streuwinkelbereich: 0° – 123° in der Einfallsebene manuell einstellbar [9], misst die Energieverteilung von Ionen (vgl. Kapitel 3.2.1).

LEED-System: Spectaleed der Firma Omicron, Drei-Gitter-System („Rear View“), höhenverstellbar.

Flugzeitsysteme 1 und 2: (**T**ime **O**f **F**light, TOF) Firma Galileo und Eigenbau der feinmechanischen Werkstatt [25, 30] [1], messen die Flugzeitverteilung von Ionen und Neutralteilchen.

1. Vorwärtsstreurichtung, Streuwinkelbereich: 0° – 20°, azimutaler Winkelbereich: $\pm 10°$, Kegelöffnungswinkel: 1,2°, Flugstrecke: 1511 mm, Nachbeschleunigungsstrecke: 861 mm [81].
2. Rückwärtsstreuung, fixer Streuwinkel von 165°, Kegelöffnungswinkel: 1,4°, Flugstrecke: 484 mm, keine Nachbeschleunigung.

Die Apparatur besteht aus zwei Kammern, die über ein Durchgangsventil miteinander verbunden sind und getrennt evakuiert werden können. In der Quellenkammer wird mit einer Drehschieberpumpe und zwei Turbomolekularpumpen ein Druck von $1 \cdot 10^{-7}$ Pa erreicht, der bei Betrieb der Quelle bis auf $7 \cdot 10^{-5}$ Pa ansteigt. Der Rezipient, die zweite Kammer, wird mit einer Drehschieberpumpe, einer Turbomolekularpumpe, einer Titansublimationspumpe und einer Ionengetterpumpe, deren unterer Teil mit Stickstoff gekühlt werden kann, gepumpt, sodass ein Basisdruck von $6 \cdot 10^{-8}$ Pa erzeugt wird. Während der Ionenstreuexperimente steigt der Druck bedingt durch den Zustrom aus der Quelle auf bis zu $5 \cdot 10^{-7}$ Pa an. Da die Experimente ausschließlich mit He^+- oder Ne^+-Ionen, deren Haftkoeffizient gering ist, durchgeführt wurden, kam es nicht zu einer Verunreinigung der zu untersuchenden Oberfläche. Zur Restgasanalyse befindet sich ein Quadrupolmassenspektrometer in der Anlage. Ein genauer Pumpenplan ist in [48] zu finden.

Die Heizung erfolgt über ein unter dem Kristall angebrachten Glühdraht aus Wolfram. Mittels dieser Strahlungsheizung können Temperaturen von über 1000 K erreicht werden,

1. Hier wird ein gleich gebauter TOF-Detektor detailliert beschrieben.

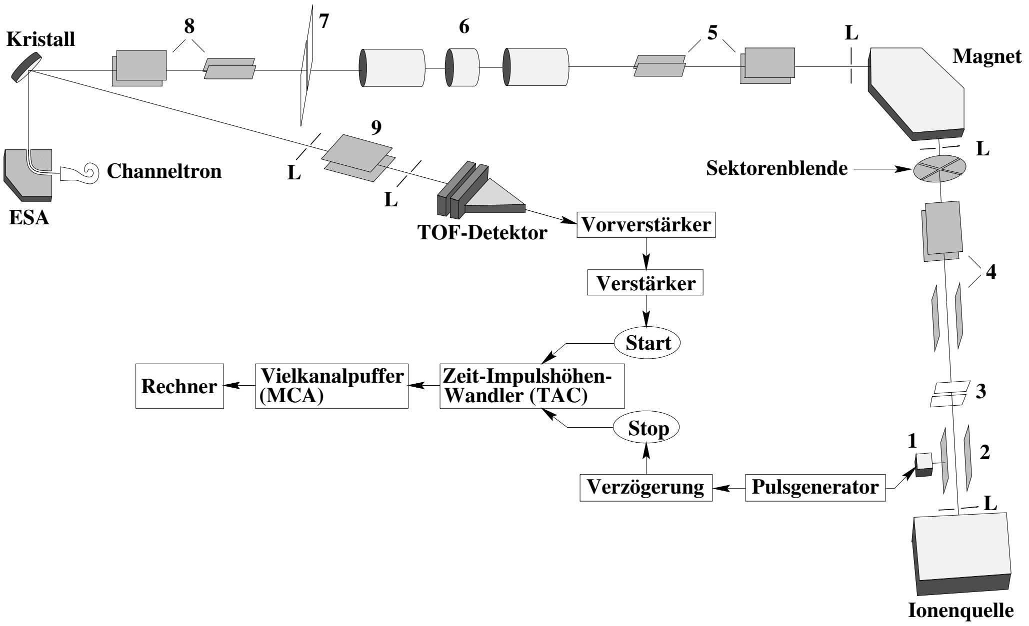


Abbildung 3.1: *Schematischer Aufbau der LLOKI-Apparatur und Funktionsweise des Flugzeitsystems. Erklärungen: Spannungsumschalter (1), Ablenkplatten (2, 4, 5, 8, 9), TOF-Blende (3), elektrostatische Linse (6), verstellbarer Spalt (7), Lochblenden (L).*

was für diese Experimente genügte. Die Temperaturmessung erfolgt über ein NiCr/Ni-Thermoelement, das in der Nähe des Probenrandes am Manipulator befestigt wurde.

Den schematischen Aufbau der LLOKI-Apparatur zeigt Abbildung 3.1. Es sind die Komponenten zu sehen, die für die Erzeugung, die Führung und den Nachweis der Ionen dienen. Die Ionen werden in der Plasma-Ionenquelle durch Elektronenstoß erzeugt, mit einer Immersionslinse aus dem Plasma extrahiert und durch Anlegen einer Hochspannung beschleunigt. Durch ein System von Ablenkplatten, elektrostatischen Linsen und einem Magneten, wird der Ionenstrahl bis in den Rezipienten geführt und hat am Ort der Probe einen Durchmesser von etwa 1 mm. Die Kombination aus Magnet und den Blenden vor und hinter dem Magneten ermöglicht nur Ionen mit einer bestimmten Masse in Abhängigkeit vom Stromfluss durch die Spulen des Magneten hindurchzulassen. Mit Hilfe der Ablenkeinheit (8) kann der Strahl über die Probe gerastert werden.

Für weitere Information über die Anlage siehe [32, 33].

3.1.1.1 Flugzeitmessungen

Bei Strukturuntersuchungen sind zeitaufgelöste Spektren eigentlich nur von sekundärem Interesse. Gewöhnlich wird daher nur die Gesamtzählrate innerhalb eines vorher festgelegten Flugzeitintervalls, das das Maximum bei der Primärenergie (Signal der elastisch gestreuten Teilchen) umfasst, vom Rechner weiterverarbeitet. Dies gilt für einkomponentige Kristalle. Bei Legierungen treten mehrere Peaks, von elastisch gestreuten Teilchen auf. Für die erstmals in dieser Arbeit verwendete Methode der Datenauswertung (s. Abschnitt 3.2.3) sind Flugzeitverteilungen aufzunehmen.

Für die Aufnahme von solchen Verteilungen sind ein gepulster Ionenstrahl und eine definierte Flugstrecke nötig. Der Pulsgenerator steuert einen Spannungsumschalter (1), der die Polarität der Ablenkplatten (2) hinter der Ionenquelle umkehrt. Folglich wird der Strahl über den Spalt (3) mit einer Frequenz von 2,5 bis 100 kHz geschwenkt. Es entsteht ein gepulster Ionenstrahl, dessen Intensität mittels der TOF-Blende (3) verringert werden kann. Die Ionen durchlaufen den schon beschriebenen Weg durch die Apparatur. Erreicht ein gestreutes Teilchen den TOF-Detektor, löst es ein Signal aus, das verstärkt und diskriminiert wird. Dieses Signal ist das Startsignal für den Zeit-Impulshöhenwandler (engl.: **t**ime **a**mplitude **c**onverter, TAC). Der elektronisch verzögerte Triggerimpuls des Pulsgenerators liefert das Stoppsignal für den TAC. Die Verzögerungszeit muss natürlich größer sein als die Flugzeit der Teilchen. Die Ausgabe des TAC wird in einem Vielkanalpuffer (engl.: **m**ulti **c**hannel **b**uffer, MCB) zwischengespeichert, der seinerseits durch einen PC angesteuert wird. Zur Ansteuerung des Puffers, Aufnahme der Daten und deren Weiterverarbeitung wurde das Programm TOFISS von T. Schlathölter verwendet. Es ist ausführlich in [81] beschrieben, und ist um einen Punkt erweitert worden (s. Kapitel 3.2.2).

3.1.1.2 Kalibrierung und Umrechnung der Flugzeiten

Die beschriebene Aufnahme von Flugzeitspektren mit Hilfe der TOF-Methode liefert keine absoluten Flugzeiten. Es sind noch zwei Kalibrierungsschritte notwendig. Das System wird relativ kalibriert, indem zwei Signale mit definierter Zeitdifferenz von einem Zeitkalibrator an den TAC geleitet und von diesem verarbeitet werden. Damit sind den Kanälen des MCB Zeitintervalle zugeordnet worden. Die relative Eichung der Zeitskala ist damit gegeben.

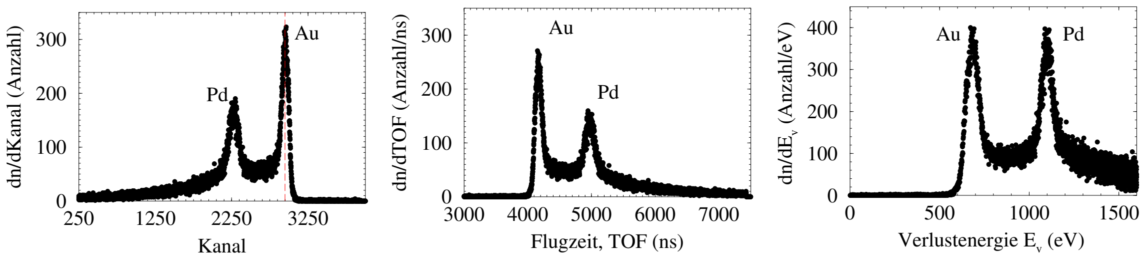
Für die absolute Kalibrierung ist die Bestimmung der Primärenergie der Teilchen E_0 notwendig. Sie kann im Falle der Vorwärtsstreuung aus der Differenz der Flugzeiten mit und ohne Nachbeschleunigung berechnet werden. Das genaue Verfahren ist z. B. in [81] nachzulesen. Im Falle der Rückstreuung, für die keine Nachbeschleunigungsmöglichkeit vorhanden ist, wird sie mit dem ESA direkt gemessen und in der weiteren Berechnung der absoluten Kalibrierung als gegeben angenommen.

In dem Kanalspektrum, das direkt die Ausgabe des MCB widerspiegelt (ein Beispiel ist in Abbildung 3.2(a) zu sehen) sind deutlich zwei Peaks zu unterscheiden, die von den Stoßpartnern Au und Pd auf der Oberfläche verursacht wurden. Das Flugzeitspektrum wird absolut kalibriert, indem dem Kanal, der das Zentrum des Goldpeaks enthält, die Flugzeit t_{Au} (vgl. Gl. 3.1) zugewiesen wird, die ein an Gold gestreutes Teilchen mit der Masse m_P für die Strecke S zwischen Probe und Flugzeitdetektor benötigt. Die Zeiten der anderen Kanäle ergeben sich aus der relativen Kalibrierung. Das Zentrum des Goldpeaks wird mittels einer Gauß-Kurven-Anpassung an die entsprechenden Datenpunkte bestimmt und ist in Abbildung 3.2(a) markiert. Für die Flugzeit t gilt allgemein:

$$t = \sqrt{\frac{m_P S^2}{2E}} \tag{3.1}$$

t	Flugzeit
m_P	Masse des Projektils
S	Strecke zwischen Probe und Flugzeit-Detektor
E	kinetische Energie des Projektils nach dem Stoß, Berechnung s. Gl. 2.1.

Diese Absolutkalibrierung kann kontrolliert werden, wenn man die Flugzeitdifferenz zwischen dem Gold- und dem Palladiumpeak aus dem Flugzeitspektrum abliest und mit der theoretischen Flugzeitdifferenz t_d vergleicht, für die gilt: $t_d = t_{\mathrm{Au}} - t_{\mathrm{Pd}}$. Für die Berechnung von t_{Au} und t_{Pd} verwendet man Gleichung 3.1.



(a) *Kanalspektrum* **(b)** *Flugzeitspektrum* **(c)** *Verlustenergiespektrum*

Abbildung 3.2: *Stationen der Umwandlung von a) Kanalspektrum über b) Flugzeitspektrum in c) Verlustenergiespektrum. Das Integral über jede Kurve liefert die Gesamtanzahl der gemessenen Ereignisse, die während der Transformation konstant bleiben muss.*

Für die kinetische Energie E der gestreuten Teilchen gilt neben Gleichung 3.1 auch noch $E_0 = E + E_v$. Dabei ist E_v die Verlustenergie und E_0 die Primärenergie der Projektile. Folglich gilt für die Verlustenergie

$$E_v = E_0 - \frac{1}{2}\, m_P\, \frac{S^2}{t^2}. \tag{3.2}$$

Dieser Zusammenhang veranschaulicht, dass die Verlustenergie E_v nicht linear von der Flugzeit t abhängt. Somit haben die Energieintervalle auch keine konstante Breite wie die Flugzeitintervalle. Deshalb müssen auch die Intensitäten umgerechnet werden. Es gilt:

$$\frac{dn(E_v)}{dE_v} = \frac{dn(t)}{dt} \left(\frac{dE_v}{dt}\right)^{-1}. \tag{3.3}$$

Die Ableitung von (3.2) liefert

$$\frac{dE_v}{dt} = \frac{m_P S^2}{t^3}. \tag{3.4}$$

Sie ist positiv. Dies weist darauf hin, dass mit zunehmender Flugzeit t auch die Verlustenergie E_v zunimmt. Zusammen mit Gleichung 3.3 erhält man

$$\frac{dn(E_v)}{dE_v} = \frac{t^3}{m_P S^2}\, \frac{dn(t)}{dt}. \tag{3.5}$$

Ein Beispiel für das Ergebnis einer Umrechnung ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die Standardabweichungen der Datenpunkte nicht mit eingezeichnet. Sie werden für das Kanalspektrum nach $\sigma_\mathrm{v} = \sqrt{\mathrm{v}}$ (s. Gl. 2.31) für jeden

Datenpunkt berechnet und dann wie die Intensität für das Flugzeit- und das Verlustenergiespektrum transformiert. Ein Sonderfall ergibt sich, wenn in einem Kanal keine Ereignisse gezählt wurden, d. h. $\nu = 0$. Die sich ergebende Standardabweichung $\sigma_\nu = 0$ würde zu Problemen bei der Berechnung von χ^2 (s. Gl. 2.38) führen. Aus diesem Grunde wird im Falle $\nu = 0$ die Standardabweichung $\sigma_\nu = 1$ gesetzt.

3.1.2 Apparatur II: RTM, Technische Universität Wien

Das UHV-RTM wurde für hochauflösende Messungen an Metalloberflächen optimiert [59]. Die Versuchsanlage besteht aus zwei Kammern, die durch ein Ventil getrennt werden können. In der einen Kammer, der Präparationskammer, werden die Kristalle für die Untersuchungen präpariert. Sie verfügt über eine Ionenkanone zum Reinigen der Kristalloberfläche. Der Manipulator besitzt einen Translations- und einen Rotationsfreiheitsgrad. Auf ihm kann der befestigte Kristall von der Rückseite her mittels einer Elektronenstoßheizung erwärmt werden. Die aktuelle Temperatur der Probe wird über ein Thermoelement gemessen, welches über eine Rückkopplung eine Regelung der Temperatur ermöglicht. In der anderen Kammer stehen verschiedene Analysemethoden zur Auswahl:

RTM: μ-RTM der Firma Omicron mit einer Wolfram-Tunnelspitze, die durch elektrochemisches Ätzen in einer 5 %-tigen Kalilauge hergestellt und durch Zerstäuben im UHV gereinigt wird.

AES: zylindrischer Spiegelanalysator, Firma Perkin Elmer, $\frac{\Delta E}{E} = 0.6\,\%$ [61].

ISS: Projektile: He^+- und Ne^+Ionen, fixer Streuwinkel $\Theta = 89°$ Ionenquelle: Specs, IQE 12/38, Detektor: Specs, EA 10 Plus, 180°-hemisphärischer elektrostatischer Kugelanalysator, Single Channel Detector, Auflösung $< 2{,}5\,\%$ [62].

LEED-System: Zwei-Gitter-System („Rear View“), Firma: Vacuum Science Instruments GmbH, ErLEED Optik, höhenverstellbar.

Im Gegensatz zur LLOKI-Apparatur befindet sich hier in der Analysenkammer eine Lagerungsmöglichkeit für mehrere Proben. Der Restgasdruck in der Analysenkammer war während der RTM-Messungen kleiner als $1 \cdot 10^{-8}$ Pa.

Um atomare Auflösung bei RTM-Aufnahmen erzielen zu können, müssen Schwingungen, die von außen in die Anlage eingekoppelt werden könnten und damit die Messungen beeinträchtigen würden, gedämpft werden. Bei diesem Versuchsaufbau geschieht das im Wesentlichen über zwei Maßnahmen [89]: (i) Die gesamte Messanlage ist während der Messung frei schwingend an fünf Federn, kombiniert mit Sylomer-Platten, befestigt. (ii) Die eigentliche RTM-Einheit im Vakuum ist zusätzlich auf einem Stapel, der aus einer abwechselnden Anordnung von scheibenförmigen Massen und Vitonringen besteht, befestigt. So erreicht man eine Schwingungsdämpfung des Spitze-Proben-Systems von $1 \cdot 10^6$.

3.1.3 Apparatur III: PINUP, Technische Universität Wien

Die LEED I(E)-Messungen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, sind an der UHV-Apparatur PINUP an der TU Wien durchgeführt worden. Die Abkürzung steht für **P**rojekt **I**onen**n**eutralisation **u**nd **P**hotoelektronenspektroskopie.

Die Anlage besteht aus einer Kammer. Es wurden folgende Oberflächenuntersuchungsmethoden benutzt:

LEED-System: s. Apparatur II, Einschusswinkel: senkrecht zur Kristalloberfläche, Fehlausrichtung: $< 0{,}1°$. Die Bildaufnahme erfolgte mittels einer rechnergesteuerten CCD-Kamera.

ISS: Projektile: He^+- und Ne^+Ionen, variabler Streuwinkelbereich, Ionenquelle und Detektor: s. Apparatur II.

AES: s. Apparatur II.

Da der Kristall in der selben Kammer präpariert und untersucht wurde, ist mit den Messungen erst begonnen worden, als der Restgasdruck wieder im Bereich von 10^{-9} Pa war. Durch Beschuss mit Edelgasionen kann die Kristalloberfläche gereinigt werden. Mit Hilfe einer Elektronenstoßheizung ist man in der Lage, den Kristall von der Rückseite her zu heizen. Wie bei dem RTM wird auch die Temperatur über ein Thermoelement gemessen und es steht ebenfalls eine Lagerungsmöglichkeit zu Verfügung.

Um das Erdmagnetfeld abzuschirmen besteht die Anlage zu über 90% aus mu-Metall [98].

3.2 Experimentelle Methoden

3.2.1 ISS

ISS steht für **I**onen**s**treu**s**pektroskopie (engl.: **i**on **s**cattering **s**pectroscopy). Bei dieser Art von Spektroskopie werden monoenergetische Ionen mit bekannter Masse an der zu untersuchenden Oberfläche gestreut und unter einem festen Streuwinkel energieaufgelöst detektiert. Wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben, kann aus den Energieverlusten der gestreuten Ionen die Masse der Oberflächenatome berechnet werden. Der Streuwinkel hängt von der Stellung des Detektors ab. Das Ergebnis ist eine Intensitätsverteilung als Funktion von der Energie der nicht neutralisierten Ionen.

Soll eine chemische Analyse der Oberfläche durchgeführt werden, so ist der Einfallswinkel größer als der größte für diese Oberfläche auftretende kritische Winkel zu wählen, damit keine Verunreinigungen durch einen Abschattungseffekt (siehe Abschnitt 2.1.3) übersehen werden. Um eine möglichst hohe Ausbeute zu erhalten, wird der Einfallswinkel auf die Hälfte des Streuwinkels eingestellt.

Wegen der hohen Neutralisationswahrscheinlichkeit von den üblicherweise eingesetzten Edelgasionen, werden bei IS-Spektroskopie nur Ionen gemessen, die Stöße in den obersten zwei Atomlagen erfahren haben [24]. Die in tiefere Schichten eindringenden Ionen werden fast vollständig neutralisiert. Dies ist ein Vorteil für die chemische Oberflächenanalyse. Die hohe Neutralisationswahrscheinlichkeit bedingt aber auch einen Nachteil. Um in einem Spektrum eine ausreichende Intensität an gestreuten Ionen zu erhalten, muss mit hohen Ionendosen gearbeitet werden. Es kann dadurch zu Zerstäubungsschäden kommen, die die Messungen verfälschen können.

Neben der quantitativen Auswertung von IS-Spektren — ob Verunreinigungen auf der Probenoberfläche vorhanden sind oder nicht — wird auch noch das Intensitätsverhältnis von Gold zu Palladium ausgewertet. Vergleicht man für zwei unterschiedliche Präparationen diese Intensitätsverhältnisse, erhält man einen Ausdruck wie sich die Elementkonzentrationen verändert haben. Gleichung 2.14 beschreibt diesen Sachverhalt. Dabei wird die Intensität Y_i aus der Höhe des Maximums des entsprechenden Elementes i bestimmt [95]. Eventuell muss die so gewonnene Intensität von dem Einfluss der Analysatortransmission bereinigt werden. Ist der Energieanalysator in dem Modus konstanter Verhältnisse (engl.: **F**ixed **R**etard **R**ation, FRR) betrieben worden, kann die Energieauflösung des Analysators durch $\Delta E/E = c$ beschrieben werden. Da dieses Verhältnis konstant sein soll, muss mit zunehmender Energie die Kanalbreite ΔE zunehmen. Folglich sind die gemessenen Intensitäten nicht unter den gleichen Bedingungen aufgenommen worden. Um sie zu berichtigen, werden sie mit $1/\Delta E$ multipliziert. Die in dieser Arbeit vorgestellten IS-Spektren sind alle im FRR-Modus aufgenommen worden, da sich in diesem Modus die Energieauflösung bei hohen Energien verbessert.

3.2.2 NICISS

Die Abkürzung NICISS bedeutet **N**eutral **I**mpact **C**ollision **I**on **S**cattering **S**pectroscopy. Es ist eine Spezialisierung der IS-Spektroskopie. Dabei bedeutet *impact collision* eine Streuung mit einem Streuwinkel $\Theta = 180°$, oder genauer gesagt einem Stoßparameter nahe Null [19]. ISS wird hauptsächlich zur chemischen Analyse von Oberflächen verwendet, während die NICISS-Messung überwiegend zur Strukturuntersuchung von Oberflächen eingesetzt wird. Der Vorteil von NICISS liegt in der zusätzlichen Detektion von gestreuten neutralen Teilchen. Damit lassen sich drastisch geringere Ionendosen verwenden. Folglich wird das Ausmaß der Schäden, das durch Zerstäuben der Oberfläche während einer Messung am Kristall entsteht, stark reduziert. NICISS wird daher als nicht destruktive Methode bezeichnet [56].

Zur Vorbereitung des Experiments muss der Ionenstrahl erzeugt und auf die Probe fokussiert werden. Der ESA wurde als Lochblende für den einfallenden Ionenstrahl verwendet. Der Probenstrom wurde durch Variation von Parametern der Ionenquelle und der Strahlführung optimiert. Um die Probe bei nachfolgenden Messungen möglichst zentriert zu treffen, wurde sie bei einem Einfallswinkel von 0° so in den Strahl geführt, dass der Probenstrom auf die Hälfte des Wertes für große Winkel abfiel. Nach erfolgreicher Strahljustage konnte das Aufnehmen von Polar- oder Azimutspektren beginnen. Aus den Azimutspektren kann man die niedrig indizierten Richtungen erkennen. In diesen wurden dann Polarspektren aufgenommen um Informationen für die Atomabstände zu erhalten. Die jeweiligen Achsen wurden durch rechnergesteuerte Schrittmotoren verstellt.

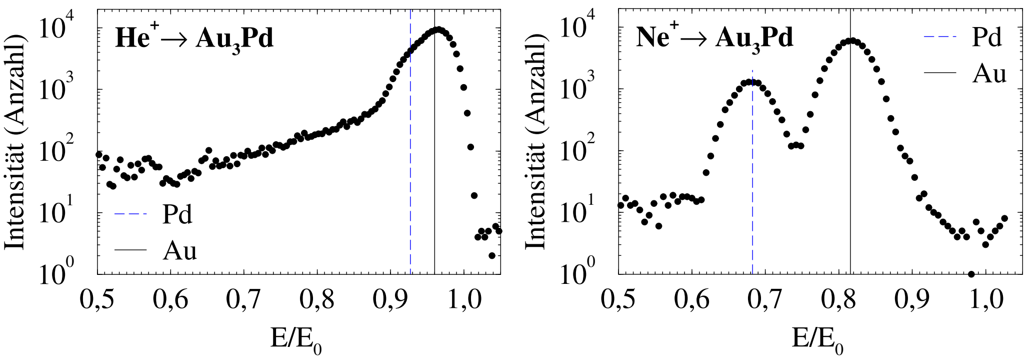
Das dazu verwendete Programm TOFISS wurde um einen Punkt erweitert. Bisher wurden bei den Polarwinkel- und Azimutmessungen die Flugzeitintervalle so gewählt, dass nur elastisch gestreute Projektile detektiert wurden. Nach einer kurzen Messzeit von z. B. 5 s wurde der entsprechende Winkel verändert. Man erhält ein Spektrum, in dem die Anzahl der Ereignisse im Detektor als Funktion des Winkels aufgetragen ist. Diese für einelementige Kristalle gültige Methode soll im Rahmen dieser Arbeit auf Legierungen angewandt werden und zusätzlich mit einer vermutlich genaueren Vorgehensweise kontrolliert werden. Hierzu ist die Abspeicherung des kompletten Flugzeitspektrums für einen Winkel nötig. Aus diesen Flugzeitspektren muss anschließend die Anzahl von Streuungen an den

Legierungspartnern in Abhängigkeit vom veränderten Winkel extrahiert werden (siehe Abschnitt 3.2.3).

Von den Polarspektren wird bei der Auswertung ein mit $1/\sin(\Psi)$ abfallender Untergrund abgezogen. Mit diesem Faktor nimmt die Anzahl der möglichen Stoßpartner eines Ions bei Erhöhung des Polarwinkels Ψ ab. Jedoch gilt dies erst dann, wenn der Ionenstrahl, der einen Durchmesser ≤ 1 mm hat, die Probe vollständig trifft. Bei einem Kristalldurchmesser von 5 mm ist das bei $\Psi = 11{,}5°$ der Fall. Für kleinere Einfallswinkel nimmt die Zahl der möglichen Stoßpartner mit $\sin(\Psi)$ zu. Da gleichzeitig die bei diesem Winkel auftretende Rückstreuung vom Kristallrand, dessen Größe nur geschätzt werden kann, abnimmt, wird bis zum Winkel $\Psi = 11{,}5°$ als Näherung ein konstanter Untergrund abgezogen. Außerdem können messtechnisch bestimmte Verkippungswinkel in den Spektren berücksichtigt werden. In Polarspektren führt dies zu Verschiebungen entlang der Abszisse.

Der Energieverlust hängt hauptsächlich von demjenigen Atom ab, an dem der größere Streuwinkel auftritt. Nach dem Zweier-Stoß-Modell (siehe Kapitel 2.1.1) und der vorliegenden Apparaturgeometrie ist der Streuwinkel am ersten Atom nahe 0° und der am zweiten Atom fast 165°. Folglich ist die Identifizierung des zweiten Stoßpartners möglich. Voraussetzung ist die Trennung der Peaks in den Spektren. Mit Ne^+-Ionen als Projektilsorte ist eine Trennung immer gut erreichbar, während mit He^+-Ionen eine Auflösung nicht immer möglich ist (vgl. Abbildungen 2.3 und 3.3). Sie kann nur in den selten auftretenden Fällen erreicht werden, wenn keiner der beiden Peaks dominant ist und gleichzeitig ein großer Streuwinkel verwendet wird. Dies gilt sowohl für Flugzeitmessungen als auch für ISS-Messungen.

Bei der Ergebnispräsentation werden die Spektren verkürzend nach ihrem zweiten Stoßpartner benannt. So ist ein Palladiumpolarspektrum ein Spektrum, bei dem die Anzahl der Teilchen (Intensität), die an einem Palladiumatom als zweitem Stoßpartner gestreut wurden, abhängig vom Einfallswinkel dargestellt werden.



(a) *He^+-Ionen, E_0 = 2080 eV* **(b)** *Ne^+-Ionen, E_0 = 1560 eV*

Abbildung 3.3: *IS-Spektren an der $Au_3Pd(113)$-Oberfläche mit $\Psi = 45°$ und $\Theta = 90°$. In den Teilunterschriften ist die jeweilige Art des Projektils und deren Primärenergie angegeben. Die senkrechten Linien markieren die theoretische Lage der Energieverluste für Pd (gestrichelt) und Au (durchgezogen). Mit Helium ist eine Trennung des Gold- und Palladiumsignals nicht möglich.*

Über die Identität des ersten Atoms gibt der kritische Winkel Auskunft. Er lässt sich bei ca. 90 % der Maximumintensität ablesen. Dies verdeutlicht Abbildung 3.4. Dieser Punkt zeichnet sich dadurch aus, dass die für verschiedene Temperaturen berechneten Spektren hier einen gemeinsamen Schnittpunkt aufweisen. Abbildung 3.5 zeigt,

(i) bei gleichbleibendem zweiten Stoßpartner ist der kritische Winkel bei Palladium als erstem Streupartner kleiner als bei Gold,

(ii) bei gleichbleibendem ersten Streupartner ist der kritische Winkel kleiner bei Gold als zweitem Streupartner als bei Palladium,

unter der Voraussetzung des gleichen Abstands der zwei Stoßpartner. Mit Hilfe des Schattenkegelmodells lässt sich dies erklären. Zu (i): das leichtere Element hat einen schmaleren Schattenkegel als das schwerere. Folglich muss der Schattenkegel von Gold steiler gestellt werden als der von Palladium, um ein zweites Atom in demselben Abstand zu treffen. Zu (ii): Goldatome haben einen größeren Durchmesser als die Palladiumatome. Deshalb muss der gleiche Schattenkegel des ersten Atoms bei dem größeren zweiten Atom weniger steil gestellt werden. Die Unterschiede im kritischen Winkel infolge von Punkt (ii) sind zu vernachlässigen, die unter (i) beschriebenen nicht. Damit können aus der Bestimmung des kritischen Winkels Informationen über den ersten Stoßpartner gewonnen werden.

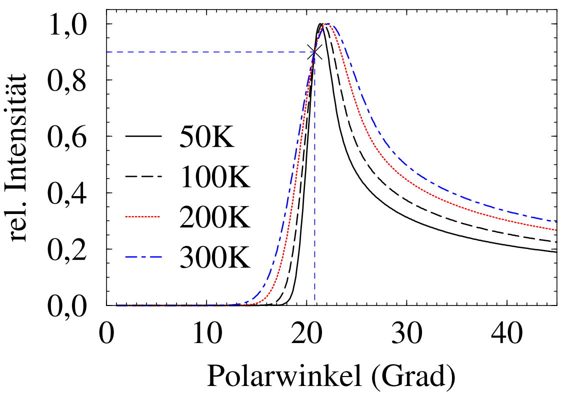


Abbildung 3.4: *Berechnete Polarspektren für $Au_3Pd(001)[100]$ bei verschiedenen Temperaturen. Ne^+-Projektile stoßen an Au-Au-Paar (ZBL-Potential). Die relative Intensität (0,9), bei der der kritische Winkel abgelesen wird, ist markiert.*

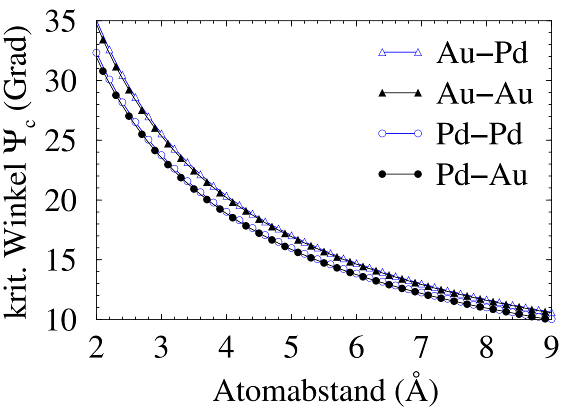


Abbildung 3.5: *Kritische Winkel für die elastische Streuung von Ne^+-Ionen an Au_3Pd in Abhängigkeit vom Abstand der Stoßpartner für die möglichen Kombinationen (E_0 = 2080 eV, ZBL-Potential).*

3.2.3 Vollständige Flugzeitmessung

Im vorherigen Abschnitt wurde schon angedeutet, dass die herkömmliche Art und Weise, Polarspektren für einelementige Einkristalle aufzunehmen, auf Legierungen angewendet werden soll. Diese Methode der Aufnahme wird im Folgenden mit elektronischer Integration (eI) bezeichnet. Bei einer zweielementigen Legierung gibt es bei entsprechenden Streubedingungen zwei Maxima in den Kanal- bzw. Flugzeitspektren (s. Abb.3.2(a)). Werden nun die einzelnen Peaks nacheinander mittels eines Fensters selektiert und die gewünschten Spektren aufgenommen, sind die Daten in einem Falle zusätzlich methodenbedingt fehlerbehaftet. Der Fehler besteht darin, dass sich ein Signal, hier ist es das Palladiumsignal, mit einem Untergrundsignal des anderen Streupartners, hier Gold, überlagert (s. Abb. 3.2(a)). Somit wird das Palladiumsignal überbewertet, wenn der Untergrund nicht subtrahiert wird. Dies ist um so stärker, je kleiner das Signal-Rausch-Verhältnis ist. Hierin liegt der Grund für die Entwicklung einer neuen Methode, die im Folgenden vollständiges Flugzeitspektrum (vF) genannt wird.

3.2.3.1 Vergleich der Aufnahmetechniken (eI, vF)

Die Gemeinsamkeiten und Unterschiede der beiden Methoden lassen sich am besten anhand der Abbildung 3.6 beschreiben. Das Streuexperiment ist natürlich für beide Methoden gleich, mithin gelten für beide auch die experimentellen Hinweise aus Abschnitt 3.1.1. Ist nun bei der eI-Methode eine Auswahl des zu untersuchenden Legierungsbestandteils im Kanalspektrum bzw. Flugzeitspektrum notwendig, wird bei der vF-Methode das vollständige Spektrum aufgenommen und weiterverarbeitet. Die Messung für einen bestimmten Einfallswinkel dauert 5 s bis 10 s bei der eI-Methode. Die Zeitdauer ist abhängig von der Zählrate, wird aber nach einmaliger Festlegung dann für alle Einfallswinkel konstant gehalten. Als Ergebnis erhält man direkt das gewünschte Polarspektrum, d. h. es werden alle Ereignisse, die in den ausgewählten Kanälen eintreffen, gezählt und dem jeweiligen Einfallswinkel zugeordnet. Für ein weiteres Polarspektrum, das die Streuungen an dem anderen Legierungspartner wiedergibt, muss diese Prozedur, angefangen mit der Auswahl eines neuen Fensters, wiederholt werden.

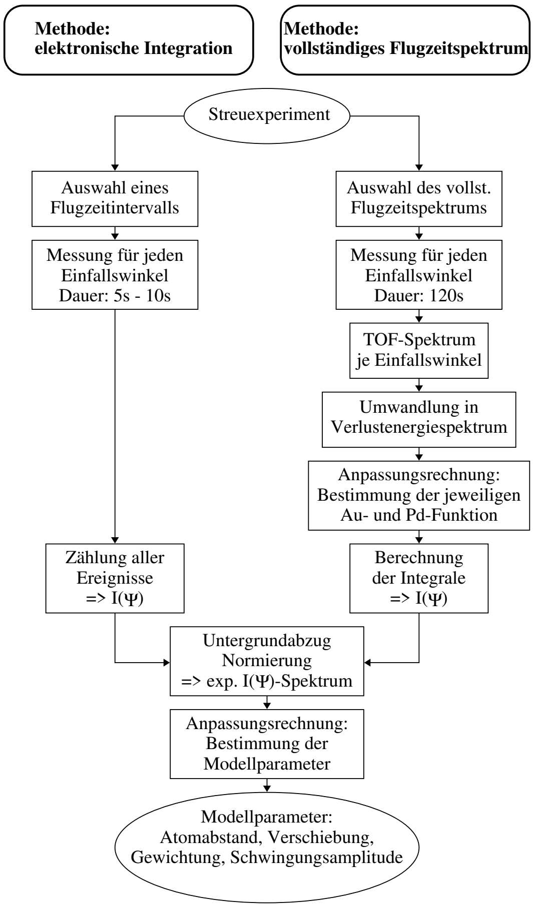


Abbildung 3.6: *Flussdiagramm zur NICISS-Messung und -Auswertung.*

Bei der vF-Methode ist dies nicht nötig, da die Daten für beide Streupartner im vollständigen Kanalspektrum bzw. Flugzeitspektrum aufgezeichnet sind. Da hier die Ereignisse je Kanal gemessen und nicht für mehrere Kanäle kumuliert werden, dauert der Messvorgang pro Einfallswinkel länger als bei der eI-Methode. Um einen möglichst kleinen relativen Fehler zu bekommen, sollte lange gemessen werden (s. Gl. 2.32). Eine obere Grenze ergibt sich aus der gesamten Messzeit. Mit 120 s pro Einfallswinkel ergibt sich eine Gesamtmesszeit von drei Stunden bei 90 Datenpunkten. Eine so lange Messzeit ist nur deshalb vertretbar, weil sich die Au_3Pd-Oberflächen chemisch inert gezeigt haben.

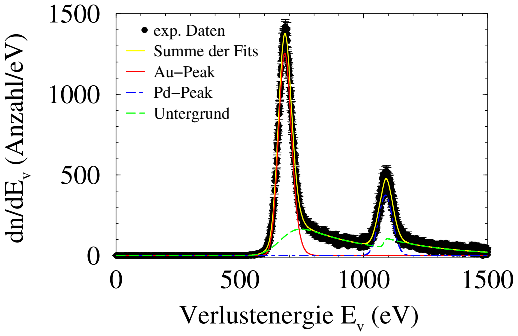
Die Umwandlung von Kanalspektren bzw. Flugzeitspektren in Verlustenergiespektren ist in Abschnitt 3.1.1.2 beschrieben worden. Damit liegt für jeden Einfallswinkel ein Verlustenergiespektrum vor, aus dem die Anteile von quasielastischen Stößen an den Legierungspartnern extrahiert werden müssen. Darauf wird im nächsten Abschnitt genauer eingegangen. Hat man jedoch die Anzahl der Streuereignisse an Gold und Palladium aus den Verlustenergiespektren für jeden einzelnen Einfallswinkel ermittelt, ergeben sich daraus die Polarspektren für Gold und Palladium der vF-Methode.

Wie auch die Abbildung 3.6 zeigt, unterscheidet sich die weitere Verarbeitung der Polarspektren nicht mehr nach der Art der Aufnahmemethode. Anmerkungen zum Untergrundabzug und weitere experimentelle Hinweise zu Polarspektren sind schon in 3.2.2 gegeben worden. Der theoretische Hintergrund zum Verständnis der Polarspektren ist innerhalb des Abschnitts 2.1.3 dargelegt worden und der zum Optimierungsverfahren bzw. zur Anpassungsrechnung in Abschnitt 2.5.

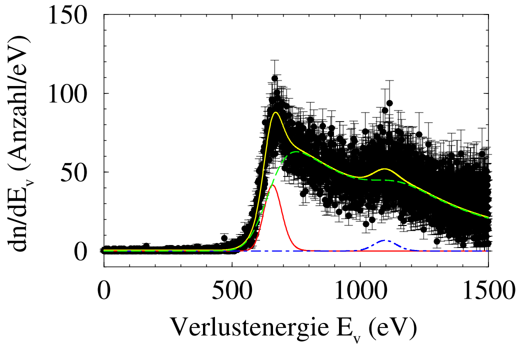
Die Umsetzung in Computerprogramme, mittels derer dann die Daten ausgewertet werden konnten, erfolgte in mehreren Schritten. Als Basis dienten Programme, die für die Anpassungsrechnung von Polarspektren an einelementigen Kristallen entwickelt wurden. Die Methode der kleinsten Quadrate wurde dabei zur Parameteroptimierung benutzt. In zwei Punkten wurden die Programme umgeschrieben. Als erstes wurde aufgrund von Messungen an einer Legierung ein Gewichtungsfaktor g eingeführt, der die beiden möglichen Streuungen zueinander gewichtet, z. B. ist bei einem Palladiumpolarspektrum zwischen den Streukombinationen Pd-Pd und Au-Pd zu unterscheiden. Programmtechnisch werden dazu die möglichen einzelnen Polarspektren berechnet und anschließend gewichtet addiert. Damit ist zu den bisherigen Parametern, die Schwingungsamplitude und die Verschiebung des experimentellen Spektrums, ein weiterer Parameter automatisch angepasst, d. h. durch das Optimierungsverfahren bestimmt worden. Die Algorithmen zur Erzeugung eines simulierten Polarspektrums sind die aus der Basisversion. Da sie ausführlich in [37, 53] beschrieben sind, unterbleibt hier eine Wiederholung. Zweitens wurde das Optimierungsverfahren auf Chi-Quadrat umgestellt. Erstmals eingesetzt wurde dieses Verfahren bei der Datenauswertung zur $Au_3Pd(100)$-Oberfläche, d. h. die $Au_3Pd(113)$-Oberfläche ist noch mit der Methode der kleinsten Quadrate angepasst worden. Ein vierter Anpassungsparameter, den es auch schon in der Basisversion gab, ist der Atomabstand zwischen den Streupartnern. Er lässt sich nicht kontinuierlich fitten, sondern kann nur diskret verändert werden. Aus ihm kann auf den Gitterabstand a_0 in der Oberfläche geschlossen werden.

3.2.3.2 Anpassung eines Verlustenergiespektrums

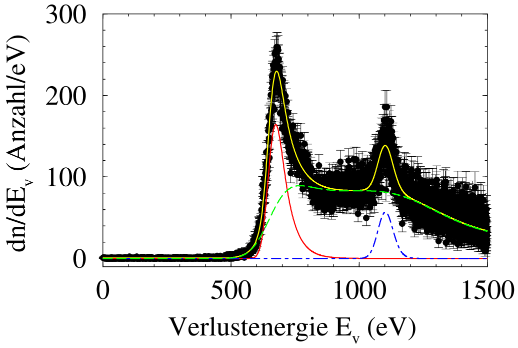
In diesem Abschnitt soll dargestellt werden, wie aus einem Verlustenergiespektrum die Anzahl von Streuungen an Gold und Palladium als zweitem Streupartner gewonnen werden. An den als Beispiele in Abbildung 3.7 dargestellten Spektren ist zu erkennen, dass neben den beiden Nutzanteilen auch für den Untergrund eine passende Funktion gefunden werden muss. Die Funktionen für die einfach gestreuten Ne^+-Ionen an Gold und Palladium werden getrennt von der Funktion für den Untergrund behandelt.



(a) $\Psi = 28°$



(b) $\Psi = 18°$



(c) $\Psi = 62°$

Abbildung 3.7: *Fitergebnisse bei Verlustenergiespektren für unterschiedliche Einfallswinkel* Ψ *(*$E_0 = 2080\,eV$*).*

Gold- und Palladiumsignal Die Streuprozesse an Gold und Palladium unterscheiden sich im physikalischen Prinzip nicht voneinander. Folglich ist also nur eine Funktion zu finden, die die Energieverluste infolge der Streuung beschreibt. Mit einer solchen Funktion kann dann die Anzahl an Streuereignissen mittels Integration berechnet werden. Es sind also die Parameter der Funktion weniger wichtig als das zu berechnende Integral.

Zuerst wurden Gauß-Funktionen für die Peaks angenommen, doch zeigte sich, dass die Peaks zu unsymmetrisch sind und sich deswegen die Gauß-Funktion im unteren Bereich des Peaks schlecht an die experimentellen Daten anpasste. Dieses Problem ließ sich aus physikalischer Sicht lösen. Aus den Grundlagen ist bekannt, dass die Verluste durch elastische Streuung und inelastische Wechselwirkungen verursacht werden. Die elastischen Verluste für das Zweier-Stoß-Modell lassen sich mit Hilfe von Gleichung 2.1 berechnen. Für die Berechnung der inelastischen Verluste wurde ein Modell, das von A. Närmann entwickelt wurde [44], verwendet. Danach ergeben sich für die Energieverluste eines Peaks:

$$\frac{dn}{dQ} = I_0\, e^{-\frac{Q-Q_0}{Q_\lambda}} \underbrace{\left(1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-t^2} dt\right)}_{\mathrm{erf}(y)} \quad \text{mit} \quad y = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{Q-Q_0}{\Omega} - \frac{\Omega}{Q_\lambda}\right) \tag{3.6}$$

dn/dQ	differenzielle Anzahl von Streuereignissen pro Verlustenergie
Q	Verlustenergie
I_0	Intensität
Q_0	Parameter für den elastischen Energieverlust
Ω	*straggling*-Parameter (s. Gl. 2.16)
Q_λ	Parameter für den inelastischen Energieverlust.

Mit dieser asymmetrischen Funktion lassen sich sowohl der Gold als auch der Palladiumpeak angemessen anpassen. Wie bereits erwähnt, sind die Parameter in diesem Zusammenhang uninteressant und werden deshalb auch nicht weiter ausgewertet, sondern das primäre Ziel ist die Bestimmung der Streuereignisse. Das Integral von Formel 3.6 berechnet sich zu:

$$n = I_0 Q_\lambda \left\{ e^{\frac{Q_0}{Q_\lambda}} \,\mathrm{erfc}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{Q_0}{\Omega} + \frac{\Omega}{Q_\lambda}\right)\right) + e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\Omega}{Q_\lambda}\right)^2} \mathrm{erfc}\left(-\frac{Q_0}{\sqrt{2}\Omega}\right)\right\} \tag{3.7}$$
$$\text{mit} \quad \mathrm{erfc}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2}\, dt.$$

Im Allgemeinen sind die Modellparameter immer mehr oder weniger stark miteinander korreliert, d. h. sie beeinflussen die berechneten Kurven in ähnlicher Weise. Damit lassen sich die Parameter nicht unabhängig voneinander bestimmen. Bedingt durch die Verwendung des nichtlinearen Optimierungsverfahrens nach Marquardt [2] werden die Korrelationen zwischen den Modellparametern explizit ausgenutzt, um aus einem gegebenen Satz von Startwerten iterativ die optimale Kombination zu bestimmen. Dabei werden aus den Standardabweichungen der Eingangsdaten auch die Unsicherheiten der Parameter bestimmt [40]. Mit diesen Unsicherheiten ließen sich dann über eine Fehlerfortpflanzungsrechnung die Standardabweichungen der Streuereignisse n berechnen.

Auf diese Weise erhält man jedoch inakzeptable Werte für die Standardabweichung von n, z. T. sind sie doppelt so groß wie n. Ursache ist die Korrelation zwischen den Modellparametern. Sie führen zu solch übertrieben pessimistischen Fehlerabschätzungen. Berücksichtigt man dagegen, dass die Parameter nur das Mittel zum Zweck sind, nämlich die Berechnung der Anzahl von Streuereignissen n für Gold und Palladium zu ermöglichen, kann folgende Betrachtungsweise zu geringeren und damit zu akzeptierbaren Standardabweichungen führen.

Bei der eI-Methode werden die Streuereignisse der ausgewählten Kanäle zu n_{eI} addiert. Der statistische Fehler für ein Zählergebnis n_{eI} wird nach Gleichung 2.31 zu $\delta n_{eI} = \sqrt{n_{eI}}$ bestimmt. Entsprechend dieser Vorgehensweise kann auch die statistische Unsicherheit von n bei der vF-Methode abgeschätzt werden. Also wird δn nicht über die Fehlerfortpflanzung, sondern mittels $\delta n = \sqrt{n}$ berechnet.

Untergrund Nachdem im letzten Abschnitt die Funktionen für die Signalpeaks bestimmt wurden, werden nun die Überlegungen zum Untergrund beschrieben. Der Untergrund besteht aus mehrfach gestreuten Projektilen. Mit jedem weiteren elastischen Stoß innerhalb des Kristalls wird die Verlustenergie des Projektils größer und es kommt zu langsam abfallenden Flanken auf den hochenergetischen Seiten eines Hauptpeaks (s. Abb. 3.7). Bei der Au_3Pd-Legierung tritt dieses Phänomen zweimal auf, nämlich jeweils einmal für Gold und Palladium. Dementsprechend gibt es prinzipiell zwei Untergrundfunktionen die sich überlagern. Bei einer Streugeometrie mit einem kleinen Einfallswinkel ($\Psi \sim 5°$) und einem kleinen Streuwinkel ($\Theta \sim 10°$) gäbe es diesen Untergrund nicht.

Der Untergrund beeinträchtigt nur die Ermittlung der Streuereignisse an Gold und Palladium, mithin sollen aus ihm auch keine weiteren Informationen gewonnen werden. Es ist nur wichtig, dass er in geeigneter Weise entfernt wird. Somit werden folgende im Wesentlichen mathematischen Anforderungen an die entsprechende Untergrundfunktion gestellt (s. Abb. 3.7): (i) Ausgehend vom Nullpunkt bis zum ersten Maximum muss sie den Funktionswert Null haben, (ii) innerhalb des ersten Maximums darf sie nicht in den Hauptpeak hineinragen, (iii) ihr Maximum befindet sich dort, wo die abfallende Flanke des ersten Hauptpeaks in den Untergrund übergeht, (iv) sie gleicht den Untergrund zwischen den Peaks aus, (v) innerhalb des zweiten Maximums darf sie nicht in den zweiten Peak hineinragen, (vi) ein weiteres lokales Maximum befindet sich dort, wo die abfallende Flanke des zweiten Hauptpeaks in den Untergrund übergeht, (vii) sie gleicht den Untergrund bis zum Ende des Datenbereiches aus, (viii) sie muss in allen Punkten stetig differenzierbar sein.

Punkte (ii) und (iii) bedeuten für die Funktion, dass sie eine große Steigung in diesem Bereich haben muss, die jedoch nach Punkt (iii) in eine kleine negative Steigung übergeht. Punkte (v) und (vi) sind die von dem ersten Peak auf den zweiten Peak übertragenden Forderungen (ii) und (iii). Die Untergrundfunktion darf nicht in die Hauptpeaks hineinragen, weil sie dort Ereignisse, die keiner Mehrfachstreuung unterlegen sind, den Hauptpeaks vorenthält.

Die Punkte (i), (iv) und (vii) sollen eine möglichst gute Gesamtanpassung gewährleisten.

Punkt (viii) wird durch das Optimierungsverfahren gefordert, denn während des Verfahrens werden die Ableitungen der Funktion nach ihren Parametern benötigt.

Es wurde eine Vielzahl von Funktionen ausprobiert. Die meisten konnten zwar Teilaspekte lösen oder waren für einen bestimmten Einfallswinkelbereich passend, jedoch nur einer einzigen Funktion gelang es, sämtliche Anforderungen zu erfüllen und das sogar für alle Einfallswinkel. Abhängig vom Einfallswinkel ändern sich natürlich auch die Proportionen in den Verlustenergiespektren. Dieses nicht zu unterschätzende Problem ist ansatzweise in Abbildung 3.7 zu erkennen.

Die endgültige Untergrundfunktion ist also die Summe aus zwei Funktionen nach Gleichung 3.6. Dabei wurden noch besondere Abhängigkeiten zwischen den einzelnen Modellparametern eingeführt, um tatsächlich die acht Anforderungen erfüllen zu können. Für eine Funktion nach Gleichung 3.6 sind vier Modellparameter notwendig, rechnerisch ergäben sich damit 16 Modellparameter (vier Gleichungen je vier Modellparameter). Durch die eingeführten Abhängigkeiten konnten zwei Parameter entfallen. Von den

Untergrundfunktionen wurden die Modellparameter Q_0 durch die von den entsprechenden Hauptpeaks ersetzt. Dadurch ließen sich die Punkte (ii) und (v) erfüllen. Ein weiterer Parameter wurde dadurch eingespart, dass die Gesamtzahl aller Ereignisse ausgewertet wurde. Denn die Anzahl der Ereignisse im experimentellen Spektrum muss der Summe aller vier theoretischen Anteile gleichen. Tabelle 3.2 gibt einen Überblick über die verbleibenden Parameter.

Tabelle 3.2: *Überblick über die Modellparameter bei der Anpassung von Verlustenergiespektren (S: Signal, U: Untergrund, Au: Gold, Pd: Palladium, I_0: Intensität, Q_0: elastische Verluste, Ω: straggling-Parameter, Q_λ: inelastische Verluste).*

Funktion	I_0	Q_0	Ω	Q_λ
S-Au		$\surd$	$\surd$	$\surd$
U-Au	$\surd$		$\surd$	$\surd$
S-Pd	$\surd$	$\surd$	$\surd$	$\surd$
U-Pd	$\surd$		$\surd$	$\surd$

3.2.4 Rastertunnelmikroskop

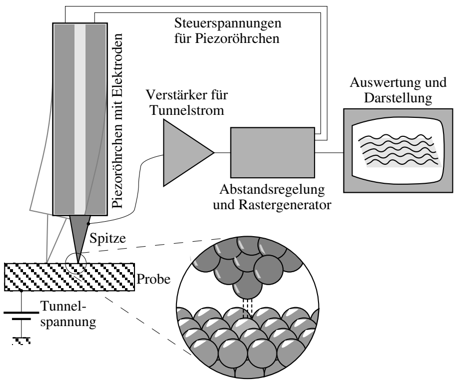


Abbildung 3.8: *Schematische Darstellung des RTM-Messprinzips (aus [91]).*

Das Herzstück des μ-RTM der Firma Omicron besteht aus einem Piezoröhrchen-Scanner, mit dem die Spitze lateral über die Probe bewegt wird. Dazu wird dieses durch Anlegen von verschiedenen Spannungen an das Röhrchen, das meistens aus $PbZrO_3$ und $PbTiO_3$ besteht, dreidimensional ausgelenkt (s. Abb. 3.8). Ein RTM-Bild wird aufgenommen, in dem die Spitze mit den x/y-Auslenkungen des Röhrchens über die Oberfläche gerastert wird. Mögliche Rastermodi sowie die Bildverarbeitung sind in Abschnitt 3.2.4.1 bzw. 3.2.4.2 beschrieben.

Die zunehmende Auflösung der experimentellen Technik in der Rastertunnelmikroskopie ermöglicht neben atomar aufgelösten Bildern auch folgende Phänomene zu beobachten:

„Chemische Auflösung“: Unter bestimmten Umständen konnte auf niedrig indizierten Oberflächen von Legierungseinkristallen zwischen den Atomsorten unterschieden werden [67, 85].

Elektronendichtewellen: An Stufenkanten und Punktdefekten gestreute Oberflächenzustände konnten auf Cu(111) bei niedrigen Temperaturen detektiert werden [63]. Auf der Al(111)-Oberfläche wurden in Bereichen, in denen sich unterhalb der Oberfläche Gasblasen aus Argon angesammelt hatten (wurde zur Probenpräparation verwendet), auch ähnliche stehende Elektronenwellen bei Raumtemperatur beobachtet [82].

3.2.4.1 Rastermodi

Bei der Aufnahme der Daten wird zwischen dem Modus konstanter Höhe (engl.: **C**onstant **H**eight **M**ode, CHM) und dem Modus konstanten Stroms (engl.: **C**onstant **C**urrent **M**ode, CCM) unterschieden.

Im CCM wird bei fester Tunnelspannung die Stellspannung für den z-Piezo so geregelt, dass der Tunnelstrom zwischen den Elektroden konstant bleibt. Unter gewissen Voraussetzungen, z. B. konstante Austrittsarbeit über den gesamten Scanbereich, können die Messwerte als Topographie der Probenoberfläche interpretiert werden. Die in dieser Arbeit dargestellten Bilder sind alle in diesem Modus aufgenommen worden.

Beim CHM wird die Höhe der Spitze nicht nachgeregelt und der Tunnelstrom als Funktion des Ortes aufgezeichnet. Wegen der exponentiellen Abhängigkeit des Tunnelstromes vom Abstand zwischen Probe und Spitze (s. Gl. 2.23) erhält man ein sehr kontrastreiches Bild von der Oberfläche, andererseits ist es schwierig aus den Daten Höheninformationen zu gewinnen, da die exakte Abhängigkeit nicht bekannt ist [69]. Mit dieser Methode ist ein schnelleres Scannen als im CCM aufgrund der fehlenden Regelung möglich. Tatsächlich ist die Regelung nicht ganz ausgeschaltet, sondern nur träge eingestellt worden, sodass sie auf spontane Höhenänderungen nicht reagiert. Aus diesem Grund ist diese Abbildungsmethode für die Oberflächen geeignet, deren Höhenvariation kleiner als der Tunnelabstand ist. Andernfalls kann es zu einem Kontakt zwischen Probe und Spitze kommen, bei dem die Spitze in den meisten Fällen zerstört wird.

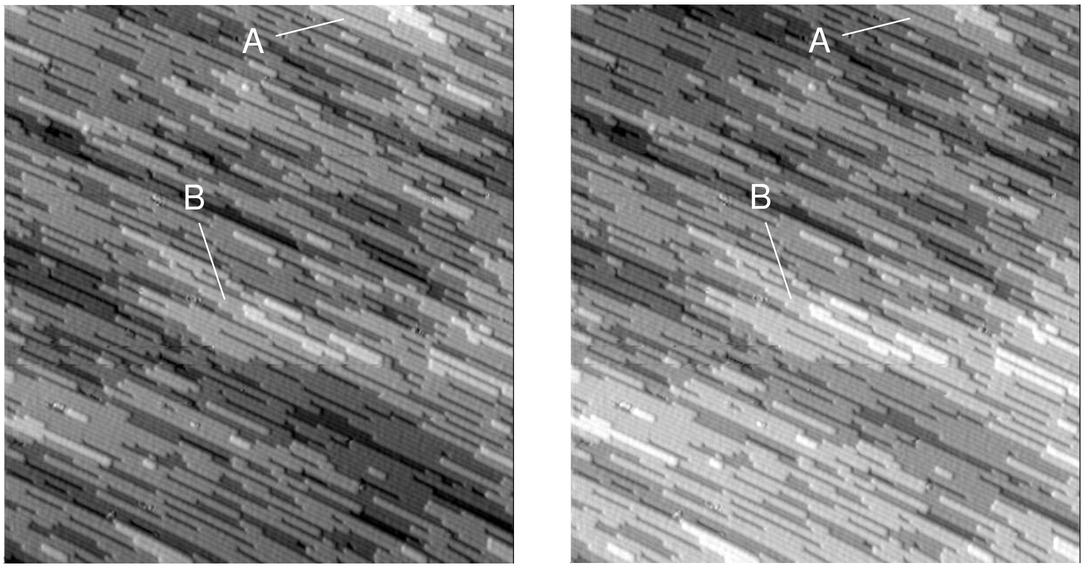
3.2.4.2 Bildverarbeitung

Bei den RTM-Daten handelt es sich um ein zweidimensionales Feld von Messdaten. Im Modus mit konstantem Strom (s. Abschnitt 3.2.4.1) entsprechen diesen Daten den Längenänderungen des Piezos in z-Richtung. Es handelt sich somit um Höheninformationen, die als Grauwertbilder dargestellt werden können. Dabei entspricht dann z. B. ein heller Grauwert einem zusammengezogenen z-Piezo und ein dunklerer einem ausgestreckten z-Piezo. Also sind Erhebungen hell und Vertiefungen dunkel dargestellt (s. Abb. 3.9(c)).

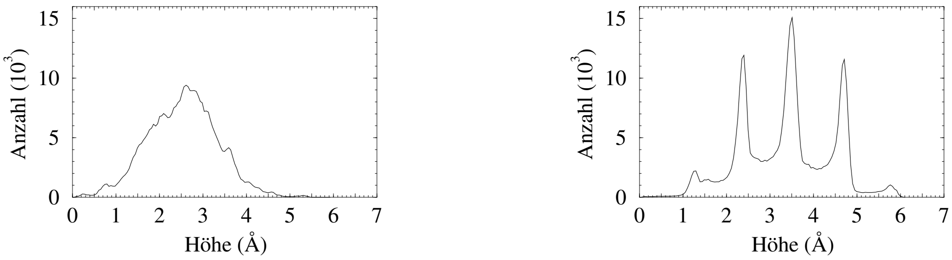
In der Graustufendarstellung werden sowohl Winkel als auch Abstände unverzerrt wiedergegeben, wenn die Daten unverzerrt aufgenommen wurden. Um Höheninformationen aus solchen Bilder zu gewinnen, werden Schnitte entlang einer Strecke in einem RTM-Bild als separate Abbildungen dargestellt (s. Abb. 4.12(b)).

Zur Verarbeitung der Bilddaten stehen verschiedene Funktionen zur Verfügung [74]: Subtraktion einer Ebene, Graustufenanpassung, Berechnung des Höhenhistogramms, Differenzieren, Berechnung von Schnitten.

Da eine Verkippung der Probenoberfläche gegenüber der x/y-Ebene des Scanners nicht unvermeidbar ist, muss von den Rohdaten eine geeignete Ebene subtrahiert werden. Sonst kann es zu fehlerhafter Interpretation der RTM-Bilder kommen. Anhand von Abbildung 3.9 wird dies deutlich. In Bild 3.9(a) sind die unbehandelten Daten dargestellt. Bei einem Vergleich der Höhenwerte (Graustufen) könnte man darauf schließen, dass die Terrassen A und B zu ein und derselben Lage gehören, da sie ungefähr den gleichen Grauwert



(a) *RTM-Bild, unbehandelt* **(c)** *RTM-Bild, mit Ebenenabzug*



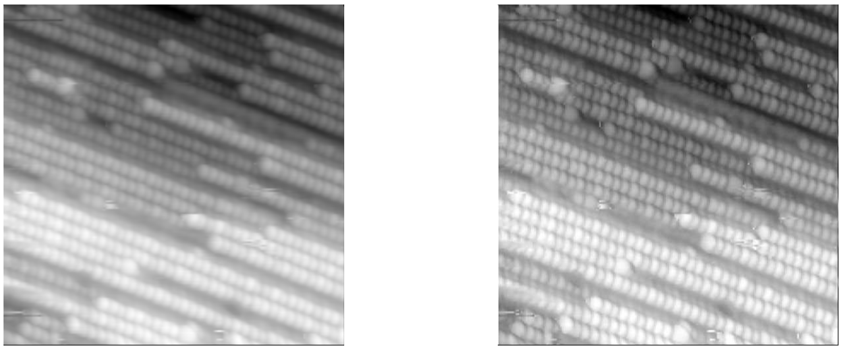
(b) *Höhenhistogramm, (a)* **(d)** *Höhenhistogramm, (c)*

Abbildung 3.9: *Beispiel für RTM-Daten-Bearbeitung: Ebenenabzug.*

besitzen. Zählt man aber die hinab- und die heraufgestiegenen Terrassen auf dem Weg von A nach B, so erkennt man, dass A eine Lage tiefer liegt als B. Dies ist im geeignet korrigierten RTM-Bild (3.9(c)) schneller festzustellen.

Ein Indiz für eine *gute* Korrektur geben die Höhenhistogramme der RTM-Daten (vgl. Bilder 3.9(b) und 3.9(d)). Da jedem Grauwert eines RTM-Bildes eine Höhe entspricht, sollten gleiche Atomlagen gleiche Höhen und damit gleiche Grauwerte besitzen. Natürlich haben die einzelnen Atomlagen eine Korrugation, sodass eben nicht eine einzige Farbe bzw. Höhe die Atomlage wiedergibt, sondern eher eine Höhen- oder Grauwertverteilung, wie in Bild 3.9(d) zu sehen ist. Hier entsprechen den einzelnen Maxima jeweils eine Atomlage. Die Fläche der Peaks gibt Aufschluss über den sichtbaren Anteil dieser Lage in dem jeweiligen RTM-Bild.

Um aus dem verfügbaren, doch technisch begrenzten Grauwertbereich ein möglichst kontrastreiches Bild zu erzeugen, sollten ggfs. die Graustufen den informationsbehafteten Höhen neu zugeordnet. Eine solche Graustufenanpassung ist bei Bild 3.9(a) unterblieben, wie man anhand des Histogramms, Bild 3.9(b), ersehen kann.



(a) *undifferenziert* **(b)** *differenziert*

Abbildung 3.10: *Beispiel für RTM-Daten-Bearbeitung: hier Differenzierung.*

Wenn die Maßnahme nicht ausreicht, um den Kontrast wie gewünscht zu erhöhen, kann das RTM-Bild auch differenziert werden. Dabei wird zu den Rohdaten ein differenzierter Anteil gewichtet addiert. Die Gewichtung ist veränderbar. Der Unterschied zwischen unbehandelten und behandelten Daten ist in Abbildung 3.10 zu sehen. Die atomare Auflösung ist bei den leicht differenzierten Daten in Bild 3.10(b) deutlich besser zu erkennen als in Bild 3.10(a). So können jetzt auch kleinere Details, wie z. B. die Sichtbarkeit der atomar aufgelösten, vierten Atomlage am oberen Rand von Bild 3.10(b), ausgewertet werden.

Die in dieser Arbeit im Folgenden gezeigten Bilder sind, soweit nicht anders vermerkt, graustufenangepasste Grauwertdarstellungen der Rohdaten in der Aufsicht, bei denen eine Ebene abgezogen wurde, sodass immer die optische Oberfläche zu sehen ist. Häufig sind sie leicht differenziert dargestellt.

3.2.5 Beugung langsamer Elektronen

3.2.5.1 LEED-Aufnahmen

In dieser Arbeit werden die Beugungsbilder stets invertiert dargestellt, weil dies für den Druckvorgang günstiger ist. Bei der Darstellung auf Papier geht wie bei den RTM-Bildern oft Information verloren, da nicht alle Graustufen dargestellt werden können [74]. Im Gegensatz zu den RTM-Aufnahmen stellt dies hier jedoch kein schwerwiegendes Problem dar. Für die Berechnungen von Längen aus dem Beugungsbild nach Gleichung 2.27 ist die Kenntnis des Vergrößerungsfaktors der Kamera erforderlich. Dies kann entweder durch die Kalibrierung an einer bekannten Struktur oder durch das Ausmessen des noch sichtbaren Randes des LEED-Schirmes auf dem aufgenommenen Bild erfolgen. Die letztere Methode besitzt eine Genauigkeit von etwa 10 % der berechneten Länge.

3.2.5.2 I(E)-LEED-Analysen

Nachfolgend wird das Aufnahmeverfahren von I(E)-LEED-Messung vorgestellt. Danach wird die Methode, mit der die berechneten I(E)-Spektren erzeugt werden, skizziert. Anmerkungen zur Maßzahl, die die Güte der Anpassung zwischen berechneten und experimentellen I(E)-Spektren beschreibt, folgen anschließend.

Messung Die Messung erfolgte nach dem Auskühlen der Probe bei Raumtemperatur. Der typische Restgasdruck in der Vakuumkammer betrug etwa $2 \cdot 10^{-9}$ Pa.

Der Einkristall wird normal zu seiner Oberfläche mit kohärenten Elektronen beschossen (s. Abb. 3.11). Ihre Energie wurde in 1 eV-Schritten in einem Bereich von (40-500) eV verändert. Dabei sind von den rückgestreuten Elektronen die nicht elastisch gestreuten durch einen Energiefilter (Gitter mit Gegenspannung) vor dem Leuchtschirm ausgesondert worden [27]. Das 1. Gitter ist wie die Elektronenkanone und die Probe geerdet, sodass die gestreuten Elektronen in dem feldfreien Raum zwischen Probe und 1. Gitter nicht elektrostatisch abgelenkt werden können [27]. Das resultierende Schirmbild entspricht der Intensitätsverteilung der elastisch rückgestreuten Elektronen für die Energie E. Für jede Energie wird das Streubild mittels CCD-Kamera aufgenommen und durch eine Messelektronik digitalisiert.

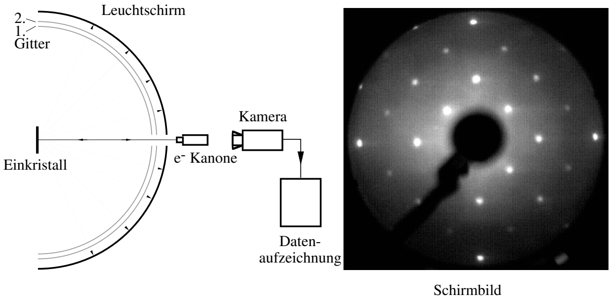


Abbildung 3.11: *LEED-Messschema (aus [88])*

Aus den digitalisierten Bildern wurden die experimentellen I(E)-Spektren der LEED-Reflexe erzeugt. Dazu wurde eine Bildverarbeitungssoftware verwendet. Um die Reflexe werden zwei konzentrische Kreise so gelegt, dass im inneren hauptsächlich die Intensität des Reflexes zu finden ist und dass der umgebende Ring die Intensität des Untergrundes wiedergibt. Nach Integration der Intensitäten in diesen Bereichen wird von der Reflexintensität die Untergrundintensität abgezogen. Die bereinigte Intensität wurde auf den Emissionsstrom der Elektronenkanone normiert.

Aufgrund der Oberflächensymmetrie, die sich auch im Bildmuster des Streubildes widerspiegelt, können die I(E)-Spektren von äquivalenten LEED-Reflexen gemittelt werden. Mit Hilfe der Symmetrie ist es auch möglich, den senkrechten Einschusswinkel zu kontrollieren. Denn die äquivalenten Reflexe sollten eine gleiche Helligkeit aufweisen.

Tensor LEED In Abschnitt 2.3.2 wurde schon beschrieben, dass die Parameterbestimmung indirekt mittels Vergleich von berechneten mit experimentellen I(E)-Spektren erfolgt. Das bedeutet, dass für jede mögliche Struktur eine komplette LEED-Rechnung und somit ein hoher Rechenzeitaufwand erforderlich ist [45]. Um nicht die vollständige Streurechnung bei jeder Strukturvariation durchführen zu müssen, werden kleine Strukturänderungen als Störungen einer Referenzstruktur aufgefasst. Das ist die Kurzfassung von Tensor LEED; ein Störungsansatz 1. Ordnung, der mit einer vollständigen LEED-Rechnung für eine Referenzstruktur beginnt [45].

Die chemische Identität der Atome, aus denen sich die gesuchte Oberflächenstruktur zusammensetzt, muss bekannt sein, sodass ihre Elektronenstreueigenschaften festgelegt werden können. Diese Streueigenschaften sind durch Phasenverschiebungen bestimmt, die in die LEED-Rechnungen eingehen und für jedes Element als Funktion der Energie berechnet werden. Mit diesen Phasenverschiebungen werden dann üblicherweise zuerst für eine isolierte Schicht alle Wellen ausgerechnet, die die Schicht nach oben und unten verlassen (Mehrfachstreuungen nur innerhalb dieser Schicht) und dann werden für jede Schicht als einfallende Welle die Primärwelle und die von allen anderen Schichten kommenden Streuwellen genommen [70]. Damit ist es möglich, den Rechenaufwand zu reduzieren, denn innerhalb einer Lage ändert sich die Struktur im Vergleich zum Volumen praktisch nicht, nur in den ganz obersten Atomlagen kann es zu Rekonstruktionen kommen. So werden bestenfalls die Streuungen einer Lage nur ein einziges Mal berechnet.

Bei einer chemisch ordnenden Legierung besetzen die Elemente bestimmte Positionen in der Einheitszelle des Kristallgitters. Dies ist bei chemisch ungeordneten Legierungen nicht der Fall. Zwar sitzen die Elemente auf Kristallgitterplätzen, aber diese sind mit den Legierungselementen statistisch besetzt. Die Berücksichtigung der chemischen Unordnung in der Streurechnung erfolgt durch die ATA (engl.: **A**verage **T**-matrix **A**pproximation) [28], in welcher innerhalb jeder einzelnen Atomlage der Oberfläche die Einzelstreuer durch einen mittleren Streuer ersetzt werden. Der mittlere Streuer einer binären Legierung ergibt sich aus der Summe der Einzelstreuer, gewichtet mit den Konzentrationen der Elemente [51].

Für die Auswertung wurde das Programmpaket von Barbieri/Van Hove [75] benutzt, dessen grundsätzliche Lösungsstrategie im Folgenden geschildert wird:

(a) Für jedes Oberflächenmodell vernünftige Startkoordinaten für jedes Oberflächenatom vorschlagen (Bilden eines Referenzmodells).

(b) Für jede Referenzstruktur eine komplette LEED-Rechnung durchführen, um die Intensitäten der LEED-Reflexe und die Tensoren bezüglich der möglichen Atomverrückungen von den Referenzpositionen zu berechnen.

(c) Starten eines Anpassungsprogramms, das die Ergebnisse von (b) benutzt: variiert Atompositionen, berechnet ungefähre LEED-Intensitäten für diese Positionen, vergleicht diese Intensitäten mit dem Experiment, verändert Atompositionen aufgrund der Vergleichsergebnisse. Wiederholt Teilschritte bis Atomkoordinaten konvergieren. Für den Vergleich zwischen Rechnung und Experiment werden R-Faktoren verwendet.

(d) Wiederholung von (c) mit verschiedenen Startstrukturen nahe der Referenzstruktur, um sicherzustellen, dass man nicht ein lokales sondern ein globales Minimum gefunden hat.

(e) Wiederholung von (a) an mit neuen, optimierten Daten (Ergebnisse aus (c)), wenn bei (c) die Atome um mehr als 0,1Å verschoben worden sind.

R-Faktor Zum Vergleich von berechneten und gemessenen I(E)-Spektren definiert man R-Faktoren (engl.: **R**eliability), die eine Maßzahl für die Güte der Übereinstimmung sind. Einer der bekanntesten ist der R-Faktor nach Pendry [27]. Im Gegensatz zu einer Reihe anderer R-Faktoren, die die Peaks in einer bestimmten Art und Weise mit deren Höhen gewichten, liegt dem Konzept des Pendry-R-Faktors [17] die Überlegung zugrunde, dass die in den Positionen der Minima und Maxima enthaltenen Strukturinformationen weitgehend unabhängig von deren Absolutintensität sind. Dies gilt gerade für die Bereiche höherer Energie bei den I(E)-Spektren, denn dort verringern thermische Effekte und atomare Streueffekte die Intensitäten viel stärker als in niedrigeren Energiebereichen [36].

Daher werden bei der Definition des R-Faktors die logarithmische Ableitung der Intensität statt der Intensität benutzt [17]. So werden alle Peaks und Minima gleich gewichtet.

Für den Pendry R-Faktor gibt es eine analytische Abschätzung der Varianz, die ermöglicht, den Fehler für die in der LEED-Analyse bestimmten Modellparameter $\{p_i\}$ näherungsweise zu bestimmen. Die Abschätzung des Einflusses von zufälligen Fehlern auf den Pendry-R-Faktor, verursacht durch das Experiment oder in der Rechnung, ergibt sich laut Pendry [17] zu:

$$var(R_{Pe}^{min}) = R_{Pe}^{min} \sqrt{\frac{8\,V_{0i}}{\delta E}} \tag{3.8}$$

R_{Pe}^{min}	bester erzielter (kleinster) Pendry-R-Faktor bei Strukturanalyse
V_{0i}	Imaginärteil des inneren Potentials
δE	Summe über alle Energieintervalle der zum Vergleich herangezogenen experimentellen I(E)-Spektren.

Folglich kommen alle Modelle mit einem Parametersatz $\{p_i\}$, die einen R_{pe} innerhalb des Bereiches

$$R_{pe}(\{p_i\}) \in [R_{Pe}^{min}, R_{Pe}^{min} + var(R_{Pe}^{min})]$$

aufweisen, als richtige Struktur für die Oberfläche in Frage. Aus der Fehlerabschätzung, Gleichung 3.8, ist ersichtlich, wie wichtig ein möglichst kleiner R-Faktorwert ist, denn er geht linear in die Abschätzung ein. Theoretisch lässt sich die Varianz durch eine Vergrößerung des Energiebereiches δE weiter reduzieren, doch in der Praxis verschlechtert sich bei einem größeren δE meist der R-Faktor. Denn bei höherer Energie nimmt die Intensität der Reflexe ab und somit verringert sich auch die Qualität der experimentellen Spektren. Außerdem darf der Energiebereich nicht beliebig erweitert werden, weil bei hohen Energien bedingt durch die resultierende, größere Eindringtiefe der Elektronen, die Oberflächensensitivität zurückgeht.

Die Größe des Fehlers eines Parameters des Oberflächenmodells wird bestimmt durch die Änderung des Parameterwertes ausgehend vom besten Schätzwert, solange bis der R_{pe} gleich $R_{Pe}^{min} + var(R_{Pe}^{min})$ ist. Die übrigen Parameter werden dabei konstant gehalten. Die Differenz zwischen dem besten Schätzwert und dem maximalen Wert des Parameters, der sich bei $R_{Pe}^{min} + var(R_{Pe}^{min})$ ergibt, ist die Größe des Parameterfehlers.

3.2.6 Auger-Elektronen-Spektroskopie

Zur Aufnahme von Auger-Spektren wird ein zylindrischer Spiegelanlysator verwendet. Die Anregung der Probe erfolgt mit einer Elektronenkanone bei einer Beschleunigungsspannung von 3 keV. Der typische Targetstrom beträgt etwa 1 μA. Es wurden jeweils 20 bis 40 Durchläufe des eingestellten Energiebereiches (meistens: (20 – 650)eV) gemittelt, um ein ausreichendes Signal-Rauch-Verhältnis zu gewährleisten. Die Aufnahmezeit bei 20 Durchläufen betrug ca. 308 s. Die aufgenommen Spektren sind N(E)-Spektren, d. h. es wird die Zahl der Auger-Elektronen einer bestimmten Energie bzw. innerhalb eines schmalen Energiefensters gemessen. Soweit nicht anders angegeben, sind sie stets mit einer Auflösung von 1 eV gemessen worden. Für die Auswertung wurden die Spektren anschließend differenziert (vgl. Abschnitt 2.4).

3.3 Probenhalterung und -präparation

Im Folgenden soll die Halterung und die Präparation der Kristalle in den einzelnen Apparaturen beschrieben werden. Bekanntlich sind zwei verschiedene Oberflächen der Au_3Pd-Legierung untersucht worden. Beide Kristalle wurden aus Gold der Reinheit 5 N und Palladium der Reinheit 4 N hergestellt (Firma Matek). Die Kristalle hatten in etwa die gleiche zylindrische Form — 2 mm hoch und 5 mm Durchmesser —, es handelt sich also um vergleichsweise kleine Kristalle. Die (113)- wie auch die (001)-Fläche sollen laut Hersteller eine Fehlorientierung kleiner als 0,5° haben. Die Kristalle sind nach ihrer Herstellung einseitig poliert worden, wobei die kleinste Körnung der verwendeten Paste 0,03 μm betrug.

Sie wurden weitgehend in den gleichen Anlagen untersucht, sodass hier die apparaturspezifischen Eigenheiten, die für beide Proben Gültigkeit haben, geschildert werden. Kristallabhängige Eigenheiten werden in den einzelnen Ergebniskapiteln 4.1 und 5.1 der jeweiligen Oberfläche beschrieben.

3.3.1 LLOKI

Die Halterung wurde unter dem Gesichtspunkt konzipiert, möglichst keine mechanischen Spannungen auf den Kristall zu übertragen. Berücksichtigt werden musste demzufolge auch die thermische Ausdehnung von Kristall und Haltermaterial. Zum einen musste der Kristall gegen Herunterfallen gesichert werden, zum anderen sollte er spannungsfrei gehalten werden.

Dazu war von dem Hersteller rings um den Kristall eine Nut angebracht, an der er mit Hilfe von Edelstahlblechen auf dem Manipulatorkopf befestigt wurde. Der Kristall lag in einer Vertiefung, deren Durchmesser größer als der der Probe war. Die Halterung war isoliert gegen den Manipulator, um eine Messung des Ionenstromes auf dem Target zu ermöglichen. Das Thermoelement war in der Nähe der Probe am Halter befestigt.

Vor dem Einbau in die Apparatur musste der Kristall zunächst sorgfältig auf dem Halter justiert werden. Um die Verkippung der Probe zu minimieren, wurde ein Laser auf die Oberfläche gerichtet und der azimutale Winkel über den gesamten erreichbaren Bereich variiert, während die Reflexion des Laserstrahls an einer Wand beobachtet wurde. Durch einfache Trigonometrie ließ sich die azimutale Verkippung berechnen. Wegen der kleinen Ausmaße der Kristalloberflächen erwies es sich als schwierig, sie parallel zur Manipulatorachse auszurichten. Die restliche Verkippung bezüglich des Polarwinkels betrug weniger als 4° bei der (113)-Oberfläche und weniger als 1° bei der (001)-Oberfläche. Sie war für die einzelnen azimutalen Richtungen bekannt und wurde bei der Auswertung der Polarspektren berücksichtigt. Hiernach wurde der Manipulator angeflanscht und die Apparatur zwei Tage bei 150 °C ausgeheizt.

Da über die Präparation dieses Systems keine Informationen vorgelegen hat, ist zunächst eine in der Oberflächenphysik übliche Präparation vorgenommen worden. Sie besteht aus Ionenzerstäuben und Ausheilen im Vakuum. Ausgedehnte Zerstäubungs- und Ausheilzyklen dienten nach dem ersten Einbau in die Vakkuumkammer dazu, die durch die mechanische Politur geschädigten oder verunreinigten Oberflächenschichten abzutragen. In den Zerstäubungszyklen wurde ein 2 keV Ne^+-Strahl, der größenordnungsmäßig eine

Stromstärke von 50 nA hatte, unter einem Polarwinkel $\Psi = 30°$ über die Probenoberfläche gerastert. Bei diesem Einfallswinkel ist die Zerstäubungsausbeute hoch und man vermeidet weitgehend die Implantation von Verunreinigungen. Um Furchenbildungen auf der Oberfläche zu vermeiden, wurde der azimutale Winkel nach jeder Rasterperiode mittels Schrittmotoren um 3° gedreht.

Sobald keine Verunreinigung mehr im ISS-Spektrum zu sehen war, wurde der Einfallswinkel Ψ schrittweise bis auf 7° verkleinert. Die Ionen können bei sehr kleinen Polarwinkeln wegen der niedrigen Impulskomponente senkrecht zur Oberfläche nicht in den Kristall eindringen, wenn die Oberfläche perfekt geordnet ist. Es werden vornehmlich Stufen und Adatome abgetragen, während die Oberfläche selbst wenig aufgerauht wird. Man bezeichnet das Zerstäuben unter diesen Bedingungen auch als Ionenpolieren. Diese Reinigung durch Zerstäuben fand über Nacht statt, um mögliche Verunreinigungen aus dem Restgas von der Oberfläche zu entfernen.

3.3.2 RTM, PINUP

Die Halterung des Kristalls und die technische Anlage zum Reinigen ist bei diesen beiden Anlagen gleich, deshalb werden sie zusammen beschrieben.

Die Halterung war unproblematischer als beim Einbau in die LLOKI-Apparatur. Hier war es nicht nötig den Kristall exakt auszurichten, da eine eventuelle Verkippung die Untersuchungen nicht beeinträchtigte bzw. bei der PINUP-Apparatur durch den Manipulator ausgeglichen werden konnte. Der Kristall wurde mittels zweier Edelstahlbleche, die wieder in seiner Nut zu liegen kamen, gegen einen Probenhalter gepresst, ohne dass dabei die Oberfläche verspannt wurde. Ein Verrücken, Drehen oder Herausfallen des Kristalls wurde damit vermieden.

Der Probenhalter konnte dann in die jeweilige Apparatur eingeschleust werden. Bei den Wiener Apparaturen geschah das, indem eine kleine Schleusenkammer an die Apparaturen angeflanscht wurde. Die Schleusenkammer wurde mittels einer Turbomolekularpumpe evakuiert bis der Druck dem in der Apparatur in etwa glich. Danach geschah der Probentransfer und die Probe konnte in situ behandelt und vermessen werden, ohne dass die Anlage belüftet werden musste. Damit ersparte man sich einen zeit- und arbeitsaufwendigen Ausheizvorgang der Anlage.

Um die Messungen mit den vorangegangenen vergleichen zu können, wurden ähnliche Präparationsparameter wie in der Ionenstreuanlage gewählt. Die Primärenergie der Ionen beim Zerstäuben betrug 2 keV, der Probenstrom war mit ca. $1{,}1\,\mu$A deutlich größer als in der vorherigen Apparatur. Dies ermöglichte eine zeitliche Reduzierung eines Zerstäubungszyklus, bei dem Ar^+ anstatt von Ne^+ verwendet wurde. Der Einfallswinkel wurde zur Reinigung in einem Bereich von 10° bis 45° variiert.

Kapitel 4

Charakterisierung der $Au_3Pd(113)$-Oberfläche

Zunächst wird die Oberflächenbeschaffenheit in Abhängigkeit von verschiedenen Präparationen beschrieben. Darauf folgen Ionenstreuuntersuchungen (NICISS) der Struktur nach einer Standardpräparation. Die Ergebnisse von ergänzenden Messungen mit LEED und RTM werden präsentiert. Anschließend werden die experimentellen Ergebnisse im Vergleich diskutiert.

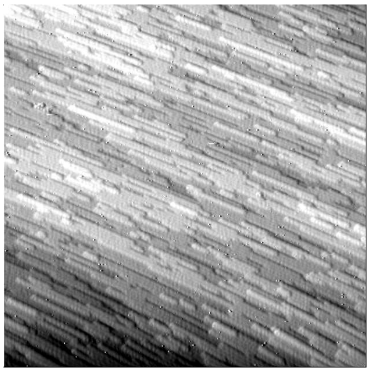
4.1 Präparation

Es wurden folgende Parameter bei der Präparation variiert: die Projektilsorte (Ne^+, Ar^+), der Polarwinkel Ψ, die Zerstäubungstemperatur, die Ausheiltemperatur und die Abkühlgeschwindigkeit.

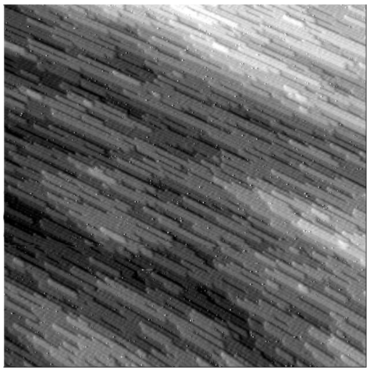
Der Erfolg der Präparation wurde anhand von LEED-Bildern, IS-Spektren und Azimutspektren bei der Ionenstreuanlage bewertet. Bei der Rastertunnelmikroskopapparatur dagegen durch AE-Spektren und RTM-Bilder. Ziele dabei waren:

- scharfe Beugungsreflexe und einen niedrigen Untergrund bei LEED-Messungen,
- möglichst kleine Intensitäten an den energetischen Positionen der Verunreinigungen bei IS-Spektren und AE-Spektren,
- geringe Intensitäten in den erwarteten Minima relativ zum Maximum bei Azimutspektren,
- große Terrassen mit möglichst atomarer Auflösung bei den RTM-Bildern.

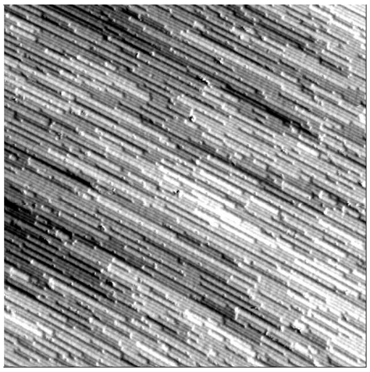
Der Verlauf der Präparation in der Ionenstreuanlage ist ausführlich in [90] dokumentiert. Um eine bestmöglich geordnete $Au_3Pd(113)$-Oberfläche zu präparieren, musste die Ausheiltemperatur hoch und die Abkühlgeschwindigkeit gering gewählt werden. Beim Heizen ist besondere Vorsicht geboten, da bei ca. 1050 K ein Phasenübergang stattfindet (s. Abb. 1.2, S. 3). Weil die Reversibilität des Phasenübergangs nicht gesichert ist, wurde die Temperatur während des Ausheilens in der Mehrzahl der Experimente weit unterhalb $T = 1050\,\mathrm{K}$ in der Ionenstreuanlage gehalten. Verschiedene Rekonstruktionen, bedingt durch unterschiedliche Präparationen, ließen sich nicht finden. Auch ein Wechseln der Projektilsorte ergab keinen deutlichen Unterschied. So bildet folgende Prozedur die *Standardpräparation* für $Au_3Pd(113)$ in der LLOKI-Apparatur: Ne^+-Zerstäuben mit der Primärenergie $E_0 = 2\,\mathrm{keV}$ unter dem Einfallswinkel $\psi = 7°$ mit anschließendem



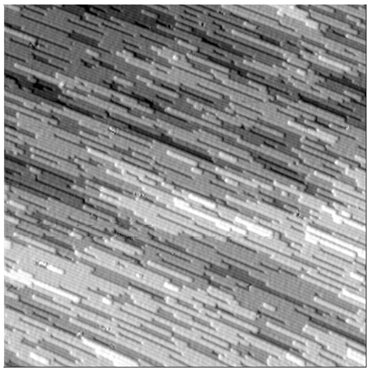
(a) 725; 0,28; ∞; −1000; 2,07



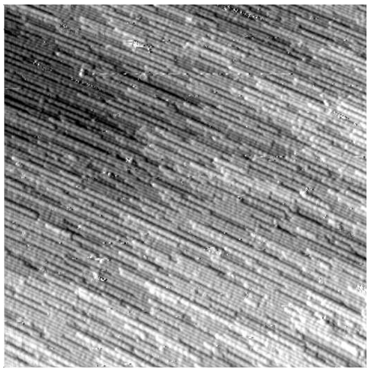
(b) 850; 0,67; ∞; −213; 1,46



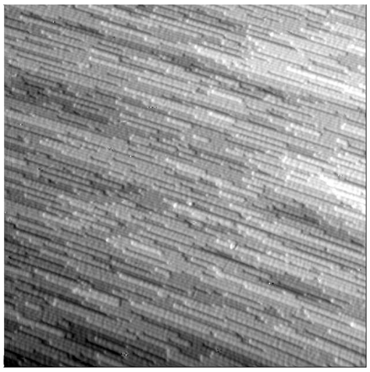
(c) 900; 16,5; 4,7; −22; 1,59



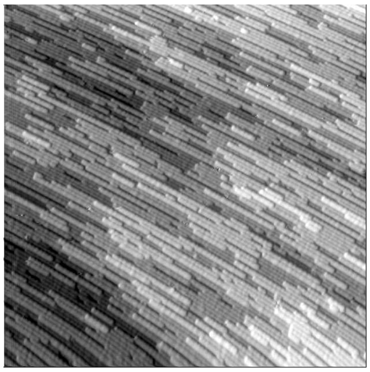
(d) 950; 0,75; ∞; −443; 3,90



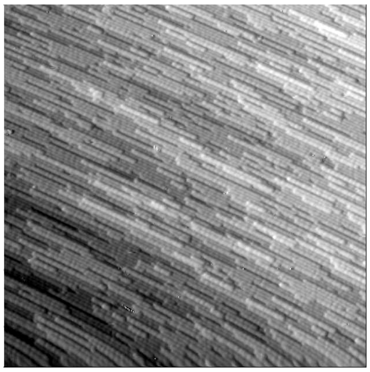
(e) 1010; 6,5; 3,1; −106; 4,51



(f) 1025; 0,25; ∞; −776; 2,36

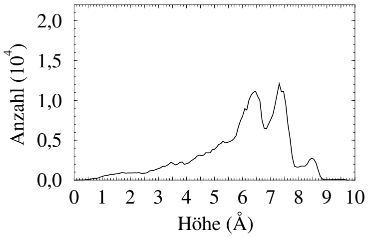


(g) 1075; 0,16; ∞; −653; 3,84

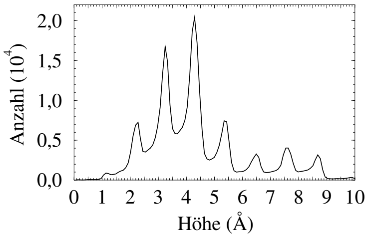


(h) 1135; 0,16; ∞; −1000; 1,83

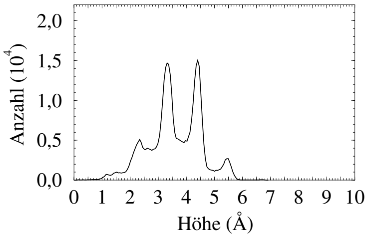
Abbildung 4.1: *RTM-Bilder der $Au_3Pd(113)$-Oberfläche nach verschiedenen Präparationen. In den Teilunterschriften sind in folgender Reihenfolge die Ausheiltemperatur T (K), die Zeitdauer t (h) in der T gehalten wurde, die Abkühlgeschwindigkeit $-\frac{\partial T}{\partial t}$ (K/min), die Tunnelspannung U_T (mV) und der Tunnelstrom I_T (nA) angegeben. Eine Abkühlgeschwindigkeit von ∞ steht für eine Abkühlung mittels Direktkontakt eines Kupferblocks. Sämtliche Bilder sind $(500\text{Å})^2$ groß und leicht differenziert. Die Höhenhistogramme für die einzelnen Bilder sind in Abb. 4.2 dargestellt.*



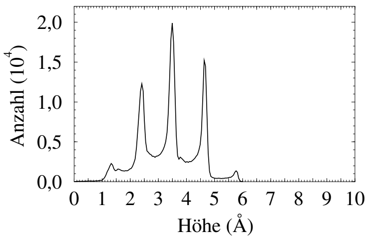
(a) *HH zu Abb. 4.1(a)*



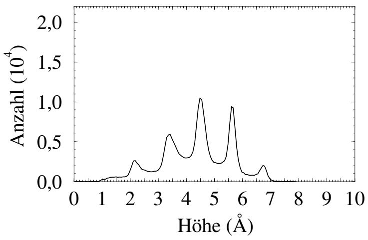
(b) *HH zu Abb. 4.1(b)*



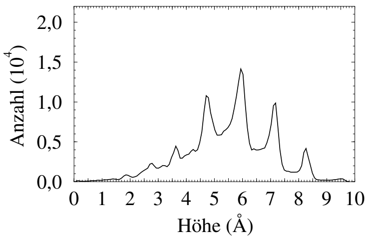
(c) *HH zu Abb. 4.1(c)*



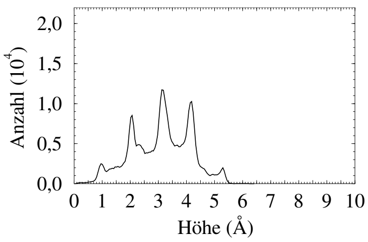
(d) *HH zu Abb. 4.1(d)*



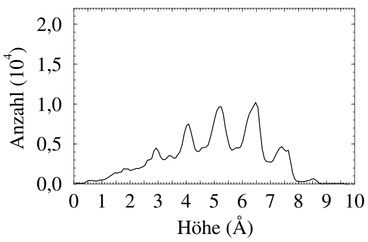
(e) *HH zu Abb. 4.1(e)*



(f) *HH zu Abb. 4.1(f)*



(g) *HH zu Abb. 4.1(g)*



(h) *HH zu Abb. 4.1(h)*

Abbildung 4.2: *Höhenhistogramme (HH) zu Abbildung 4.1.*

Ausheilen bei $T = 870\,\mathrm{K}$ für eine Stunde mit nachfolgender Abkühlung mit einer Geschwindigkeit von $\partial T/\partial t \sim -5\,\mathrm{K/min}$. Die so erzeugte Struktur wird in den folgenden Abschnitten untersucht.

In der RTM-Apparatur wurde die Oberfläche mit ähnlichen Präparationsparametern behandelt, wie die, die in der Ionenstreuanlage verwendet wurden. Anstatt Ne^+- wurden Ar^+-Ionen verwendet. Der Einfallswinkel betrug $\Psi = 30°$. Später wurde dann die Ausheiltemperatur T, die Zeitdauer t des Ausheilens und die Abkühlgeschwindigkeit $\partial T/\partial t$ variiert. Eine repräsentative Auswahl von RTM-Bildern, die die Ergebnisse von verschiedenen Präparation dokumentieren, ist in Abbildung 4.1 zu sehen. Von den Rohdaten ist eine Ebene abgezogen worden (s. Kapitel 3.2.4.2), sodass die (113)-Oberfläche immer parallel zur Bildebene in den RTM-Bildern liegt. Diese RTM-Bilder verdeutlichen, dass die Struktur sich lokal nicht wesentlich ändert. Es bleibt bei einer sehr stufigen Oberfläche mit schmalen länglichen Terrassen, die häufig nur aus zwei bis drei Reihen bestehen. Bei allen Stufen handelt es sich um Einfachstufen. Langes Ausheilen mit einer niedrigen Abkühlrate, siehe Bilder 4.1(c) und 4.1(e), wie auch spontane Abkühlungen oder ein Erhöhen der Ausheiltemperatur ergeben die gleiche Struktur. Sogar dann, wenn die Phasenumwandlungstemperatur $T_p \sim 1050\,\mathrm{K}$ beim Ausheilen überschritten wird (s. Abb. 4.1(g) und 4.1(h)).

Die Angabe $\partial T/\partial t = \infty$ in den Abbildungen 4.1 und 4.2 steht für eine Abkühlung mit Hilfe eines Kupferblocks. Dadurch sind größere Abkühlraten zu erreichen, als wenn wie üblich durch Wärmeabstrahlung abgekühlt wird. So wird die durch das Aufheizen sich ergebende Oberflächenzusammensetzung beim Abkühlen näherungsweise unverändert eingefroren und kann im Rastertunnelmikroskop bei Raumtemperatur untersucht werden [89].

Die Höhenhistogramme von Bild 4.1 sind in Bild 4.2 gezeigt. Wie bereits in Abschnitt 3.2.4.2 beschrieben, lassen sich aus ihnen die Anzahl der abgebildeten Atomlagen entnehmen. Zum Weiteren geben sie qualitativ an, wie groß der Anteil einer sichtbaren Atomlage an dem gesamten abgebildeten Bereich des jeweiligen RTM-Bildes ist. RTM-Bilder einer idealen Oberfläche würden nur eine einzige Terrasse zeigen und hätten somit auch nur ein Maximum in dem entsprechenden Höhenhistogramm. Die Diagramme der realen Oberfläche offenbaren aber mehrere Terrassen (Mittelwert: 5 Terrassen pro $(500\text{Å})^2$) und belegen somit, dass die Oberfläche rauh ist und sich die Rauhigkeit der Oberfläche in Abhängigkeit der gewählten Präparation nicht ändert.

Nach der Präparation wurden zuerst die Rastertunnelmikroskop-Aufnahmen durchgeführt, danach wurde mit Hilfe von AE-Spektren die chemische Zusammensetzung der Oberflächen kontrolliert. Abbildung 4.3 zeigt ein solches Spektrum für die Präparation nach Abbildung 4.1(b).

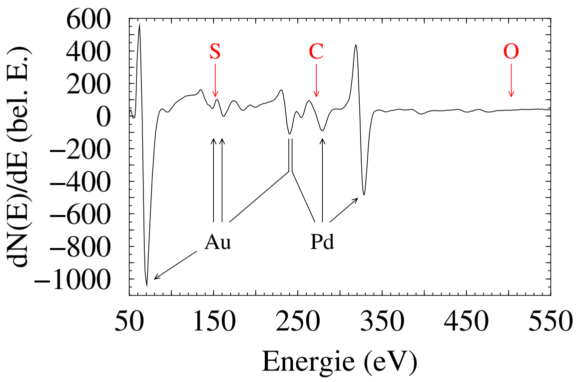


Abbildung 4.3: *Auger-Spektrum des gereinigten Kristalls nach Zerstäuben und 40 min Ausheilen bei $T = 850$ K und spontaner Abkühlung.*

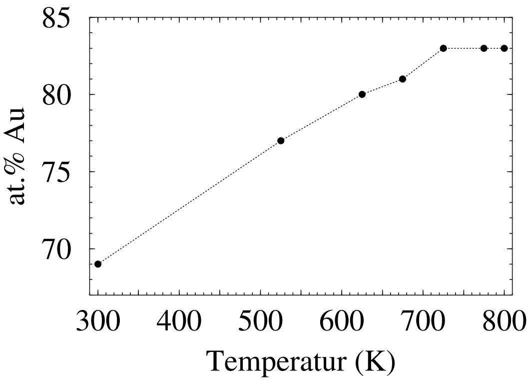


Abbildung 4.4: *Prozentualer Au-Gehalt der Oberfläche aus den AES-Messungen (Peak-To-Peak-Auswertungsmethode, s. Abschnitt 2.4).*

Verunreinigungen von Kohlenstoff (272 eV) und Schwefel (152 eV) sind kaum noch zu erkennen. Leider sind sie auch nur schwer von anderen Signalen zu trennen. So liegt bei dem Kohlenstoffsignal ein Palladiumsignal (279 eV) und das eventuell vorhandene Schwefelsignal wird von einem Goldsignal (150 eV) überlagert. Sauerstoff (503 eV) war nach keiner Präparation zu sehen. Für die Bestimmung des Konzentrationsverhältnisses wurden die Auger-Spektren unter der Verwendung von Gleichung 2.28 ausgewertet. In Abbildung 4.4 ist die Goldkonzentration als Funktion von der Ausheiltemperatur aufgetragen. Die jeweilige Temperatur wurde 10 min lang gehalten, bevor die AES-Messung gestartet wurde. Für die zerstäubte Oberfläche ($T = 300$ K) ergibt sich ein Goldanteil von

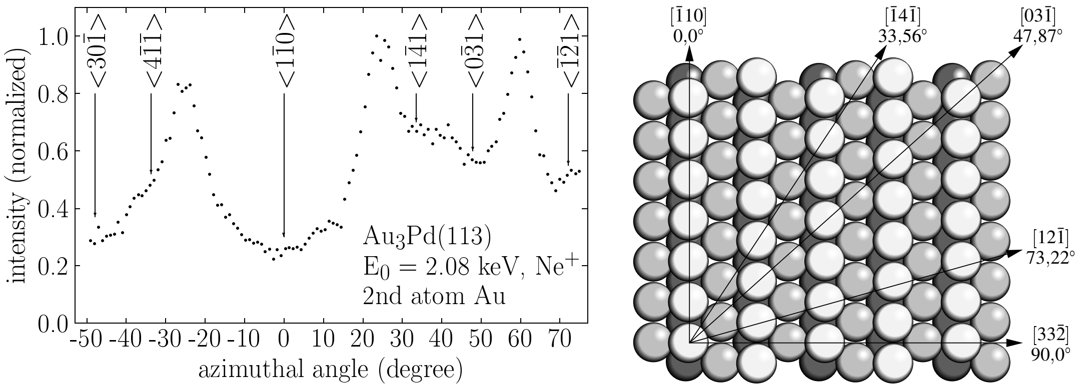
69 at% bzw. ein Konzentrationsverhältnis $n_{Au}/n_{Pd} = 2{,}22$. Mit zunehmender Temperatur nimmt der Goldanteil zu, bis bei $T = 725\,\mathrm{K}$ eine Sättigung (Au: 83 at%) eintritt. Der Mittelwert der Goldkonzentration für die acht unterschiedlichen Präparationen (vgl. Abb. 4.1) ist 83 at% mit einer Standardabweichung von 1 at%, dies entspricht einem Verhältnis $n_{Au}/n_{Pd} = 4{,}87$.

4.2 NICISS

4.2.1 Azimutspektrum

Um ein Strukturmodell im Hinblick auf die Atomanordnung in der obersten Lage zu überprüfen, wurden Azimutspektren I(Φ) aufgenommen (s. Kap. 2.1.3.2). Bei diesen Experimenten wird ein kleiner Einfallswinkel Ψ ($\sim 10°$) gewählt. Der Streuwinkel Θ ist durch die Apparatur vorgegeben ($\Theta = 165°$).

Anhand von Abbildung 4.5 soll der Zusammenhang zwischen experimentellem Spektrum und Oberflächenstruktur erläutert werden. Jedem Minimum in diesem Spektrum in Abb. 4.5(a) entspricht eine Kette von Oberflächenatomen (s. Abb. 4.5(b)). Die azimutalen Richtungen, in denen diese Ketten verlaufen, sind in beiden Teilbildern indiziert. In dem Modell sind die am Nullpunkt gespiegelten Richtungen eingetragen. Für einen parallel zu einer solchen Kette einfallenden Ionenstrahl ist die rückgestreute Intensität wegen der Abschattung minimal. Die Minima sind eine Folge des Gitterführungseffektes. Die Ionen werden in den Gräben der niedrig indizierten Richtungen geführt, mithin annähernd spiegelnd reflektiert. Ein Detektor in Rückstreurichtung wird daher für jede Richtung, in der Gitterführung auftreten kann, ein Minimum an Intensität verzeichnen.



(a) *Azimutspektrum, $\Psi = 11°, \Theta = 165°$, [92].* **(b)** *Kugelmodell, erzeugt mit [100]*

Abbildung 4.5: *Azimutspektrum der $Au_3Pd(113)$-Oberfläche mit Ne^+-Projektilen im Vergleich zu einem Kugelmodell dieser Oberfläche (Präparation: Ausheilen bei $T = 870\,K$).*

Das relativ breite Minimum um $[1\bar{1}0]$ im experimentellen Azimutspektrum (s. Abb. 4.5(a)) ist auf laterale Gitterführungseffekte zurückzuführen, wobei die einfallenden Teilchen ihre azimutale Richtung um wenige Grad ändern, und noch im $[1\bar{1}0]$-Oberflächenkanal geführt werden. In den anderen Richtungen ($[1\bar{4}1]$, $[0\bar{3}1]$, $[\bar{1}\bar{2}1]$) sind die Abstände zwischen den Ketten geringer und die Kanäle somit schmaler. Je größer der Kettenabstand der Richtungen ist, desto tiefer ist das entsprechende Minimum. Die thermischen Schwingungen der Oberflächenatome und Oberflächendefekte begrenzen die Tiefe der Minima. Durch diese Effekte kann die Abschattung durchbrochen werden und es kommt zur Rückstreuung.

Auf diese Weise stellen Azimutspektren eine Art Projektion der realen Struktur der Kristalloberfläche dar. Das in Abb. 4.5(a) dargestellte Spektrum weist die typischen Rückstreuintensitäten in den niedrig indizierten Richtungen der (113)-Oberfläche auf. Das Auftreten nur dieser Minima ($[1\bar{1}0]$, $[0\bar{3}1]$, $[\bar{1}\bar{2}1]$ und in unausgeprägter Form $[1\bar{4}1]$) in diesem betrachteten Quadranten ist ein sicheres Zeichen für die (1×1)-Struktur der $Au_3Pd(113)$-Oberfläche.

4.2.2 Polarspektren

Ziel der Auswertung der $I(\Psi)$-Kurven ist es, (i) nachzuprüfen, ob es sich tatsächlich um eine (1×1)-Struktur handelt, (ii) etwas über eine eventuell chemische Ordnung auszusagen, (iii) die Atomabstände zu vermessen und (iv) die Debye-Temperatur von Au und Pd der $Au_3Pd(113)$-Oberfläche unter der Vernachlässigung der Korrelation zwischen den schwingenden Atomen zu bestimmen.

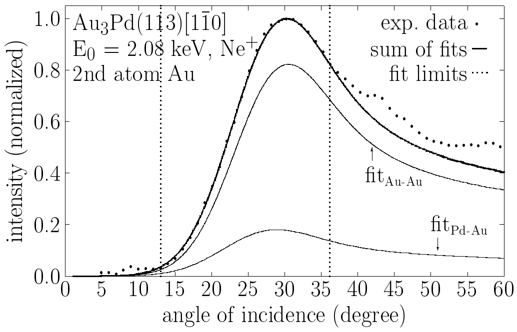
Die Messungen erfolgten in $[1\bar{1}0]$-, $[0\bar{3}1]$- und $[\bar{1}\bar{2}1]$-Richtung. Die $[0\bar{3}1]$-Richtung ist für die Bestimmung der Relaxation wichtig, weil die Atome verschiedener Lagen quasi in einer Ebene liegen.

Die bei der Auswertung der Messungen benutzten Programme sind schon in Kapitel 3.2.3 beschrieben worden. Gefittet wurden bei den Goldspektren der Richtungen $[1\bar{1}0]$-, $[0\bar{3}1]$- und $[\bar{1}\bar{2}1]$ neben der Verschiebung des ganzen Spektrums bezüglich der Polarwinkelskala die Schwingungsamplitude, die Gewichtung der Teilfits zueinander und der Atomabstand. Der Parameter Verschiebung war notwendig, da eine experimentelle Eichung der Skala nicht genauer als bis auf 0,5° möglich ist. Die Schwingungsamplitude wurde in Schritten von $\Delta\sigma_r = 0{,}5\,\mathrm{pm}$ geändert. Der Atomabstand wurde so variiert, dass sich die Gitterkonstante a_0 in Schritten von $1/100\,\text{Å}$ geändert hat. Die beiden anderen Parameter wurden automatisch (kontinuierlich) verändert. Bei den Palladiumspektren ist die Verschiebung nicht mehr gefittet worden, da der bei den Goldspektren ermittelte Wert verwendet wurde.

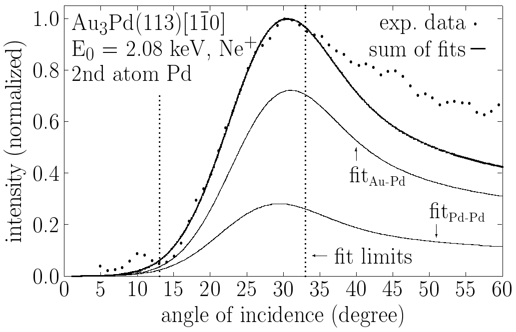
4.2.2.1 $[1\bar{1}0]$*-Richtung*

In diesem Abschnitt werden Polarspektren vorgestellt, die in $[1\bar{1}0]$-Richtung aufgenommen wurden. Abbildung 4.6 zeigt die angefitteten Spektren für Gold und Palladium. Dargestellt sind die jeweiligen möglichen Teilfits, die Summe der beiden Teilfits und die Fitgrenzen.

Tabelle 4.1 fasst die Ergebnisse der Anpassungsrechnung zusammen.



(a) *Au, Fitintervall:* 13° – 36°



(b) *Pd, Fitintervall:* 13° – 33°

Abbildung 4.6: *Gold- und Palladiumpolarspektrum von $Au_3Pd(113)$ in der azimutalen Richtung* $[1\bar{1}0]$ *mit Anpassung* ($\Theta = 165°$)*. Beschreibung des Fitverfahrens auf Seite 42.*

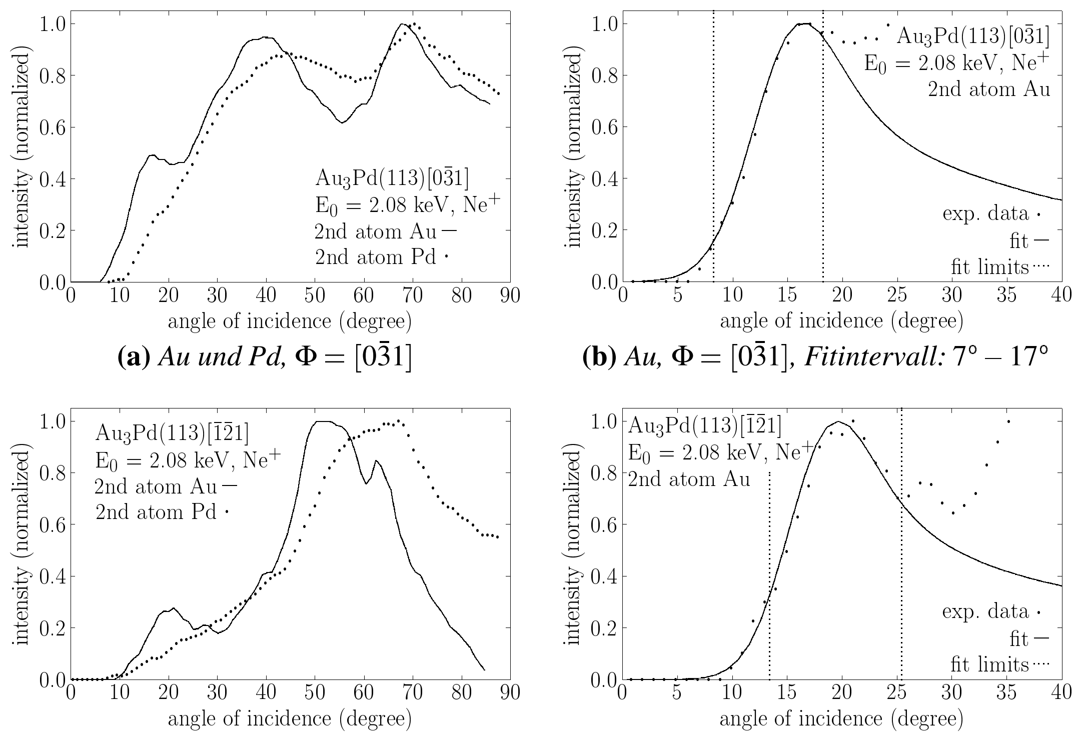
Tabelle 4.1: *Ergebnisse der Anpassungsrechnungen für Au- und Pd-Polarspektren in* $[1\bar{1}0]$ *(X: 2. Atom, MQA: mittl. quad. Abweichung zwischen Fit und Spektrum,* $a_{[1\bar{1}0]}$*: Abstand der Atome in dieser Richtung,* a_0*: berechnete Gitterkonstante zu* $a_{[1\bar{1}0]}$, $\Psi_c^{Pd\to X}$*: kritischer Winkel mit Pd als erstem Streupartner,* $\Psi_c^{Au\to X}$*: kritischer Winkel mit Au als erstem Streupartner, g: Gewichtungsfaktor, d. h. Anteil des Teilfits mit Pd als erstem Streupartner an der Summe der Teilfits,* σ_r*: Schwingungsamplitude, senkrecht zur Oberfläche,* Θ_D*: Oberflächen-Debye-Temperatur, berechnet für* $T = (300 \pm 10)K$ *mit Gln. 2.21 und 2.22).*

X	MQA	$a_{[1\bar{1}0]}$ (Å)	a_0 (Å)	$\Psi_c^{Pd\to X}$	$\Psi_c^{Au\to X}$	g	σ_r (pm)	Θ_D (K)
Au	$1{,}13 \cdot 10^{-3}$	2,82	3,99	24,7°	26,6°	0,2	$26{,}5 \pm 0{,}5$	80 ± 3
Pd	$2{,}91 \cdot 10^{-3}$	2,82	3,99	25,0°	26,9°	0,3	$29{,}0 \pm 0{,}5$	99 ± 3

4.2.2.2 $[\bar{1}\bar{2}1]$*- und* $[0\bar{3}1]$*-Richtung*

Polarspektren wurden auch in den azimutalen Richtungen $[\bar{1}\bar{2}1]$ und $[0\bar{3}1]$ aufgenommen; sie sind in Abbildung 4.7 gezeigt. Hier ist bei kleinen Polarwinkeln Ψ nur die erste Lage sichtbar. Auffällig ist, dass in beiden Richtungen die Palladiumspektren keine deutliche Intensität im Bereich des kritischen Winkels, der dem Abstand von Streupartnern in der ersten Lage entspräche, vorhanden ist (siehe Abb. 4.7(a) und 4.7(c)). Dies bedeutet, dass in der ersten Atomlage kein Palladium vorhanden ist. Für die Anpassungsrechnungen folgt daraus, dass die Palladiumspektren nicht gefittet werden und der Gewichtungsfaktor g bei den Goldspektren entfällt.

Die Fitergebnisse sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Aus den Daten kann geschlossen werden, dass keine Rekonstruktion vorliegt. Also hat die $Au_3Pd(113)$-Oberfläche eine (1×1)-Struktur.



(a) *Au und Pd,* $\Phi = [0\bar{3}1]$

(b) *Au,* $\Phi = [0\bar{3}1]$, *Fitintervall:* $7° - 17°$

(c) *Au und Pd,* $\Phi = [\bar{1}\bar{2}1]$

(d) *Au,* $\Phi = [\bar{1}\bar{2}1]$, *Fitintervall:* $13° - 25°$

Abbildung 4.7: *Gold- und Palladiumpolarspektrum von Au$_3$Pd(113) in den azimutalen Richtungen* $[0\bar{3}1]$ *und* $[\bar{1}\bar{2}1]$ *(*$\Theta = 165°$*).*

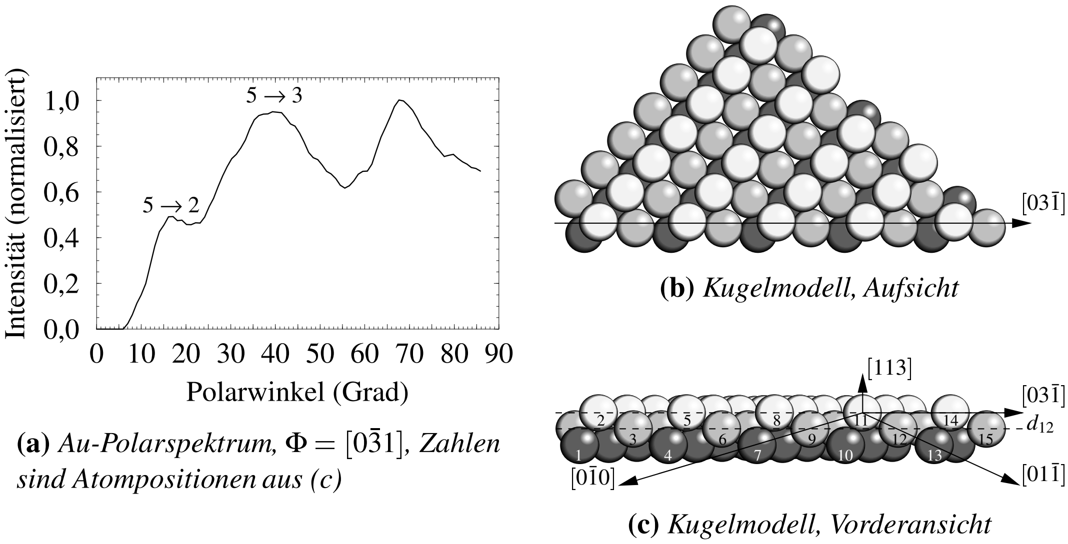
Tabelle 4.2: *Ergebnisse der Anpassungsrechnungen für Au-Polarspektren in* $[0\bar{3}1]$*und* $[\bar{1}\bar{2}1]$ *(dir: Richtung, MQA: mittl. quad. Abweichung zwischen Fit und Spektrum,* a_{dir}*: Abstand der Atome in dieser Richtung,* a_0*: berechnete Gitterkonstante zu* a_{dir}*,* Ψ_c*: kritischer Winkel,* σ_r*: Schwingungsamplitude, senkrecht zur Oberfläche,* Θ_D*: Oberflächen-Debye-Temperatur, berechnet für* $T = (300 \pm 10)K$ *mit Gln. 2.21 und 2.22).*

dir	MQA	a_{dir} (Å)	a_0 (Å)	Ψ_c	σ_r (pm)	Θ_D (K)
$[0\bar{3}1]$	$8{,}42 \cdot 10^{-3}$	6,31	3,99	14,1°	27,6	76 ± 2
$[\bar{1}\bar{2}1]$	$7{,}80 \cdot 10^{-3}$	4,87	3,99	17,3°	27,9	75 ± 2

4.2.2.3 Relaxation

Oben wurde schon erwähnt, dass der Richtung $[0\bar{3}1]$ eine besondere Rolle zukommt. Abbildung 4.8(b) zeigt, dass in der Einfallsebene, die diese Richtung enthält, die Atome der verschiedenen Lagen nahezu untereinander liegen. Die seitliche Versetzung zwischen den Atomen der ersten und zweiten Lage ist zu vernachlässigen und der große seitliche Abstand zwischen Atomen der ersten und dritten Lage ist für die Ermittlung des Lagenabstands d_{12} unwichtig.

Das erste Maximum in Abbildung 4.8(a) entspricht, wie im vorherigen Abschnitt schon beschrieben, einer Streuung an Atomen, die sich in der obersten Lage befinden. Mögliche



(a) *Au-Polarspektrum, $\Phi = [0\bar{3}1]$, Zahlen sind Atompositionen aus (c)*

(b) *Kugelmodell, Aufsicht*

(c) *Kugelmodell, Vorderansicht*

Abbildung 4.8: *Bestimmung des Lagenabstands d_{12} bei $Au_3Pd(113)$ aus dem Peakabstand im Spektrum (a). Kugelmodelle, erzeugt mit [100], stellen den Schnitt für $\Phi = [0\bar{3}1]$ in der Aufsicht (b) und in der Vorderansicht (c) dar.*

Streukombinationen sind nach Abbildung 4.8(c) $2 \to 5, 8 \to 5$, usw. Vergrößert man in $[0\bar{3}1]$-Richtung den Polarwinkel, ergibt sich ein weiteres Maximum im Polarspektrum. Das rückstreuende zweite Atom liegt nun nicht mehr in der ersten Lage, wie es beim ersten Peak der Fall war, sondern es befindet sich in einer tieferen Lage. Aus dem Abstand der ersten beiden Peaks lässt sich, wie in Abschnitt 2.1.3.4 beschrieben, der Abstand der ersten beiden Lagen bestimmen.

Um das zweite Maximum im Polarspektrum in Bild 4.8(a) identifizieren zu können, sind für verschiedene, mögliche Streukombinationen die erforderlichen Größen bestimmt und in Tabelle 4.3 zusammengefasst worden. Im Spektrum ist für das zweite Maximum ein kritischer Winkel von 33,9° bei 90 % der Intensität abzulesen. Der Vergleich mit den Werten für $\Psi_{c,2}$ aus Tabelle 4.3 zeigt, dass das zweite Maximum am ehesten durch Streuungen von den Atomen mit den Nummern, z. B. $5 \to 3, 8 \to 6, 11 \to 9$, usw. verursacht wird. Dadurch ist die Orientierung der Oberfläche gegeben, da man bei dieser *asymmetrischen* Richtung (vgl. Bild 4.8(c)) unterscheiden kann, entlang welcher Richtung die Projektile gestreut werden. So wird die Probe in $[0\bar{3}1]$-Richtung mit Ne^+-Ionen beschossen. Die weiteren Richtungen ergeben sich nach dem Modell in Abbildung 4.5(b).

Das dritte Maximum in Bild 4.8(a) lässt sich nicht zuordnen, da hier Streuprozesse an Atomen tieferer Lagen beteiligt sind und die Projektile dadurch weitere Ablenkungen erfahren.

Der experimentell bestimmte Wert für $\Psi_{c,2}$ ist kleiner als der vom Modell vorhergesagte. Daraus lässt sich folgern, dass eine Kontraktion vorliegt, die noch genauer zu bestimmen ist. Entscheidend ist der Abstand zwischen den Peaks, der nach dem Modell $\Delta\Psi = 24{,}63°$ betragen sollte. Abbildung 4.9 zeigt den berechneten Peakabstand p_{12} als Funktion des Lagenabstands d_{12}. Entnimmt man dem experimentellen Spektrum den Abstand der Peaks

Tabelle 4.3: *Berechnete Werte für kritische Winkel von der $Au_3Pd(113)$-Oberfläche mit Ne^+-Streuung ($E_0 = 2080\,eV$, $\Theta = 165\,°$, $a_0 = 3{,}99\,Å$) an Au-Au-Atompaaren für verschiedene Streugeometrieen (SG: Streugeometrie aus Abb. 4.8(c), ab: Abstand der Atome, Ψ_{ab}: krit. Winkel für den Abstand ab, α: Winkel zwischen der Oberfläche und der Verbindungslinie der Atome des zweiten Streuprozesses, $\Psi_{c,2}$: krit. Winkel ($\Psi_{c,2} = \Psi_{ab} + \alpha$)).*

SG	ab (Å)	Ψ_{ab} (°)	α (°)	$\Psi_{c,2}$ (°)
$2 \to 3$	2,82	26,58	26,56	53,14
$2 \to 4$	5,64	15,34	26,56	41,91
$2 \to 5$	6,31	14,04	0,0	14,05
$5 \to 2$	6,31	14,04	0,0	14,05
$5 \to 3$	3,99	20,24	18,43	38,67

p_{12}, kann mit diesem Wert aus Bild 4.9 der tatsächliche Lagenabstand abgelesen werden, mit dem die Kontraktion in Bezug auf den Lagenabstand im Volumen $d_{12,\mathrm{Vol}} = 1{,}21\,Å$ bestimmt werden kann.

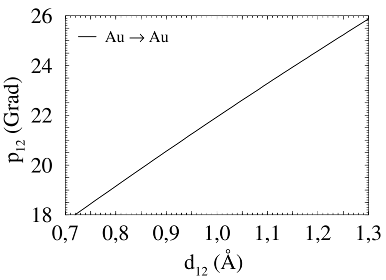


Abbildung 4.9: *Lagenabstand d_{12} als Funktion vom Peakabstand p_{12}.*

Für die Ermittlung des Peakabstands sind zwei Punkte in dem Spektrum zu finden, die dem kritischen Winkeln der verschiedenen Streuprozesse entsprechen. Nach Abschnitt 3.2.2 ist der kritische Winkel bei 90 % der Intenstität des Maximus abzulesen. Beim ersten Maximum ist diese Regel ohne Weiters gültig und durchführbar, bei dem zweiten jedoch nicht. Denn das zweite Maximum ist eine Addition von der abfallenden Flanke des ersten Peaks und der Rückstreuintensität von Streuungen an Atompaaren (s. Abb. 4.8(c): $5 \to 3$, $8 \to 6$,...), bei denen sich der zweite Streupartner in der zweiten Atomlage befindet. Damit ist eine korrekte Bestimmung der 90 %-Marke nicht gegeben. Ersatzweise werden nur zur Differenzberechnung häufig die Polarwinkel bei 100 % der Intensitäten abgelesen. Dabei wird angenommen, dass der Fehler bei der Bestimmung der kritischen Winkel in etwa gleich groß ist, und der Fehler bei der Ermittlung des Peakabstands p_{12} somit vernachlässigbar klein wird. Liest man bei 90% der Maximalintensität der Peaks ab, ergibt sich ein Peakabstand von $p_{12} = (19{,}3 \pm 0{,}5)°$ dem ein Lagenabstand $d_{12} = (0{,}82 \pm 0{,}07)$Å oder gleichbedeutend eine Kontraktion $\Delta d_{12}/d_{12} = (-32{,}2 \pm 5{,}8)\%$ entspricht. Bei der Maximalintensität der Peaks ergeben sich folgende Werte: $p_{12} = (22{,}2 \pm 0{,}5)°$, $d_{12} = (1{,}03 \pm 0{,}07)$Å, $\Delta d_{12}/d_{12} = (-14{,}9 \pm 5{,}8)\%$. Normalerweise weichen die Werte für diese unterschiedlichen Ablesepunkte nicht so stark voneinander ab. Für diese Differenz gibt es zwei mögliche Erklärungen. Erstens ist bei dieser Oberfläche der Lagenabstand d_{12} sehr gering und somit der Abstand zwischen den Peaks klein. Folglich wird die korrekte Bestimmung des Ablesepunktes bei 90 % der Intensität durch die noch betragsmäßig große Steigung der abfallenden Flanke des ersten Maximums schwierig. Und Zweitens ist das zweite Maximum wesentlich breiter als das erste oder das dritte. Eigentlich entspricht die Breite einer Rückstreuintensität der Schwingung der Atome, jedoch gibt es keinen Grund dafür, warum die Atome der zweiten Lage stärker schwingen sollten als die der ersten Lage. Eventuell gibt es auch hier Anteile von Rückstreuungen an tieferen Lagen. Zusammenfassend bedeutet dies, dass der Wert des Lagenabstands d_{12} bei $(1{,}03 \pm 0{,}07)$Å (Ablesung bei Maximalintensität) liegt mit einer zusätzlichen Unsicherheit von 0,14 Å.

4.3 LEED

Das Modell für eine chemisch geordnete Oberfläche ist in Bild 4.11 zu sehen. Eingezeichnet sind dort die zwei möglichen Einheitszellen. Die Einheitsvektoren, die diese Zellen aufspannen, verlaufen in den Richtungen $[\bar{1}10]$ und $[12\bar{1}]$. Bei chemischer Ordnung (volumenterminiert) hätte die Oberfläche die größere Einheitszelle, die angelehnt an die Notation von Überstrukturen als (2×2)-Struktur bezeichnet würde [70]. In dieser Notation kommt zum Ausdruck, dass die Kantenlänge der Einheitszelle doppelt so lang ist wie bei der (1×1)-Struktur und dass die (2×2)-Struktur gegenüber der (1×1)-Struktur nicht gedreht ist. Die leztere Struktur ergäbe sich, wenn die Gold- und Palladiumatome auf die Gitterplätze statistisch verteilt wären. Die rautenförmigen Einheitszellen haben ein Längenverhältnis von 1,66 und der kleinere eingeschlossene Winkel beträgt 73,22°. Wertet man die Anzahl von Atomen in der willkürlich eingezeichneten (2×2)-Einheitszelle in Bild 4.11 aus, erhält man ein Konzentrationsverhältnis von Gold zu Palladium von drei zu eins. Dabei sind die Atome der zwei Lagen entsprechend ihrer Anzahl an Einheitszellenzugehörigkeit zu gewichten, so ist z. B. ein Eckatom mit $1/4$ zu gewichten, da es vier verschiedenen Einheitszellen angehört.

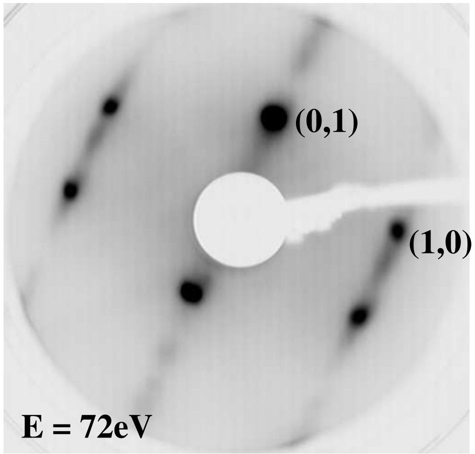


Abbildung 4.10: *LEED-Aufnahme der $Au_3Pd(113)$-(1×1)-Struktur.*

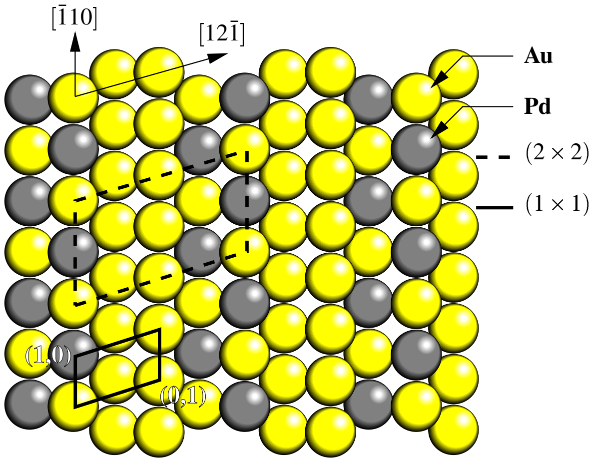


Abbildung 4.11: *Modell für Einheitszelle bei $Au_3Pd(113)$.*

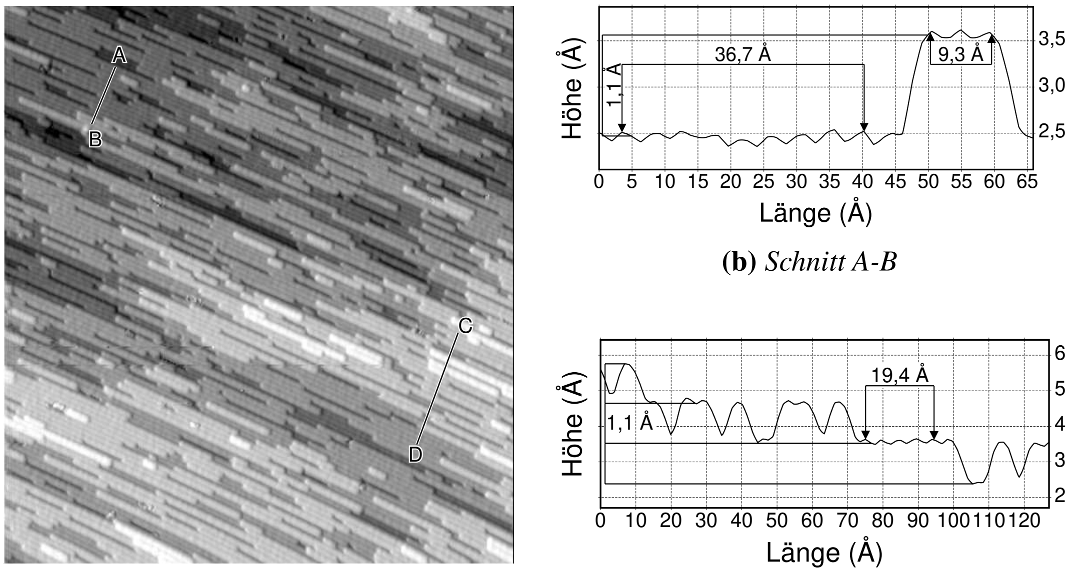
Nachdem das Modell mit seinen Eigenschaften bekannt ist, folgt der Vergleich mit einem aufgenommenen LEED-Bild, das in Abbildung 4.10 dargestellt ist. Die Oberfläche wurde durch Zerstäuben mit nachfolgendem 10-minütigen Ausheilen bei $T = 775$ K und anschließender spontaner Abkühlung präpariert. Der (0,0)-Reflex ist wie üblich von der Elektronenkanone verdeckt. Die Indices (1,0) und (0,1) stimmen mit dem Modell überein. Zwischen diesen Vektoren liegt ein Winkel von 72°. Die Beträge der Vektoren bilden ein

Verhältnis von 1,65. Damit ist im Rahmen der Fehlergrenzen gezeigt, dass das Modell zum LEED-Bild passt, es sich also tatsächlich um eine (113)-Oberfläche handelt. Unter Verwendung der Gleichung 2.27 kann der Einheitsmasche im reziproken Raum einer Einheitsmasche im Realraum mit den Seitenlängen $(2{,}6 \pm 0{,}3)$Å und $(4{,}3 \pm 0{,}6)$Å zugeordnet werden. Damit scheidet die (2×2)-Struktur aus, denn diese Seitenlängen entsprechen denen einer (1×1)-Struktur.

Die Streifigkeit in Richtung (0,1)-Reflex und die nicht vorhandene Streifigkeit in Richtung (1,0)-Reflex, lässt darauf schließen, dass die Oberfläche in $[12\bar{1}]$-Richtung wenig periodisch, z. B. durch viele Stufen, und in $[\bar{1}10]$-Richtung weitgehend periodisch ist.

4.4 RTM

Die RTM-Bilder von Seite 58 gaben schon einen Überblick über die Struktur aus Sicht der Rastertunnelmikroskopie. Sie zeigen, dass die Oberfläche unabhängig von der Präparation sehr stufig ist. Abbildung 4.12(a) zeigt einen 500 Å× 550 Å großen Bereich, in dem schmale Terrassen zu erkennen sind. Sie verlaufen entlang $[\bar{1}10]$ und sind auf fünf verschiedene Atomlagen verteilt. Es sind keine Erhöhungen in diesem Gebiet zu erkennen, die als Verunreinigungen zu identifizieren wären.



(a) *RTM-Bild, Präparation s. Abb. 4.1(d)*

(b) *Schnitt A-B*

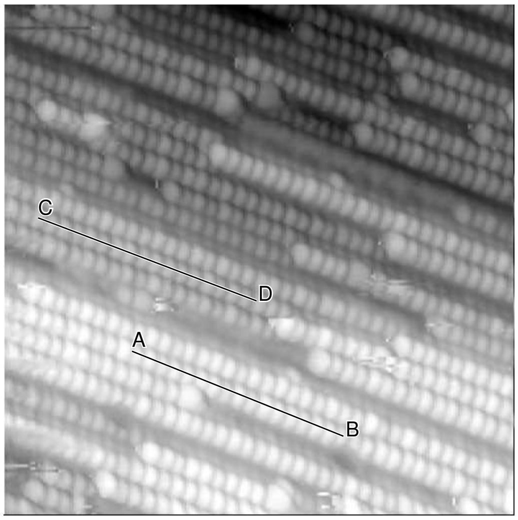
(c) *Schnitt C-D*

Abbildung 4.12: *RTM-Bild mit Schnitten* $((500 \times 550)\,\text{Å}^2, U_T = -443\,mV,\ I_T = 3{,}90\,nA$, *Gesamthöhe 6 Å; leicht differenziert).*

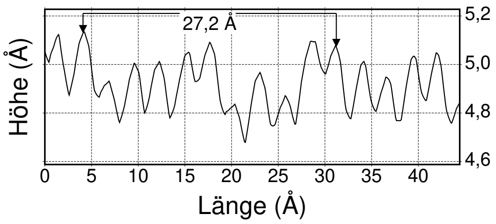
Die in Bild 4.12(a) angedeuteten Schnitte sind in den Teilbildern 4.12(b) und 4.12(c) wiedergegeben. Aus ihnen lässt sich für den Kettenabstand in $[33\bar{2}]$-Richtung (vgl. Abb. 4.5(b)) ein Mittelwert von $(4{,}7 \pm 0{,}1)$ Å berechnen. Beim Vergleich mit dem erwarteten Kettenabstand von $\sqrt{11/2}\,a_0$ ist eine Aussage über die Gitterkonstante a_0 für die

Oberfläche nicht möglich. Aufgrund der fehlerbehafteten Messung sind sowohl die Gitterkonstante der Oberfläche mit 3,99 Å (Ergebniss der Ionenstreuexperimente) als auch die Gitterkonstante für das Volumen mit 4,017 Å im Toleranzbereich enthalten. Analoges gilt für die Stufenhöhe. Für sie ist ein Wert 1,1 Å abzulesen, dessen Fehler $\pm 0{,}1$ Å beträgt. Der Volumenwert für den Lagenabstand beträgt $a_0/\sqrt{11} = 1{,}21$ Å. Das entspräche einer kleinen Kontraktion.

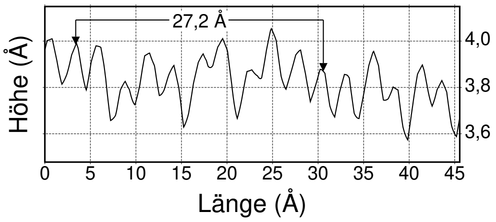
Eine vergrößerte Aufnahme der Oberfläche ist in Abbildung 4.13(a) gezeigt. In diesem atomar aufgelösten Bild sind deutlich die in $[\bar{1}10]$-Richtung verschobenen Ketten einer gleichen Atomlage zu erkennen, wie es dem Modell in Abbildung 4.14(c) entspricht. Es gibt keine Löcher in den Ketten. Der Abstand der Atome in den Ketten ist aus den Bilder 4.13(b) und 4.13(c) mit 2,7 Å abzulesen. Auch für diesen Wert gilt wieder ein Fehlerbereich von $\pm 0{,}1$ Å. Damit entspricht er dem Modellwert von $a_0/\sqrt{2}$.



(a) *RTM-Bild*



(b) *Schnitt A-B*



(c) *Schnitt C-D*

Abbildung 4.13: *Atomar aufgelöstes RTM-Bild mit Schnitten ((100 Å)^2, $U_T = -7$ mV, $I_T = 1{,}43$ nA, Gesamthöhe 5,5 Å; leicht differenziert).*

Die Korrugation innerhalb der Ketten bewegt sich in einem Bereich zwischen 15 und 55 pm. Für die unterschiedliche Höhe kann es mehrere Gründe geben. Es könnte sich um chemischen Kontrast handeln, d. h. Gold und Palladium haben eine unterschiedliche elektronische Struktur. Damit würde sich trotz geometrisch gleicher Höhe der Atome der Tunnelstrom bei Übergang von einem Gold- zu einem Palladiumatom oder umgekehrt ändern. Diese Veränderung würde dann durch die Bewegung der Spitze in z-Richtung ausgeglichen werden. Eine andere Möglichkeit ist, dass es sich tatsächlich um topographische Höhenveränderungen handelt, vielleicht hervorgerufen durch Umordnung in den tieferen Lagen. In folgender Überlegung wird angenommen, dass die oberste Lage nur aus Goldatomen besteht und die zweite Lage aus Palladium- und Goldatomen gemischt zusammengesetzt ist. In Kombination mit dem Hartkugelmodell, in dem die Atome verschiedene Durchmesser haben, kann man die Variation der Höhenwerte verstehen. Denn eine größere Kugel (Gold), die zwischen zwei kleineren Kugeln (Palladium) liegt, hat eine geringere Gesamthöhe als wenn sie zwischen zwei größeren Kugeln läge. Aus den vorliegenden Daten lässt sich dies nicht entscheiden. Allerdings mit Vorgriff auf die Ergebnisse der $Au_3Pd(001)$-Oberfläche wird die leztere Möglichkeit favorisiert. Läge chemischer Kontrast vor, wären die einzelnen Atomsorten deutlicher voneinander zu trennen (vgl. Abb. 5.27).

Mit der Ionenstreuung ist es möglich gewesen, die Orientierung der Oberfläche zu bestimmen. Dass dies mit dem Rastertunnelmikroskop ebenfalls möglich ist, zeigt die Abbildung 4.14. Neben der Darstellung eines vergrößerten Ausschnitts eines RTM-Bildes sind die zwei Orientierungsmöglichkeiten durch je ein Modell abgebildet. Eine Orientierung wird möglich, indem wieder die Asymmetrie der (113)-Oberfläche ausgenutzt wird. Wie bereits in Abschnitt 1.2.2 beschrieben, bildet sie zwei unterschiedliche Facetten aus, nämlich eine (001)- und eine (111)-Facette. Dementsprechend sind die Ketten in der zweiten Lage zu denen in der obersten Lage unterschiedlich angeordnet.

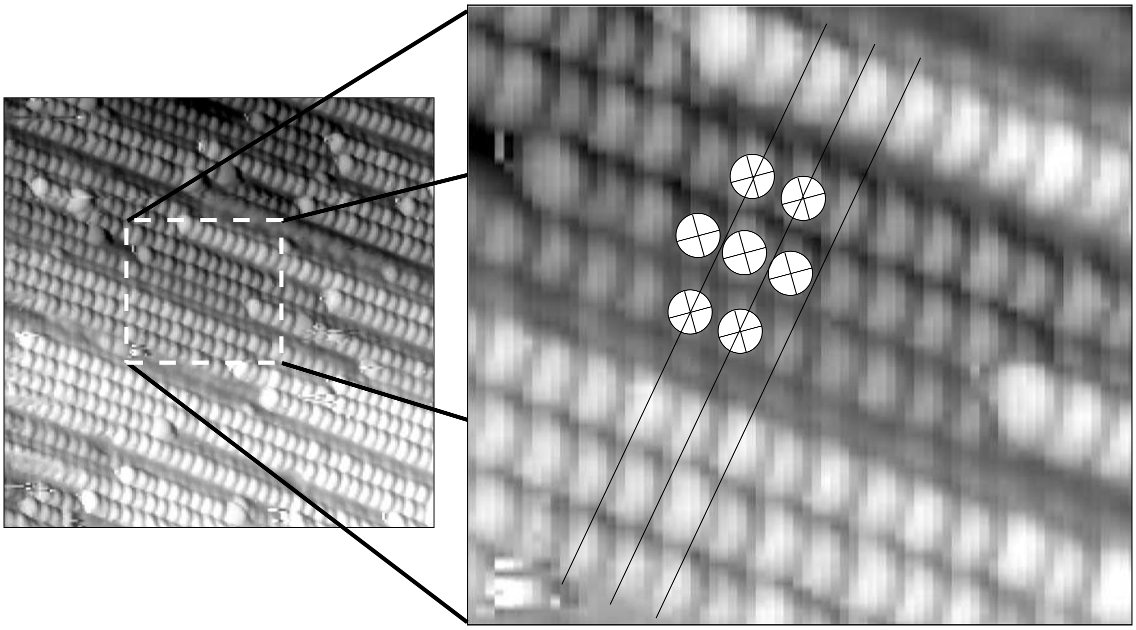
In dem vergrößerten Bildauschnitt (s. Abb. 4.14(a)) sind die Positionen von sieben Atomen der zweiten Lage gekennzeichnet. Unterhalb davon befinden sich drei Atomketten und oberhalb davon eine Atomkette in der obersten Lage. Drei durchgezogene Linien verdeutlichen die relative Position von den Atomen der beiden Lagen. In den Modellen A (s. Abb. 4.14(b)) und B (s. Abb. 4.14(c)) ist diese Situation in Kugelmodellen dargestellt. Atome der obersten Lage sind hellgrau, Atome der zweiten Lage mittelgrau gezeichnet. Ein Vergleich der Modelle mit dem Ausschnitt liefert, dass nur Modell B den gemessen Daten entspricht, da nur in diesem Modell jeweils zwei Atome der obersten als auch der zweiten Lage von den beiden ersten Linien durchkreuzt werden.

4.5 Diskussion

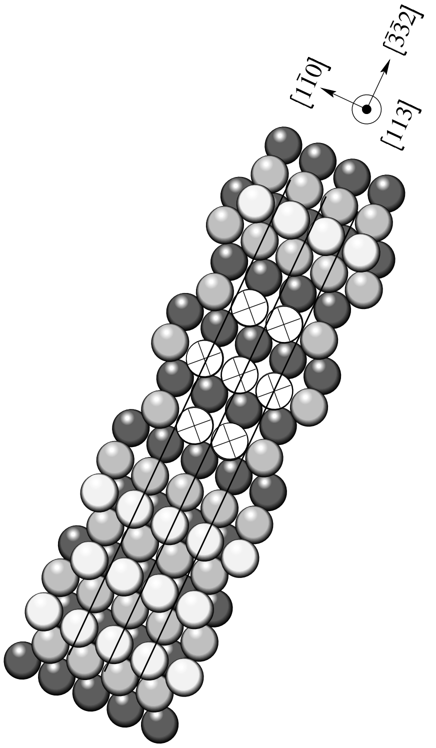
4.5.1 Präferenzielles Zerstäuben und Segregation

Die Ergebnisse der Ionenstreuung zeigen, dass die obersten zwei Lagen des Kristalls sowohl aus homogenen als auch gemischten Gold- und Palladiumkettenstücken in $[1\bar{1}0]$-Richtung bestehen. Die Polarspektren für das Gold- und das Palladiumsignal sind in dieser Richtung qualitativ gleich. In $[0\bar{3}1]$- und $[\bar{1}\bar{2}1]$-Richtungen unterscheiden sich jedoch die Polarspektren mit dem Palladiumsignal stark von den Goldspektren. Bei kleinen Polarwinkeln, der dem Abstand von Streupartnern in der ersten Lage entspräche, haben nur die Goldspektren ein Maximum in dem Polarspektrum. Hieraus lässt sich schließen, dass es in der obersten Lage nur Goldatome gibt.

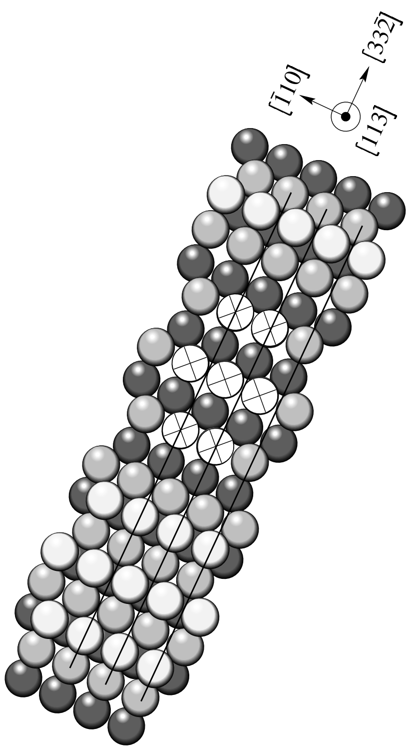
Eine quantitative Abschätzung für den Gold- und Palladiumanteil erhält man aus den Anpassungsrechnungen zu den Polarspektren. Aus der Anpassungsrechnung zum Goldpolarspektrum in $[1\bar{1}0]$-Richtung ergibt sich ein Gewichtungsfaktor $g = 0{,}2$ für den Anteil des Teilfits mit Palladium als erstem Streupartner. Das entspricht einem Gold/Palladium-Konzentrationsverhältnis von $n_{Au}/n_{Pd} = 4$. Für eine chemisch geordnete $Au_3Pd(113)$-Oberfläche beträgt der Wert $n_{Au}/n_{Pd} = 3$, wenn man die beiden obersten Lagen betrachtet. Damit ist eine Goldsegregation bedingt durch Ausheilen festzustellen. Bestünde die zweite Lage rein aus Palladium, ergäbe sich ein Konzentrationsverhältnis von $n_{Au}/n_{Pd} = 1$. Für



(a) *Vergrößerung eines Ausschnitts*



(b) *Modell A*



(c) *Modell B*

Abbildung 4.14: *Bestimmung der Orientierung in einem RTM-Bildauschnitt durch Vergleich mit zwei möglichen Modellen ((100 Å)^2, $U_T = -7\,mV$, $I_T = 1{,}43\,nA$, Gesamthöhe 5,5 Å; leicht differenziert). Modell B (c) entspricht der Messung (a).*

einen 50 at%-Palladiumanteil an der zweiten Lage ergäbe sich $n_{Au}/n_{Pd} = 3$ und für einen 40 at%-Palladiumanteil $n_{Au}/n_{Pd} = 4$.

Die Ergebnisse der Auger-Elektronen-Spektroskopie bestätigen, dass Gold beim Heizen zur Oberfläche segregiert. So ergab die Peak-To-Peak-Auswertung der Spektren ein mittleres Konzentrationsverhältnis von $n_{Au}/n_{Pd} = 4{,}87$ für unterschiedliche Präparationen (s. Abb. 4.1). Der Unterschied zum NICISS-Wert erklärt sich durch die verschiedenen Informationstiefen der Methoden. Bei NICISS wurden im Wesentlichen die beiden obersten Lagen vermessen, bei AES dagegen richtet sich die Tiefe nach der mittleren freien Weglänge der Elektronen. Sie ist für Gold und Palladium bei verschiedenen Energien berechnet worden (s. Tabelle 2.2, S. 26). Bei der Auswertung wurde der Goldübergang bei $E = 69\,\mathrm{eV}$ und der Palladiumübergang bei $E = 330\,\mathrm{eV}$ benutzt. Für diese Energien ergeben sich linear interpolierte Werte für die mittlere freie Weglänge von $\lambda_{Au,69\,eV} = 5{,}3\,\text{Å}$ und $\lambda_{Pd,330\,eV} = 8{,}2\,\text{Å}$. Da diese Werte Abschätzungen und somit inhärent fehlerbehaftet sind, kann näherungsweise von einer mittleren Informationstiefe von fünf bis sechs Atomlagen ausgegangen werden[1]. Dennoch ist aus den unterschiedlichen mittleren freien Weglängen ersichtlich, dass es zu einer Unterschätzung von Gold bei AES kommt.

Die Unterschiede zum Konzentrationsverhältnis im Volumen basieren vermutlich nicht ausschließlich auf einer verstärkten Segregation von Gold. So muss beachtet werden, dass die Sensitivitätsfaktoren nicht anhand eines an Silber gemessenen Referenzspektrums, sondern aus einem Handbuch ([11]) errechnet worden sind. Da die Analysatoren nicht genau baugleich waren, können unterschiedliche experimentelle Gegebenheiten zu verschieden Ergebnissen führen. Außerdem ist nicht bekannt, ob und wie die Daten der Referenzspektren bei der Auswertung behandelt worden sind. Durch unterschiedliche Glättungs- und Differenzierungsalgorithmen können die Höhen der Maxima voneinander abweichen. Damit ist eine exakte Bestimmung der absoluten Konzentrationen ohne eigene Referenzspektren nicht möglich, vielmehr sind Toleranzen von 10% anzusetzen. Jedoch lassen sich die Konzentrationswerte untereinander sinnvoll vergleichen. So ergab sich für eine frisch zerstäubte Oberfläche eine Goldkonzentration von 69 at%, die mit steigender Ausheiltemperatur zunahm und für die oben schon erwähnten Präparationen einen Durchschnittswert von 83 at% hat. Das deutet auf präferenzielles Zerstäuben von Gold und eine starke Goldsegregation hin.

Die Segregation von Gold wird auch von der Theorie vorhergesagt. Danach ist thermodynamisch die Triebkraft für die Segregation die Minimierung der freien Energie der Oberfläche. Dafür lassen sich im Wesentlichen zwei Effekte angeben [18]: (i) unterschiedliche Bindungsstärken zwischen gleichartigen und ungleichartigen Bindungspartnern führen zur bevorzugten Segregation der Spezies mit der geringeren Oberflächenenergie (Bond-Breaking-Theorie) und (ii) unterschiedliche Atomradien verursachen mechanische Spannungen im Kristallgitter, die besonders groß werden, wenn die Mengenverhältnisse der Komponenten den Aufbau eines geordneten Systems verhindern. Punkt (ii) spielt für das Gold-Palladium-System eher keine Rolle [14], da die Differenz der Atomgrößen klein ($< 5\,\%$) sind. Nach der Bond-Breaking-Theorie, die keine großen Unterschiede in den Atomgrößen voraussetzt, segregiert die Komponente mit der geringeren Bindungsenergie (Au: 3,81 eV/Atom, Pd: 3,89 eV/Atom [64]), also Gold. Die Stärke der Segregation hängt

1. Der Abschätzung liegt ein Lagenabstand von $d = 1{,}21\,\text{Å}$ zugrunde.

von der Zahl der gebrochenen Bindungen ab und ist daher bei offeneren Oberflächen größer als bei gepackten.

Aus den von NICISS-Messungen gewonnenen Ergebnissen, dass die oberste Lage rein aus Goldatomen besteht und dass es Palladium-Palladium-Stöße gibt (vgl. Abb. 4.6(b)), kann gefolgert werden, dass die obersten Lagen dieser Oberfläche nicht chemisch geordnet sind. Denn nach dem Oberflächenmodell dieser Legierung, s. Abb. 1.4(a), dürfte es weder eine komplette Lage Gold noch Pd-Pd-Atompaare in den gemessenen Richtungen geben. Diese Aussage wird von den LEED-Ergebnissen gestützt. Es sind nämlich keine Zwischenreflexe, die für eine chemisch geordnete Struktur typisch wären, zu sehen.

4.5.2 Oberflächenstruktur

Für die $Au_3Pd(113)$-Oberfläche bestätigen übereinstimmend die NICISS-, LEED- und RTM-Messungen eine (1×1)-Struktur als Gleichgewichtsstruktur. Auch die Variation von Präparationsparametern (Ausheiltemperatur $T = (300-1135)\,\mathrm{K}$, Dauer des Ausheilens $t = 10\,\mathrm{min} - 16{,}5\,\mathrm{h}$, Geschwindigkeit des Abkühlens[2] $-\partial T/\partial t = (3{,}1-\infty)\,\mathrm{K/min}$, usw.) ergab keine Veränderung der Struktur in dem Sinne, dass eine $(m\times n)$-Struktur mit $m,n>1$ zu präpariert gewesen wäre.

Eine (1×1)-Struktur findet man auch bei der sauberen Pd(113)-Oberfläche [77, 87]. Die saubere Au(113)-Oberfläche hingegen hat keine (1×1)-Struktur. Die Gleichgewichtsstruktur für diese Oberfläche wird kontrovers diskutiert. Einmal werden die LEED-Ergebnisse so interpretiert, dass die Oberfläche eine sehr komplexe Struktur hat [60], die nicht näher beschrieben wird. In einer anderen LEED-Untersuchung werden zustätzliche Reflexe als Überstrukturreflexe gedeutet. Demnach tritt eine zusätzliche einatomare Stufe alle vier bis sechs (113) Terassen auf [46]. Dies Ergebnis wird in [86] als (1×4)- und (1×6)-Überstruktur gewertet. Eine Simulation (molecular-dynamics-based simulated annealing) resultiert in einer (1×5)-Struktur, die sich aus einer alternierenden Abfolge von (1×2)- und (1×3)-Periodizitäten zusammensetzt [86]. Gewöhnlich fehlt bei der (1×2)-missing-row-Struktur eine Kette von zweien in der obersten Atomlage, während bei der (1×3)-Struktur zwei von dreien in der obersten Lage und zusätzlich eine Kette in der zweiten Lage fehlen. Diese Struktur stellt sich nach Ausheilen bei 500 K und anschließendem Abkühlen auf 0 K ein. Eine mit 0,1 Monolagen Kalzium bedeckte Au(113)-Oberfäche zeigt eine (1×2)missing-row-Struktur [60]. Im Vergleich mit den Ergebnissen dieser Arbeit kann daraus geschlossen werden, dass sich durch die Beimengung von Palladium zu Gold für die $Au_3Pd(113)$ eine andere, unrekonstruierte Gleichgewichtsstruktur ergibt.

Azimutspektren, aufgenommen nach stufenweiser Erhöhung der Ausheiltemperatur bis $T = 870\,K$, zeigten eine zunehmend geordnetere Oberfläche [90]. Denn die Minima in den $[0\bar{3}1]$- und $[\bar{1}\bar{2}1]$-Richtungen sanken erst bei höheren Ausheiltemperaturen. Zudem wiesen die Ionenstreuergebnisse in dem gleichen Sinne auf kleine Abkühlraten hin, d. h. je langsamer abgekühlt wird, desto besser ist die Ordnung, die man erhält. Bei den angegebenen Richtungen handelt es sich um Querrichtungen. Es werden somit die Abstände zwischen den $[1\bar{1}0]$-Ketten ausgemessen. Nach dem Zweier-Stoß-Modell soll es bei niedrig indizierten Richtungen zum Channeling-Effekt kommen, d. h. es werden nachfol-

2. Bedeutung von „∞“: Abkühlung mittels eines Kupferblocks (Näheres siehe Kapitel 4.1).

gende Atome durch vorhergehende abgeschirmt. So kommt es dann nicht zur Rückstreuung und die Intensität nimmt im Azimutspektrum ab. Folglich muss es am Anfang der Kristallpräparation weniger zusammenliegende Ketten gegeben haben, weil dann ist die Channeling-Bedingung nicht erfüllt ist. Es kommt zur Rückstreuung und die Intensität nimmt zu (vgl. Abschnitt 2.1.3.2). Diese Ergebnisse ließen sich mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie nicht bestätigen. Hier war immer eine sehr stufige Oberfläche zu erkennen, unabhängig von Ausheiltemperaturhöhe, Ausheildauer und Abkühlgeschwindigkeit. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Ionenstreuung wesentlich sensitiver die Ordnung quer zu den $[1\bar{1}0]$-Ketten registriert und das zum Ergebnis beitragende untersuchte Gebiet bei der Ionenstreuung deutlich größer ist.

Die Atomabstände bei den Ionenstreudaten in den untersuchten Richtungen ließen sich am besten mit einer Gitterkonstante $a_0 = 3{,}99$ Å fitten. Im Vergleich zur Volumengitterkonstante von $a_{0,Vol} = 4{,}017$ Å aus [97] entspricht das einer Reduzierung von -0.7 %. Nach dem Vegard'schen Modell (s. Gl. 1.1) sollte die Gitterkonstante $a_0^{fL} = (4{,}026 \pm 0{,}002)$Å für die feste Lösung mit (72 ± 1)at% Goldanteil [93] sein. Demnach ist die Volumengitterkonstante $a_{0,Vol}$ $-0{,}2$% und die berechnete Oberflächengitterkonstante a_0 $-0{,}9$ % kleiner als die Gitterkonstante a_0^{fL}. Eine mögliche Erklärung für die kleinere Gitterkonstante a_0 der Oberfläche ist die chemische Zusammensetzung der zweiten Lage. Wie oben bereits erwähnt, ergibt eine Abschätzung einen Goldanteil von 60 at% an der zweiten Lage. Dem entspricht aber nach Vegard eine Gitterkonstante von 4,003 Å, die innerhalb der Fehlergrenzen des Ionenstreuergebnisses liegt.

Bei der Kalzium induzierten (1×2)-Struktur wurden eine Relaxation der Au(113)-Oberfläche festgestellt [60]. Demnach ist der erste Lagenabstand d_{12} um $(18{,}6 \pm 4{,}5)$% kontrahiert. Bei der $Au_3Pd(113)$-Oberfläche betrug die Kontraktrion $(14{,}9 \pm 5{,}8)$%. Der geringe Unterschied kann dadurch erklärt werden, dass offenere Oberflächen stärkere Störungen zeigen als geschlossenere. Für die sauberen Au(113)- und Pd(113)-Oberflächen sind in der Literatur keine Angaben zum Lagenabstand d_{12} zu finden.

4.5.3 Thermische Schwingungen

In der Literatur findet man für die Volumen-Debye-Temperatur von Gold 165 K und für Palladium 274 K [64]. Die Experimente aus Abschnitt 4.2 ergeben Oberflächen-Debye-Temperaturen (Schwingungen senkrecht zur Oberfläche) von $\Theta_{D,Au,[1\bar{1}0]} = 80 \pm 3$ K für Gold in der $[1\bar{1}0]$-Richtung, $\Theta_{D,Pd,[1\bar{1}0]} = 99 \pm 3$ K für Palladium in der $[1\bar{1}0]$-Richtung, $\Theta_{D,Au,[03\bar{1}]} = 76 \pm 2$ K für Gold in der $[0\bar{3}1]$-Richtung und $\Theta_{D,Au,[\bar{1}21]} = 76 \pm 2$ K für Gold in der $[\bar{1}\bar{2}1]$-Richtung.

In Abschnitt 2.1.3.3 wurde schon beschrieben, dass die Schwingungen der Atome in nur zwei Dimensionen bei der Anpassungsrechnung berücksichtigt werden, nämlich senkrecht zur Oberfläche und parallel zur Oberfläche in Strahlrichtung. Das Verhältnis zwischen senkrechter und paralleler Schwingung wird während der Anpassungsrechnung konstant gehalten. Nach Jackson [10] ergibt sich ein Verhältnis von 1,5 für die $[1\bar{1}0]$- und 1,0 für die $[\bar{3}\bar{3}2]$-Richtung in Anlehnung an die Au(110)-Oberfläche. Für die Querrichtung wurde das Verhältnis ellipsenförmig interpoliert. Mithin ergibt sich für die $[0\bar{3}1]$-Richtung ein Verhältnis von 1,25 und für die $[\bar{1}\bar{2}1]$-Richtung ein Verhältnis von 1,05. Diese Form der Korrektur scheint angemessen zu sein, da $\Theta_{D,Au,[03\bar{1}]} = \Theta_{D,Au,[\bar{1}\bar{2}1]}$ ein Ergebnis der Messungen bzw. Anpassungsrechnungen ist. Einerseits ist im Rahmen der Fehlerbalken auch die senkrechte Schwingung in $[1\bar{1}0]$-Richtung gleich denen in den Querrichtungen. Andererseits lässt sich die Differenz wie folgt erklären:

Die Ursache liegt im Messverfahren selbst begründet. Bei den Messungen in $[1\bar{1}0]$-Richtung tragen die obersten beiden Atomlagen zur Rückstreuintensität bei, sodass das Messergebnis den Mittelwert zwischen den thermischen Schwingungen der ersten und zweiten Lage darstellt. Die zweite Lage wird, bedingt durch das Vorhandensein der ersten Lage, senkrecht weniger schwingen können als die oberste Lage. Damit erhöht sich aber für die zweite Lage die Debye-Temperatur. Es stellt sich im Mittel folglich eine höhere Debye-Temperatur ein. In den Querrichtungen $[0\bar{3}1]$ und $[\bar{1}\bar{2}1]$ ist das anders. Dort wird aufgrund der Streugeometrie nur die Schwingung der obersten Lage berücksichtigt. Folglich ist die Debye-Temperatur, wie im Experiment beobachtet, für die $[1\bar{1}0]$-Richtung größer als für die $[0\bar{3}1]$- und $[\bar{1}\bar{2}1]$-Richtung.

Es folgt ein Vergleich mit der Au(113)-(1$\times$2)Ca-Oberfläche, für die sich aus numerischen Berechnungen zu MEIS-Ergebnissen eine Oberflächen-Debye-Temperatur von 109 K für die beiden obersten Atomlagen ergibt [60]. Es wird dabei nicht zwischen den Richtungen unterschieden, sodass ein direkter Vergleich mit den Ergebnissen für die Au_3Pd(113)-Oberfläche erschwert wird. Wären die Zahlen miteinander direkt vergleichbar, ergäbe sich daraus, dass die Bindung von den Goldatomen bei der Au(113)-(1$\times$2)Ca-Oberfläche stärker wäre als bei der Au_3Pd(113)-(1$\times$1)-Oberfläche, da der höheren Debye-Temperatur die kleinere Schwingungsampliude entspricht. Diese Folgerung würde durch die größere Kontraktion des Lagenabstands d_{12} bei der Au(113)-Oberfläche gestützt. Die MEIS-Untersuchungen ergaben keinen Aufschluß darüber, an welcher Stelle sich das Kalzium befindet. Wenn sich nun das Kalzium zwischen der obersten und zweite Lage befände, könnte es die Schwingungen der Goldatome einschränken. Möglicherweise ist das ein weiterer Grund neben der methodisch bedingten Ursache (zwei verschiedene Verfahren der Simulation) für die unterschiedlichen Debye-Temperaturen für Gold.

Der Unterschied zwischen den Debye-Temperaturen für Palladium und Gold in der $[1\bar{1}0]$-Richtung lässt sich mit Gleichung 2.19 erklären. Diese Beziehung zeigt, dass sich bei gleicher Atomauslenkung die Debye-Temperatur reziprok zur Masse des schwingenden Atoms verhält. Somit ergibt sich für das leichtere Palladium eine höhere Debye-Temperatur.

Das die Oberflächen-Debye-Temperaturen nur einen Bruchteil des Volumenwertes darstellen, liegt daran, dass ihnen die Bindungspartner fehlen, die im Volumen vorhanden sind. Ein kleinerer Beitrag kann in der Nichtberücksichtigung von statischen Verrückungen der Atome (Adatome, Stufenkanten) liegen, da sie nicht von thermischen Schwingungen in den Messungen unterschieden werden können. Falls statische Verrückungen auftreten, werden aus den Messungen zu große Schwingungsamplituden und damit zu kleine Debye-Temperaturen bestimmt.

Kapitel 5

Charakterisierung der $Au_3Pd(001)$-Oberfläche

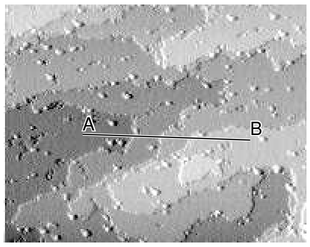
Zunächst wird die Oberflächenbeschaffenheit in Abhängigkeit von verschiedenen Präparationen beschrieben. Aus diesen Ergebnissen lassen sich drei unterschiedliche Präparationen motivieren. Die Ergebnisse der Untersuchungsmethoden NICISS, RTM und LEED zur Struktur und soweit möglich zur chemischen Zusammensetzung der Oberfläche nach diesen Behandlungen werden präsentiert. Abschließend werden die Ergebnisse im Vergleich diskutiert.

5.1 Präparation

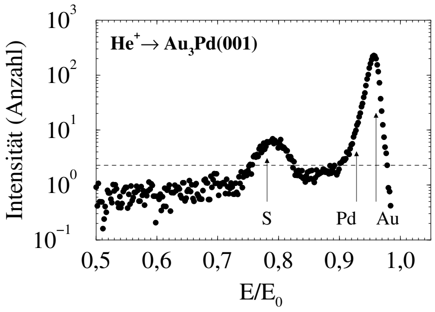
Dieser Kristall wurde zuerst mit dem Rastertunnelmikroskop untersucht. Die in dieser Apparatur gewonnenen Erkenntnisse hinsichtlich erfolgreicher und interessanter Präparationen werden im Folgenden beschrieben. Unter den gleichen Präparationsbedindungen wurde die Kristalloberfläche auch in der LLOKI- und der PINUP-Apparatur erforscht.

Die chemische Analyse der Oberfläche wurde mit ISS- und AES-Messungen vorgenommen. Zu Beginn der Präparation war der Kristall stark verunreinigt. Im RTM-Bild, Abbildung 5.1(a), sind die Verunreinigungen deutlich als kleine Erhebungen auf den Terrassen als auch an den Stufenkanten zu erkennen. Um die Verunreinigung zu identifizieren, wurde ein IS-Spektrum, Abbildung 5.1(b), aufgenommen. Es zeigt, dass die Oberfläche Schwefelanteile aufweist. Nach mehreren Reinigungszyklen, die aus Zerstäuben der Oberfläche mit Ar^+-Ionen ($E_0 = 2\,\mathrm{keV}$, $20° < \Psi < 40°$, $I_t \sim 1{,}2\mu\mathrm{A}$) und anschließendem Ausheilen bei verschiedenen Temperaturen bestand, erhielt man eine *saubere* Oberfläche. Man spricht von einer sauberen Oberfläche, wenn die Anteile der Verunreinigungen kleiner als ein Prozent des Maximums bei einem IS-Spektrum sind. Diese Grenze ist als gestrichelte Linie in den IS-Spektren, Abbildungen 5.1(b) und 5.2(b), eingezeichnet. Ein Vergleich der RTM-Bilder, Abbildungen 5.1(a) und 5.2(a), zeigt, dass sich die Anzahl der Konglomerate verkleinert hat. Folglich handelt es sich bei diesen Erhebungen um Schwefel. Da kein Schwefel aufgebracht wurde, muss er aus dem Volumen stammen. Schwefel ist eine bekannte Beimengung von Palladium [94, 99].

Anhand der Abbildung 5.2 kann man erkennen, dass die verschiedenen Methoden unterschiedliche Nachweisgrenzen für Verunreinigungen haben. Sind laut ISS (das Gleiche gilt auch für AES) die Proben sauber, s. Abb. 5.2(b), ist der Schwefelanteil sogar kleiner als

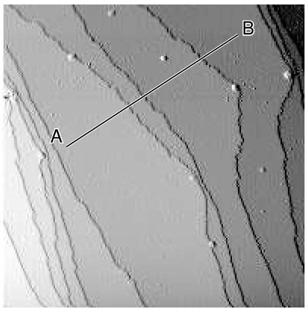


(a) *RTM-Bild, 790 Å×1000 Å, $U_T = -1\,V$, $I_T = 1{,}5\,nA$, Gesamthöhe 14 Å. Zum Schnitt s. Abb. 5.28(a), S. 111.*

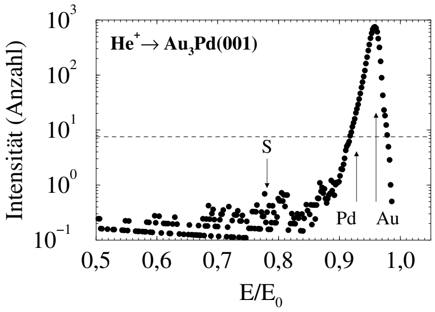


(b) *IS-Spektrum, He^+-Ionen, $E_0 = 1{,}1\,keV$, $\Psi = 45°$, $\Theta = 89°$. Intensitäten sind durch ΔE dividiert worden (s. Abschnitt 3.2.1).*

Abbildung 5.1: *Verunreinigte $Au_3Pd(001)$-Oberfläche zu Beginn der Präparation.*



(a) *RTM-Bild, $(1000\,Å)^2$, $U_T = -1\,V$, $I_T = 1{,}56\,nA$, Gesamthöhe 22 Å. Zum Schnitt s. Abb. 5.28(d), S. 111.*



(b) *IS-Spektrum, He^+-Ionen, $E_0 = 1{,}1\,keV$, $\Psi = 45°$, $\Theta = 89°$. Intensitäten sind durch ΔE dividiert worden (s. Abschnitt 3.2.1).*

Abbildung 5.2: *$Au_3Pd(001)$-Oberfläche nach mehreren Reinigungszyklen.*

ein tausendstel des Nutzsignals. Trotzdem können noch mit dem RTM, Abbildung 5.2(a), lokale Verunreinigungen nachgewiesen werden.

Der Erfolg der Präparation wurde anhand von IS- und AE-Spektren und RTM-Bildern bewertet. Als gute Präparation wurde eine solche angesehen, bei der die Intensitäten der Verunreinigungen in den IS-Spektren und AE-Spektren möglichst gering waren. Zudem wurde versucht, die Terrassengröße zu maximieren und dabei atomare Auflösung in RTM-Bildern zu erlangen.

Ähnlich wie bei der (113)-Oberfläche wurden Ausheiltemperatur und Abkühlgeschwindigkeit variiert, um die Oberfläche zu präparieren. Beim Heizen ist besondere Vorsicht geboten, da bei ca. 1050 K ein Phasenübergang existiert (s. Abb. 1.2, S. 3). Weil nicht bekannt ist, ob der Phasenübergang reversibel ist, wurde die Temperatur während des Ausheilens immer weit unterhalb $T = 1050\,K$ gehalten. Verschiedene Rekonstruktionen bedingt durch unterschiedliche Präparationen ließen sich nicht finden. Auch ein Wechseln der Projektilsorte ergab keinen signifikanten Unterschied. Vielmehr ließ sich feststellen, dass sich die chemische Zusammensetzung an der Oberfläche veränderte. Zunächst sollen die ISS-Ergebnisse von den unterschiedlichen Präparationen vorgestellt werden. Anschließend werden sie mit den AES-Ergebnissen verglichen.

In Abbildung 5.3 sind die ISS-Ergebnisse von unterschiedlichen Präparationen zusammengefasst dargestellt. Aufgezeichnet sind die Intensitätsverhältnisse Y_{Au}/Y_{Pd}, die im Vergleich zueinander direkt proportional zu ihren Konzentrationsverhältnissen sind (s. Gl. 2.14). Sie ermöglichen damit eine Aussage darüber, wie sich die chemische Zusammensetzung der obersten Lagen in Abhängigkeit der Präparation verändert hat.

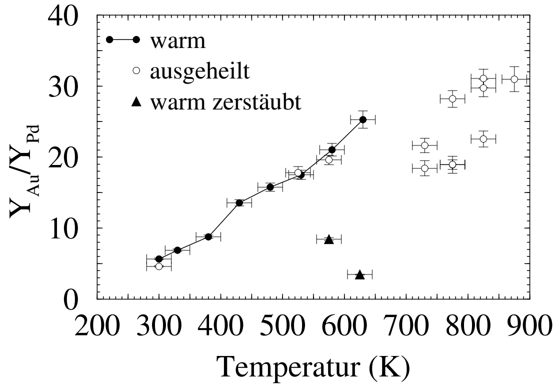


Abbildung 5.3: *Au/Pd-Intensitätsverhältnisse Y_{Au}/Y_{Pd} von ISS-Messungen nach verschiedenen Präparationen (He$^+$-Ionen, $E_0 = 1100\,eV$, $\Psi = 45°$, $\Theta = 89°$). Die Werte bei $T = 300\,K$ sind nach Zerstäuben aufgenommen worden. Die mit • gekennzeichneten Werte sind bei erwärmtem Kristall gemessen. Bei den mit ◦ markierten gibt dagegen die Temperatur T die Ausheiltemperatur an. Die mit ▲ ausgezeichneten Werte entsprechen den Verhältnissen nach Zerstäuben bei entsprechender Temperatur. Gemessen wurden die Intensitäten für die letzten beiden Verfahren bei Raumtemperatur.*

Die mit einer durchgezogenen Linie verbundenen Werte sind bei den entsprechenden Temperaturen aufgenommen worden. Die senkrechten Fehlerbalken geben nur den statistischen Fehler von den korrigierten Intensitäten (vgl. Abschnitt 3.2.1) wieder. Sie berücksichtigen nicht den Fehler bei der Intensitätsermittlung. So ist es bei den auf höherer Temperatur ausgeheilten Oberflächen schwer, die korrekte Intensität für Palladium aus dem Spektrum herauszulesen. Wie in dem in Bild 5.2(b) dargestellten IS-Spektrum zu erkennen ist, sitzt der vorhandene Palladiumpeak auf der abfallenden Flanke des Goldpeaks. Damit setzt sich die Intensität an der Position für Palladium aus zwei Anteilen zusammen. Aufgrund dieser Tatsache wird bei Konzentrationsabschätzungen der Palladiumanteil überbewertet. Und das um so stärker, je weniger deutlich sich der Palladiumpeak von dem Gold-Untergrund abhebt.

Bei den mit ◦ gekennzeichneten Werten in Bild 5.3 gibt die Temperatur T die Ausheiltemperatur wieder. Die IS-Spektren selbst wurden bei Raumtemperatur gemessen. Es sind zum Teil mehrere Daten für ein und dieselbe Temperatur angegeben. Die Streuung der Werte lässt sich wieder auf die eben schon geschilderte Schwierigkeit der korrekten Bestimmung des Palladiumanteils zurückführen. Dennoch ist auch hier die Tendenz für eine Goldsegregation festzustellen.

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Präparationen, die alle eine Goldanreicherung zur Oberfläche verursacht haben, wurden auch noch Präparationen durchgeführt, die Palladium an der Oberfläche anreichern. Dazu wird die bei $T = 775\,\mathrm{K}$ ausgeheilte Probe unter einem Einfallswinkel $\Psi = 30°$ bei einer Temperatur T_z 30 Minuten lang zerstäubt. Ohne dass ein anschließendes Ausheilen stattfindet, wird das Zerstäuben und das Heizen gleichzeitig beendet. Damit soll das segregierende Gold von der Oberfläche abgetragen werden. Es bleibt eine goldverarmte bzw. palladiumreiche Oberfläche übrig. Die Resultate von ISS-Messungen für diese Präparationen sind in Bild 5.3 eingezeichnet (▲). Die Temperatur gibt diesmal die Zerstäubungstemperatur T_z an; gemessen wurden die IS-Spektren wieder bei Raumtemperatur. Die Intensität für Palladium ist diesmal deutlich zu erkennen (vgl. Abb. 5.27(b)), sodass der oben erwähnte Ablesefehler gering ist. Bei $T_z = 625\,\mathrm{K}$ ist der Goldanteil der Oberfläche geringer als bei $T_z = 575\,\mathrm{K}$. Die Goldkonzentrationen für die warm zerstäubten Oberflächen sind bei den markierten Fällen eindeutig geringer als bei den ausgeheilten Oberflächen. Diese experimentellen Ergebnisse bestätigen die Theorie über die Palladiumanreicherung durch die Goldverarmung, die durch Zerstäubung verursacht wird.

Neben den ISS- sind auch AES-Messungen durchgeführt worden, deren Ergebnisse in Tabelle 5.1 zusammengefasst sind. Die AE-Spektren wurden immer bei Raumtemperatur aufgenommen. Für die Bestimmung des Konzentrationsverhältnisses wurden die Auger-Spektren, ein typisches Beispielspektrum ist in Abbildung 4.3 auf Seite 60 dargestellt, unter der Verwendung von Gleichung 2.28 ausgewertet.

Tabelle 5.1: *Prozentuale Gold-Konzentration an der $Au_3Pd(001)$-Oberfläche aus AES-Messungen. Auswertung mittels Peak-To-Peak-Methode (T: Temperatur, t: Zeitdauer, $-\frac{\partial T}{\partial t}$: Abkühlgeschwindigkeit, (∞: spontane Abkühlung mittels Kupferblock), C_{Au}: Goldkonzentration, $\overline{C}_{Au}$: Mittelwert, σ: Standardabweichung).*

Präparation	T (K)	t	$-\frac{\partial T}{\partial t}$ (K/min)	C_{Au} (at%)	$\overline{C}_{Au}$ (at%)	σ (at%)
Zerstäuben	300	2 min		76,5		
Ausheilen	525	5 min	∞	78,0		
	775	10 min	∞	80,7	81,5	1,2
		50 min	∞	82,4		
	825	10 min	∞	84,8	84,1	0,5
		84 min	∞	83,5		
		6 h	3,1	84,2		
		12 h	∞	84,0		
	875	80 min	∞	85,1		
Zerstäuben	575	30 min	∞	63,1		
	625	30 min	∞	56,4		

Die Angabe $\partial T/\partial t = \infty$ steht hier für eine Abkühlung mit Hilfe eines Kupferblocks. Dadurch sind größere Abkühlraten zu erreichen, als wenn wie üblich durch Wärmeabstrahlung abgekühlt wird. So kann man davon ausgehen, dass die sich durch das Aufheizen ergebende Oberflächenzusammensetzung beim Abkühlen näherungsweise unverändert eingefroren wird und im Rastertunnelmikroskop bei Raumtemperatur untersucht werden kann [89].

Die Ergebnisse der AES-Messungen festigen die Theorie über eine erhöhte Goldsegregation mit zunehmender Ausheiltemperatur. Dabei spielt die Zeitdauer, in der diese Temperatur gehalten wird, eine untergeordnete Rolle, wie das Beispiel vom Ausheilen bei $T = 825\,\mathrm{K}$ zeigt. Ein zwölfstündiges Ausheilen liefert nahezu die gleiche Goldkonzentration wie ein zehnminütiges. Auch eine Variation der Abkühlgeschwindigkeit ergibt keine großen Veränderungen. Nur das Zerstäuben bei gleichzeitigem Heizen der Probe liefert eine signifikante Veränderung in der Konzentration. Diese Ergebnisse sind konsistent mit denen der ISS-Messungen. Denn auch hier nimmt die Goldkonzentration, wenn im Vergleich zum reinen Ausheilen warm zerstäubt wird, wesentlich ab. Ebenfalls zeigt sich eine verringerte Konzentration an Gold bei der höheren Zerstäubungstemperatur T_z.

In den nachfolgenden Abschnitten werden die Struktur sowie die chemische Zusammensetzung der $Au_3Pd(001)$-Oberfläche nach den eben geschilderten Präparationen untersucht. Die Ergebnisse werden nicht getrennt nach der Präparation beschrieben, sondern zusammengefasst nach Untersuchungsmethoden, damit ein direkter Vergleich zwischen den Präparationen möglich ist. Im Speziellen handelt es sich dabei um die folgenden Präparationen:

A: Zerstäuben des Kristalls mit Ar^+-Ionen ($\Psi = 30°$, $E_0 = 2\,\mathrm{keV}$) mit anschließendem Ausheilen bei $T = 775\,\mathrm{K}$.

H1: Ausheilen der Probe bei $T = 775$ mit anschließendem 30-minütigen Zerstäuben des Kristalls mit Ar^+-Ionen ($\Psi = 30°$, $E_0 = 2\,\mathrm{keV}$) bei gleichzeitigem Heizen des Kristalls auf einer Temperatur $T_z = 575\,\mathrm{K}$ ohne abschließendes Ausheilen.

H2: wie Präparation H1, jedoch $T_z = 625\,\mathrm{K}$.

5.2 NICISS

Die $Au_3Pd(001)$-Oberfläche wurde verschieden präpariert und dann mit Hilfe der Ionenstreuung untersucht. So werden in Abschnitt 5.2.1 zuerst die drei Präparationen (A, H1 und H2), die im vorherigen Kapitel motiviert wurden, angewendet. Die Ergebnisse der Oberflächenuntersuchung in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Abschnitt 5.2.2 beschrieben. Die Resultate dieser beiden Teile wurden mit der gleichen Technik (Methode: elektronische Integration) erzielt. In Abschnitt 5.2.3 sind die Ergebnisse einer anderen Art von Auswertung (Methode: vollständiges Flugzeitspektrum), die auch eine zu den bisher verwendeten unterschiedliche Datenerfassung erfordert, dokumentiert. Die beiden Methoden sind in Abschnitt 3.2.3 beschrieben. Untersucht wurde dabei die Oberfläche nach den drei Präparationen A, H1 und H2.

Allgemein gültige Hinweise zur Auswertung bzw. Zusammenhänge von Modell und experimentellen Spektren sind nur im nachfolgenden Abschnitt beschrieben. Soweit übertragbar wird in den Abschnitten 5.2.2 und 5.2.3 darauf verwiesen. In den nachfolgenden Abschnitten werden Polarspektren häufig nach dem zweiten Stoßpartner benannt. Ein Goldspektrum ist also eine $I(\Psi)$-Verteilung, deren größter Energieverlust an einem Goldatom stattfand (s. Abschnitt 3.2.2).

5.2.1 NICISS-Methode: Elektronische Integration

5.2.1.1 Azimutspektren

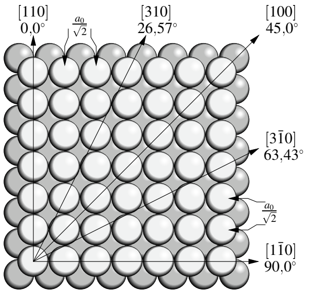
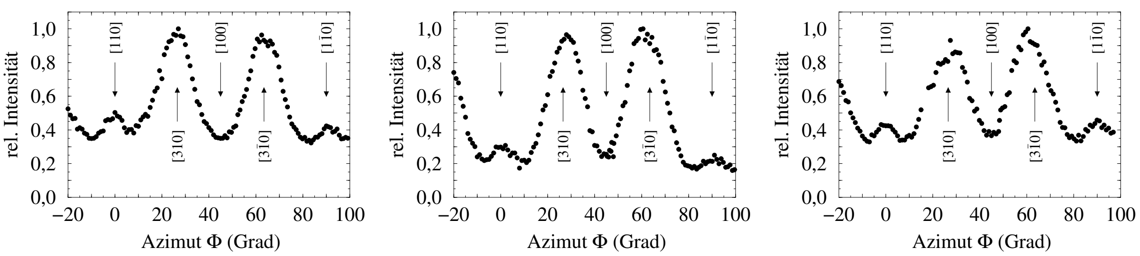


Abbildung 5.4: *Kugelmodell einer (001)-Oberfläche. Die hellen Kugeln stehen für die oberste, die dunkelen für die zweite Atomlage.*

Azimutspektren I(Φ) wurden aufgenommen, um ein Strukturmodell im Hinblick auf die Atomanordnung in den obersten Lagen zu überprüfen (vgl. Abschnitt 2.1.3.2). Bei diesen Experimenten wird ein kleiner Einfallswinkel Ψ gewählt. Der Streuwinkel ist durch die Apparatur vorgegeben ($\Theta = 165°$).

Jedem Minimum in den Spektren von Abb. 5.5 entspricht eine Kette von Oberflächenatomen (s. Abb. 5.4). Die azimutalen Richtungen, in denen diese Ketten verlaufen, sind in den Teilbildern angegeben. Weitere Erläuterungen zum Zusammenhang zwischen experimentellen Spektren und Oberflächenstruktur anhand der Abbildungen 5.4 und 5.5 sind von der $Au_3Pd(113)$-Obfläche (s. Kapitel 4.2.1) übertragbar. Bei dieser Oberfläche tritt noch eine Besonderheit auf, nämlich dass in den eigentlichen Minima der [110]- und [1$\bar{1}$0]-Richtung ein kleines, lokales Maximum zu finden ist. Ursache dafür ist eine bestimmte Streugeometrie, bei der besonders viele Ionen auf die zweite Lage fokussiert werden und damit zur Rückstreuung beitragen [65]. Dieser Effekt, der *fluxpeaking* genannt wird, ist nebensächlich für die hier durchgeführte Strukturuntersuchung und wird deshalb nicht weiter analysiert.



(a) *Präp. A, $\Psi = 20{,}0°$.* **(b)** *Präp. H1, $\Psi = 20{,}0°$.* **(c)** *Präp. H2, $\Psi = 17{,}5°$.*

Abbildung 5.5: *Azimutspektren (zweites Atom Gold) für verschiedene Präparationen gemessen (Ne^+-Projektile, $E_0 = 2080\,eV$, $\Theta = 165°$).*

Eine Art Projektion der realen Struktur der Kristalloberfläche stellen somit die Azimutspektren dar. Die Azimutspektren aus Bild 5.5 weisen typische Rückstreuintensitäten für eine (001)-Oberfläche auf. Das Auftreten nur dieser Minima ([110], [100], [1$\bar{1}$0]) in dem betrachteten Quadranten ist ein sicheres Zeichen für die (1×1)-Struktur der $Au_3Pd(001)$-Oberfläche nach den drei durchgeführten Präparationen.

Präparationsbedingte Unterschiede sind nur in den Höhen der Intensitäten festzustellen. Tabelle 5.2 fasst sie für die verschiedenen Richtungen zusammen. Die Richtungen [110] und [1$\bar{1}$0] unterscheiden sich nach dem Modell nicht. Die für die Ionenstreuung wichtigen Atomabstände sind die gleichen. Darum werden die Werte für diese Richtungen in der Tabelle gemittelt und der Richtung [110] zugeordnet. Entsprechendes gilt für die anderen azimutalen Richtungen.

Tabelle 5.2: *Vergleich von gemittelten Intensitäten für Au-Azimutspektren bei verschiedenen Präparationen (min: Minimum, max: Maximum).*

Größe	Präp. A	Präp. H1	Präp. H2
$[110]_{min}$	0,3577	0,1894	0,3453
$[110]_{max}$	0,4615	0,2838	0,4608
$[100]_{min}$	0,3566	0,2436	0,3783

5.2.1.2 Polarspektren

Die Ziele der Polarspektrenauswertung sind aus Abschnitt 4.2.2 bekannt, dennoch sollen sie kurz wiedergegeben werden. Ziel der Auswertung der I(Ψ)-Kurven ist es, (i) nachzuprüfen, ob es sich tatsächlich um eine (1×1)-Struktur handelt, (ii) etwas über eine eventuelle chemische Ordnung auszusagen, (iii) die Atomabstände zu vermessen und (iv) die Debye-Temperatur von Au und Pd der $Au_3Pd(100)$-Oberfläche unter der Vernachlässigung der Korrelation zwischen den schwingenden Atomen zu bestimmen.

Die Messungen erfolgten in der [110]- und der [100]-Richtung, denn diese stellen laut Azimutspektrum ausgeprägte Ketten dar. Für die Bestimmung einer eventuellen Relaxation ist die [100]-Richtung wichtig. Die Atome der obersten und der zweiten Lage liegen in der Einfallsebene, die diese Richtung enthält, direkt untereinander.

Für die Auswertung wurde ein Programmpaket benutzt, das in Kapitel 3.2.3 vorgestellt wurde. Bei den Goldspektren wurden damit, soweit nachfolgend nichts anderes angegeben wird, drei Parameter automatisch gefittet: erstens die Schwingungsamplitude σ_r, zweitens die Gewichtung der Teilfits g und drittens die Verschiebung des experimentellen Spektrums $\Delta\Psi$. Der Parameter Verschiebung ist notwendig, da eine experimentelle Eichung der Skala nicht genauer als bis auf 0,5° möglich ist. Der Abstand der beiden Streupartner, aus dem sich die Gitterkonstante a_0 berechnen lässt, kann als vierter Parameter in diskreten Werten gefittet werden. Bei den Palladiumspektren ist die Verschiebung nicht mehr gefittet worden, da der bei den Goldspektren ermittelte Wert verwendet wurde. Als Optimierungsverfahren diente die Chi-Quadrat-Methode (s. Abschnitt 2.5.2), die einen Wert für die Güte der Anpassung (Q, s. Gl. 2.40) liefert. Er ist neben den entsprechenden Fitergebnissen mit angegeben.

[110]-Richtung In diesem Abschnitt werden Polarspektren vorgestellt, die in [110]-Richtung aufgenommen wurden. Abbildung 5.6 zeigt die angefitteten Spektren für Gold, Abb. 5.6 (linke Spalte), und Palladium, Abb. 5.6 (rechte Spalte). Dargestellt sind die jeweils möglichen Teilfits, die Summe der beiden Teilfits und die Fitgrenzen. Tabelle 5.3 fasst die Ergebnisse der Anpassungsrechnung zusammen, bis auf den Atomabstand der zu 2,82 Å bei allen Präparationen gefittet wurde, dem eine Gitterkonstante von 3,99 Å entspricht.

Im Bereich des Einfallswinkels $\Psi \sim 20°$ in den Polarspektren von Abbildung 5.6 gibt es Differenzen zwischen experimentellen Daten und dem Ergebnis der Simulationsrechnung. Sie können durch Defekte der Oberflächenstruktur in dieser azimutalen Richtung erklärt werden. Auf die Anpassungsrechnungen bzw. deren Ergebnisse haben diese Defekte keinen Einfluss.

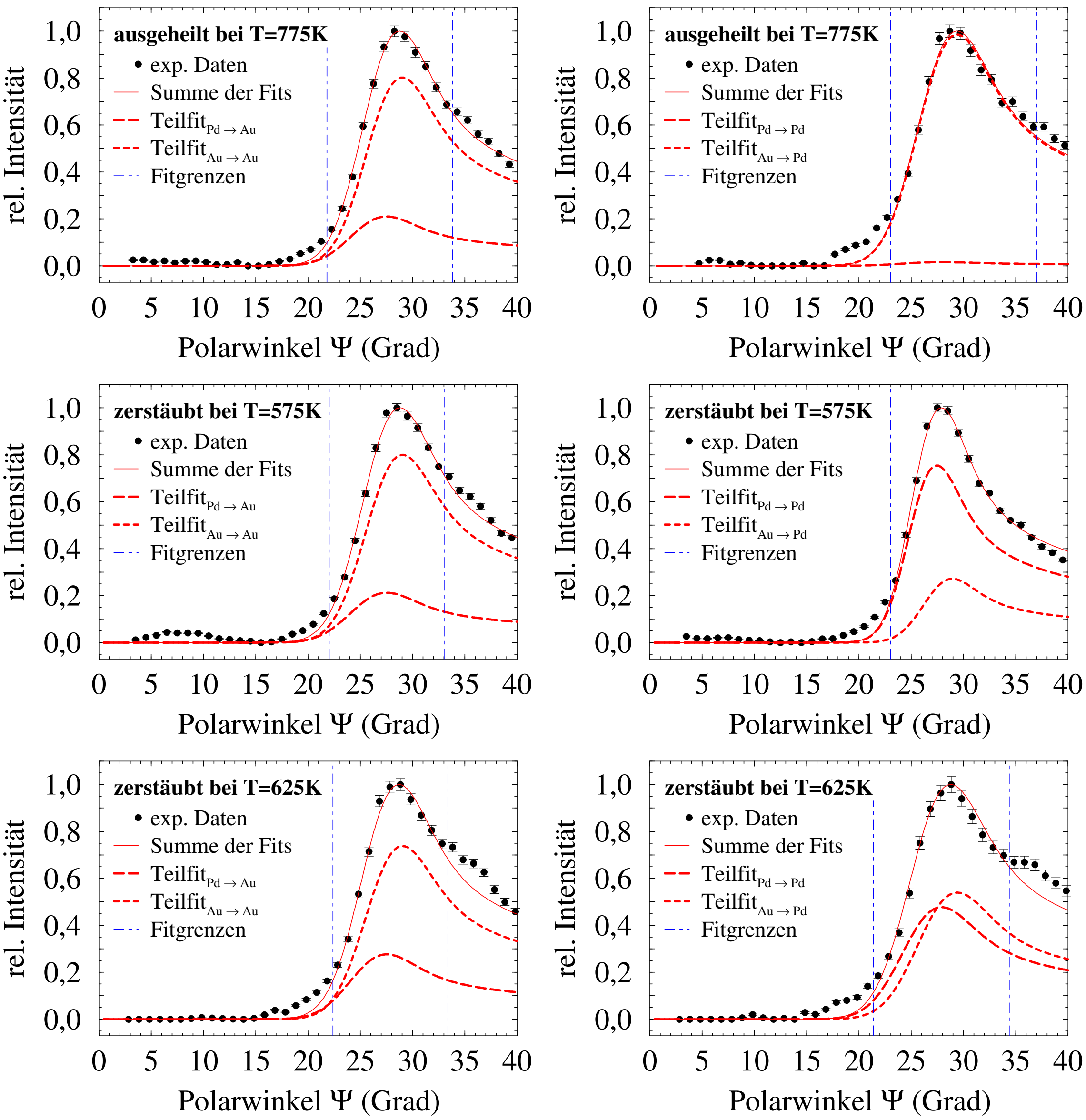
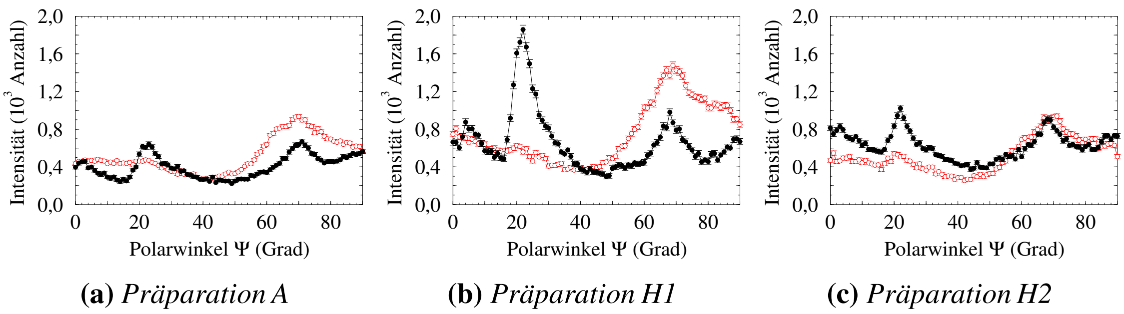


Abbildung 5.6: *Polarspektren (Au links , Pd rechts) der azimutalen Richtung [110] bei verschiedenen Präparationen gemessen (Ne$^+$-Projektile, $E_0 = 2080\,eV$, $\Theta = 165°$, eI-Methode). Die Anpassungen sind als Linien dargestellt. Der Anpassungsbereich ist durch die senkrechten, unterbrochenen Linien markiert. Ergebnisse der Anpassung: s. Tabelle 5.3.*

Tabelle 5.3: *Ergebnisse der Anpassungsrechnungen für Au- und Pd-Polarspektren in [110] bei verschiedenen Präparationen (Q: Güte der Anpassung, g: Gewichtungsfaktor, d. h. Anteil des Teilfits mit Pd als erstem Streupartner an der Summe der Teilfits, σ_r: Schwingungsamplitude, senkrecht zur Oberfläche, Θ_D: Oberflächen-Debye-Temperatur, berechnet für $T = (300 \pm 10)\,K$ mit Gln. 2.21 und 2.22).*

2. Atom	Größe	Präp. A	Präp. H1	Präp. H2
Au	Q	$4{,}262 \cdot 10^{-2}$	$4{,}961 \cdot 10^{-4}$	$9{,}512 \cdot 10^{-2}$
	g	$0{,}2 \pm 1{,}0$	$0{,}2 \pm 0{,}8$	$0{,}3 \pm 1{,}5$
	σ_r (pm)	$12{,}7 \pm 1{,}2$	$12{,}9 \pm 1{,}0$	$12{,}9 \pm 1{,}4$
	Θ_D (K)	166 ± 16	163 ± 13	163 ± 18
Pd	Q	$5{,}497 \cdot 10^{-2}$	$5{,}476 \cdot 10^{-1}$	$1{,}222 \cdot 10^{-2}$
	g	$0{,}02 \pm 0{,}90$	$0{,}75 \pm 0{,}02$	$0{,}47 \pm 0{,}05$
	σ_r (pm)	$13{,}1 \pm 0{,}2$	$10{,}1 \pm 0{,}1$	$13{,}8 \pm 0{,}3$
	Θ_D (K)	219 ± 5	284 ± 6	208 ± 6

[100]-Richtung Polarwinkelspektren der [100]-Richtung werden in diesem Abschnitt vorgestellt. Sie sind in den Abbildungen 5.7 und 5.8 gezeigt. Hier ist bei kleinen Polarwinkeln Ψ nur die erste Lage sichtbar. Auffällig ist, dass bei der Präparation A, das Palladiumspektrum keine deutliche Intensität im Bereich des kritischen Winkels, der dem Abstand von Streupartnern in der ersten Lage entspräche, vorhanden ist (s. Abb. 5.7(a)). Dies bedeutet, dass es in der ersten Atomlage kein Palladium gibt. Für die Anpassungsrechnung ergibt sich daraus, dass das Palladiumspektrum nicht gefittet wird und der Gewichtungsfaktor g beim Goldspektrum entfällt.



(a) *Präparation A* **(b)** *Präparation H1* **(c)** *Präparation H2*

Abbildung 5.7: *Polarspektren (zweites Atom: Au $\bullet$, Pd $\circ$) der azimutalen Richtung [100] nach verschiedenen Präparationen. Es sind Rohdaten (Ne^+-Projektile, $E_0 = 2080\,eV$, $\Theta = 165°$).*

Bei den Präparationen, in denen warm zerstäubt wurde, ist Palladium in der obersten Lage mit einem geringen Anteil vorhanden (s. Abb. 5.7(b) und 5.7(c)). Die Intensität bei $T = 625\,K$ ist größer als bei $575\,K$. Folglich gilt die für die [110]-Richtung beschriebene Vorgehensweise bei der Anpassung hier entsprechend. Die Fitergebnisse mit Ausnahme des Atomabstands sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Der Atomabstand ist in dieser Richtung der Gitterkonstante a_0 gleich. Er wurde zu 3,99 Å bei allen Präparationen gefittet.

Im Vergleich zu den Polarspektren in der [110]-Richtung fällt die hohe Intensität für Einfallswinkel $\Psi < 10°$ bei den Spektren in Abbildung 5.8 auf. Sie ist auf eine Streuung an der Kristallkante und durch Rückstreuung an Stufenkanten erklärbar. An diesen Stellen treten Einfachstöße auf.

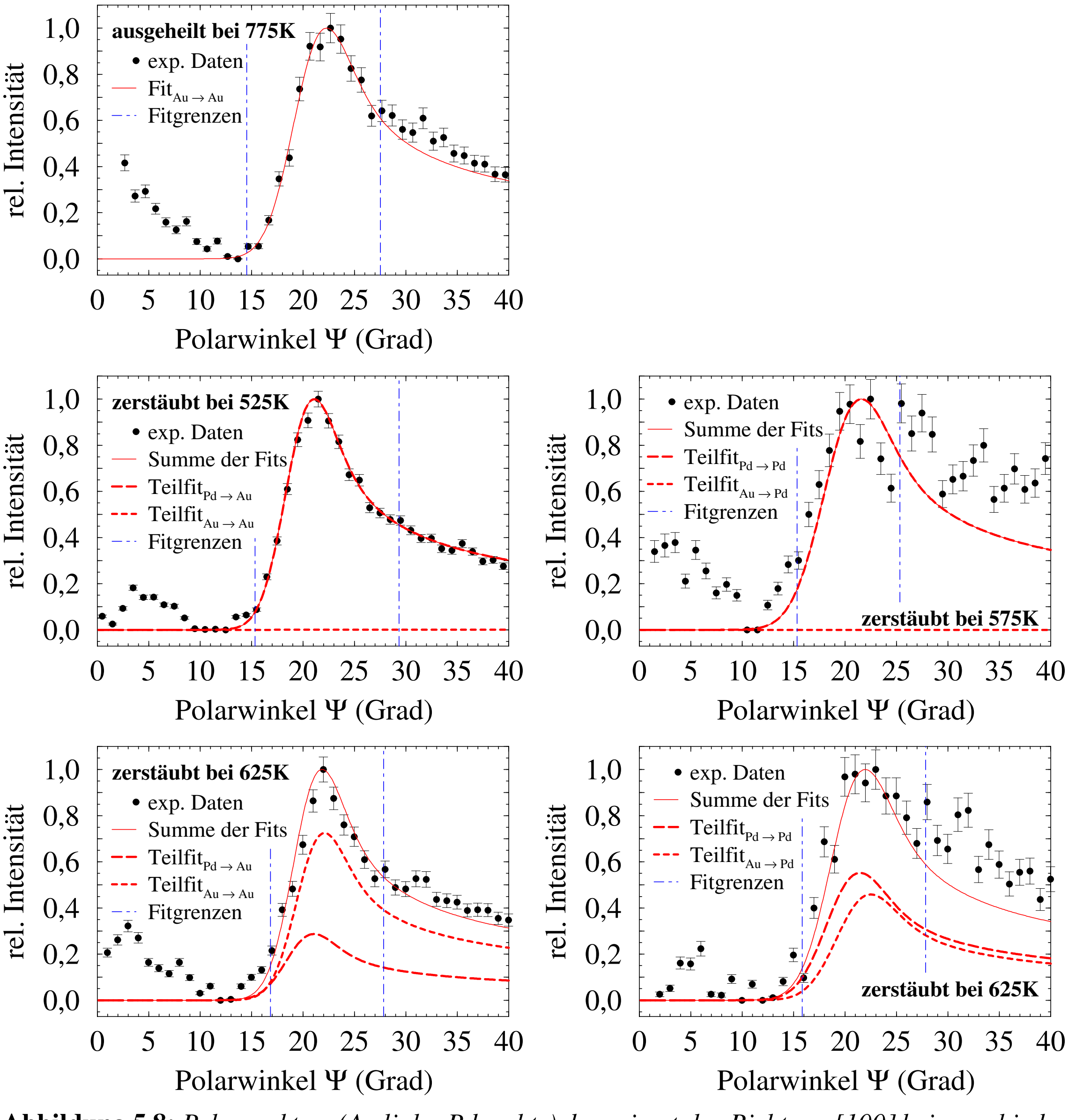
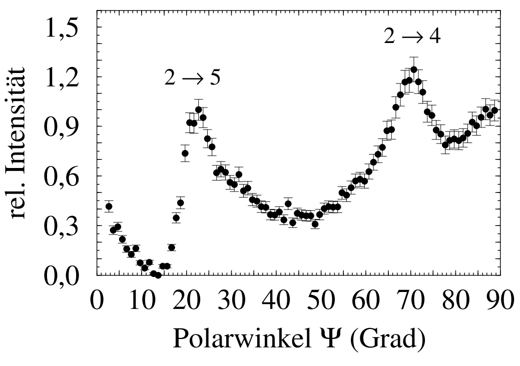


Abbildung 5.8: *Polarspektren (Au links, Pd rechts) der azimutalen Richtung [100] bei verschiedenen Präparationen gemessen (Ne$^+$-Projektile, $E_0 = 2080\,eV$, $\Theta = 165°$, eI-Methode). Quantitative Analyse des ersten Maximums der Spektren aus Abbildung 5.7. Die Anpassungen sind als Linien dargestellt. Der Anpassungsbereich ist durch die senkrechten, unterbrochenen Linien markiert. Ergebnisse der Anpassung: s. Tabelle 5.4. Kein Pd bei der Präparation A vorhanden.*

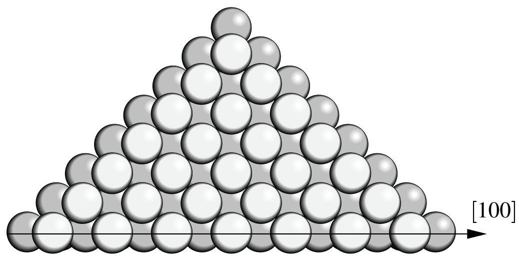
Tabelle 5.4: *Ergebnisse der Anpassungsrechnungen für Au- und Pd-Polarspektren in [100] nach verschiedenen Präparationen (Q: Güte der Anpassung, g: Gewichtungsfaktor, d. h. Anteil des Teilfits mit Pd als erstem Streupartner an der Summe der Teilfits, σ_r: Schwingungsamplitude, senkrecht zur Oberfläche, Θ_D: Oberflächen-Debye-Temperatur, berechnet für $T = (300 \pm 10)$K mit Gln. 2.21 und 2.22). Bei Präparation A ist kein Pd vorhanden.*

2. Atom	Größe	Präp. A	Präp. H1	Präp. H2
Au	Q	$1{,}332 \cdot 10^{-1}$	$1{,}426 \cdot 10^{-1}$	$1{,}823 \cdot 10^{-5}$
	g	0	$1{,}0 \pm 0{,}4$	$0{,}3 \pm 2{,}1$
	σ_r (pm)	$16{,}7 \pm 0{,}5$	$14{,}8 \pm 0{,}7$	$14{,}4 \pm 1{,}9$
	Θ_D (K)	126 ± 5	142 ± 7	146 ± 19
Pd	Q		$1{,}841 \cdot 10^{-8}$	$1{,}510 \cdot 10^{-4}$
	g		$1{,}0 \pm 0{,}2$	$0{,}55 \pm 0{,}17$
	σ_r (pm)		$19{,}1 \pm 1{,}1$	$17{,}2 \pm 0{,}8$
	Θ_D (K)		150 ± 9	169 ± 8

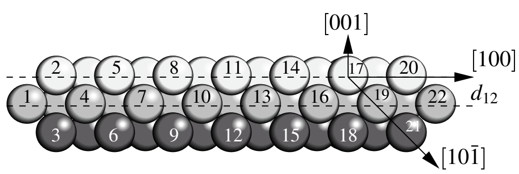
Relaxation Eingangs des Abschnitts wurde schon erwähnt, dass der [100]-Richtung eine besondere Rolle zukommt. Abbildung 5.9(b) zeigt, dass in der Einfallsebene, die diese Richtung enthält, die Atome aller Lagen untereinander liegen. Man kann nur zwei Lagen erkennen, weil die $Au_3Pd(001)$-Oberfläche eine *ABAB*...-Stapelfolge der Atomlagen besitzt.



(a) *Au-Polarspektrum, $\Phi = [100]$, Zahlen sind Atompositionen aus (c)*



(b) *Kugelmodell, Aufsicht*



(c) *Kugelmodell, Vorderansicht*

Abbildung 5.9: *Bestimmung des Lagenabstands d_{12} bei $Au_3Pd(001)$ aus dem Peakabstand im Spektrum (a). Kugelmodelle, erzeugt mit [100], stellen den Schnitt für $\Phi = [100]$ in der Aufsicht (b) und in der Vorderansicht (c) dar.*

Das erste Maximum im Spektrum in Abbildung 5.9(a) wird von Atomen, die sich beide in der obersten Lage befinden, verursacht, so z. B. von den Atompaaren $2 \rightarrow 5$, $5 \rightarrow 8$, usw. (s. Abb. 5.9(c)). Vergrößert man in [100]-Richtung den Polarwinkel über den kritischen

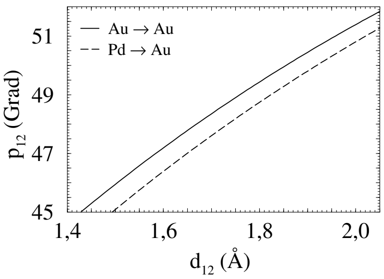


Abbildung 5.10: *Lagenabstand d_{12} als Funktion vom Peakabstand p_{12}. Die durchgezogene Linie steht für Au-Au-Stöße und die gestrichelte für Pd-Au-Stöße.*

Winkel hinaus, ergibt sich ein weiteres Maximum im Polarspektrum (s. Abb. 5.9(a)). Das rückstreuende zweite Atom liegt nun nicht mehr in der ersten Lage, sondern es befindet sich in einer tieferen. Der zweite Peak wird also beispielsweise durch Stöße an den Atompaaren $2 \rightarrow 4$, $5 \rightarrow 7$, usw. (s. Abb. 5.9(c)) hervorgerufen. Aus dem Abstand p_{12} der ersten beiden Peaks lassen sich, wie in Abschnitt 2.1.3.4 beschrieben, Informationen über den Abstand der beiden Lagen gewinnen.

In Tabelle 5.5 sind die experimentell bestimmten Werte für p_{12} aufgeführt. Sie sind kleiner als die vom Modell vorhergesagten ($p_{12} = 50{,}88°$ für Pd-Au- und $p_{12} = 51{,}46°$ für Au-Au-Streuung, bei $d_{12,\mathrm{Vol}} = 2{,}0085$ Å). Daraus kann geschlossen werden, dass eine Kontraktion vorliegt. Mit Hilfe von Abbildung 5.10, die den Peakabstand p_{12} als Funktion des Lagenabstands d_{12} zeigt, kann der tatsächliche Lagenabstand ermittelt werden. Danach kann die Kontraktion in Bezug auf den Lagenabstand im Volumen $d_{12,\mathrm{Vol}} = 2{,}0085$ Å bestimmt werden.

Entsprechend den Ausführungen des Abschnitts 4.2.2.3 sind die Polarwinkel zur Bestimmung von p_{12} wieder bei unterschiedlichen Punkten (90% und 100% der jeweiligen Maximalintensität) in den Goldpolarspektren aus Abbildung 5.7 abgelesen worden. Diesmal ist das jeweilige zweite Maximum nicht wesentlich breiter als das erste, wie es bei der $Au_3Pd(113)$-Oberfläche der Fall war. Demzufolge differieren die Werte für die Lagenabstände d_{12} auch nicht so stark (s. Tabelle 5.5).

Für die warm zerstäubten Oberflächen (Präparationen H1 und H2) gibt es außerdem noch die Ungewissheit, ob Gold oder Palladium der Streupartner ist. In Bild 5.10 sind die Auswirkungen zu sehen. Bedingt durch den schmaleren Schattenkegel von Palladium gegenüber Gold, ist der Peakabstand p_{12} für Pd-Au-Streuung bei gleichem Lagenabstand d_{12} geringer als bei Au-Au-Streuung. Folglich wird der tatsächliche Wert für d_{12} aus einem gemittelten Wert zwischen den beiden theoretisch möglichen Lösungen liegen. Die Ergebnisse der Rechnungen und Überlegungen sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

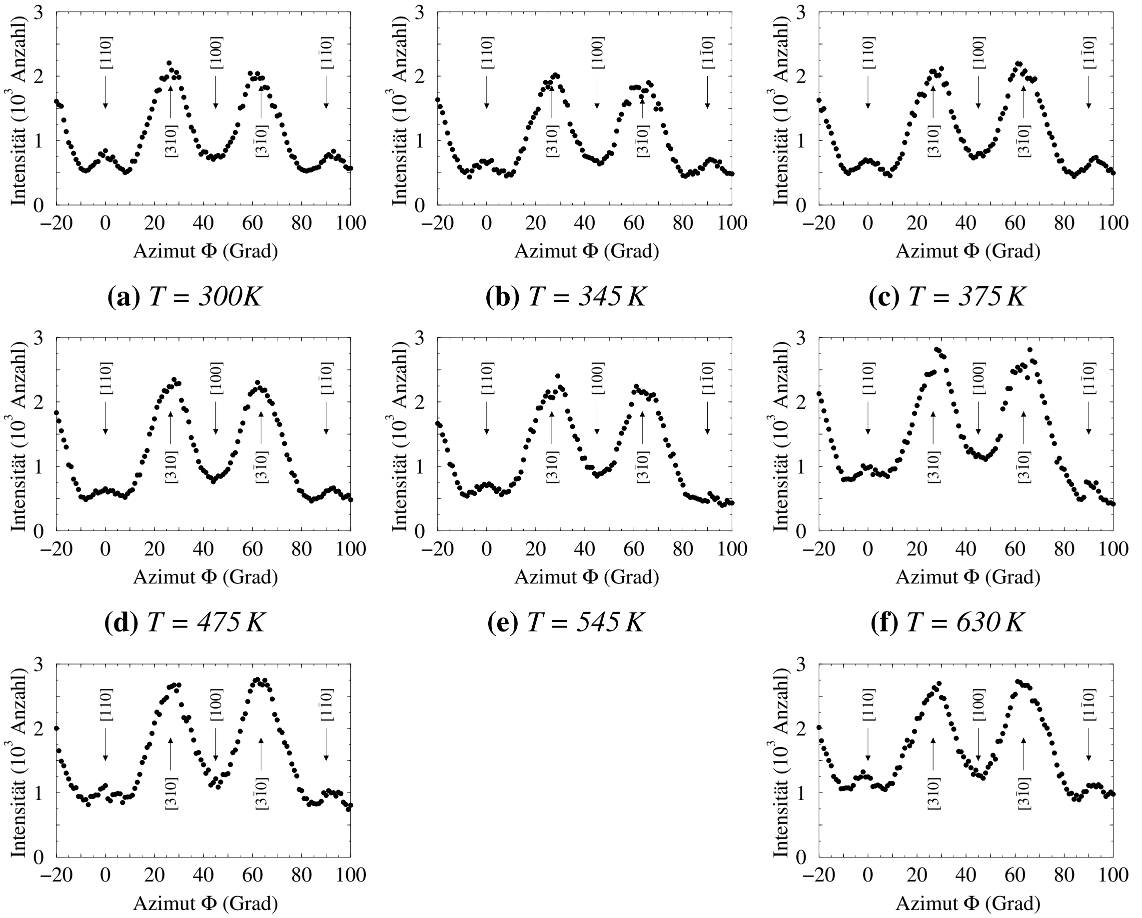
Tabelle 5.5: *Lagenabstand d_{12} für $Au_3Pd(001)$ nach drei verschiedenen Präparationen (SG: Streugeometrie, σ: Unsicherheit der jeweiligen Größen, x: Winkelablesung bei x·Peakmaximum, p_{12}: Peakabstand, d_{12}: Lagenabstand, kon: Kontraktion bezogen auf Volumen-Lagenabstand $\Delta d_{12}/d_{12}$).*

SG	Größe	σ	Präp. A		Präp. H1		Präp. H2	
	x		0,9	1,0	0,9	1,0	0,9	1,0
	p_{12} (°)	±0,5	47,5	48,0	45,5	46,5	46,0	46,0
Au→Au	d_{12} (Å)	±0,05	1,63	1,67	1,45	1,55	1,51	1,51
	kon (%)	±3	-19	-17	-28	-23	-25	-25
Pd→Au	d_{12} (Å)	±0,05	1,69	1,74	1,53	1,61	1,57	1,57
	kon (%)	±3	-16	-13	-24	-20	-22	-22

5.2.2 NICISS-Methode: Elektronische Integration — Messung in Abhängigkeit von der Temperatur

5.2.2.1 Azimutspektren

Ausgehend von einer zerstäubten Oberfläche bei Raumtemperatur wurden bei schrittweiser Erhöhung der Temperatur bis auf einen Maximalwert von $T = 775\,\mathrm{K}$ Azimutspektren aufgenommen. Anhand dieser Spektren, siehe Abbildung 5.11, sollen Aussagen über den möglichen Verlauf der Umordnung der Oberfläche in den verschiedenen Azimutrichtungen getroffen werden.



(a) *T = 300K* **(b)** *T = 345 K* **(c)** *T = 375 K*

(d) *T = 475 K* **(e)** *T = 545 K* **(f)** *T = 630 K*

(g) *T = 700 K* **(h)** *T = 775 K*

Abbildung 5.11: *Azimutspektren (2. Atom Au) bei verschiedenen Temperaturen gemessen (Ne^+-Projektile, $E_0 = 2080\,eV$, $\Psi = 17{,}5°$, Θ=165°). Spektrum (a) ist direkt nach Zerstäuben gemessen.*

Sämtliche Spektren weisen die charakteristischen Minima für die (1×1)-Struktur auf (vgl. Abschnitt 5.2.1.1), sogar schon nach dem Zerstäuben. Allerdings ändern sich die Intensitäten in den einzelnen azimutalen Richtungen. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Intensität in den Minima zu. Da aber auch die Intensität bei den Maxima z. T. zunimmt, sind die Minimumintensitäten bezogen auf die Maximumintensität der [310]-Richtung in Abbildung 5.12 als Funktion der Temperatur dargestellt. Hierbei sind wieder die Werte für physikalisch gleiche Richtungen gemittelt worden (vgl. Abschnitt 5.2.1.1).

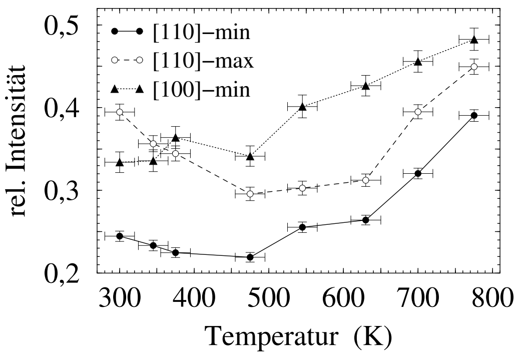


Abbildung 5.12: *Rückstreuintensitäten der verschiedenen Richtungen in Abhängigkeit der Temperatur T (min: Minimum, max: Maximum).*

Die Intensitäten in der [100]- und [110]-Richtung nehmen von dem anfänglichen Wert nach Zerstäuben bis zur Temperatur 475 K ab. Die Ursache liegt vermutlich im Beseitigen von Adatomen in diesen Richtungen. Die ansteigende Temperatur erhöht die Beweglichkeit der Oberflächenatome, sie können sich nun energetisch günstig anordnen. Im Zweier-Stoß-Modell betrachtet, tauchen sie quasi in den Schattenkegel ihres Vorgängers ein. Durch die Abschattung können sie nicht mehr zur Rückstreuintensität beitragen, die Intensität sinkt. Dieser Prozess wird mit weiter steigender Temperatur von zwei anderen überlagert. Durch die Temperaturzunahme schwingen die Atome nun auch vermehrt, sie werden stärker ausgelenkt. Zum anderen kommt es zu thermisch induzierter Unordnung, z. B. Erzeugung von Adatomen. Durch diese Effekte erreichen Atome den Rand des Schattenkegels, der von dem jeweils vorhergehenden Atom gebildet wird. Damit tragen sie zur Rückstreuung bei, die Intensität in den Minima nimmt zu. Für dieses Modell spricht auch die Tatsache, dass die Intensitätserhöhung in den verschiedenen Richtungen gleichzeitig, d. h. ab 475 K, beginnt.

5.2.2.2 Polarspektren

In den durch die Azimutspektren bekannten Hauptrichtungen, [110] und [100], wurden Polarspektren aufgenommen. Da sie direkt nach dem jeweiligen Azimutspektrum aufgenommen worden sind, ist die Temperatur im Rahmen der Unsicherheiten konstant geblieben.

Die Ziele dieser Auswertung, die Anmerkungen zu den Richtungen sowie die Hinweise zum Optimierungsverfahren der Anpassungsparameter sind analog zu denen, die in Abschnitt 5.2.1.2 beschrieben wurden.

Der Atomabstand wurde für beide Richtung bei allen Temperaturen gefittet. Aus ihm ließ sich immer eine Oberflächengitterkonstante von 3,99 Å berechnen.

[110]-Richtung Abbildungen 5.13 bzw. 5.14 zeigen die angefitteten Spektren für Gold bzw. Palladium. Dargestellt sind neben dem experimentellen Spektrum die jeweils möglichen Teilfits, die Summe der beiden Teilfits und die Fitgrenzen.

Tabelle 5.6 fasst die Ergebnisse der Anpassung für die Au- und Palladiumspektren zusammen.

Tabelle 5.6: *Ergebnisse der Anpassungsrechnungen für Au- und Pd–Polarspektren in [110] bei verschiedenen Temperaturen (T: Temperatur, Q: Güte der Anpassung, g: Gewichtungsfaktor, d. h. Anteil des Teilfits mit Pd als erstem Streupartner an der Summe der Teilfits,* σ_r*: Schwingungsamplitude,* σ_r*: Schwingungsamplitude, senkrecht zur Oberfläche,* Θ_D*: Oberflächen-Debye-Temperatur, berechnet für* $\sigma_T = \pm 20\,K$ *mit Gln. 2.21 und 2.22).*

2. Atom	T (K)	Q	g	σ_r (pm)	Θ_D (K)
Au	300	$9{,}669 \cdot 10^{-4}$	$0{,}2 \pm 0{,}7$	$12{,}6 \pm 0{,}8$	167 ± 12
	345	$5{,}631 \cdot 10^{-4}$	$0{,}2 \pm 0{,}8$	$12{,}0 \pm 1{,}2$	188 ± 20
	375	$9{,}457 \cdot 10^{-4}$	$0{,}2 \pm 0{,}7$	$13{,}4 \pm 0{,}8$	176 ± 12
	475	$2{,}510 \cdot 10^{-1}$	$0{,}8 \pm 0{,}5$	$14{,}6 \pm 0{,}7$	181 ± 10
	545	$1{,}258 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \pm 0{,}5$	$15{,}1 \pm 0{,}7$	188 ± 9
	630	$1{,}953 \cdot 10^{-1}$	$0{,}0 \pm 0{,}6$	$16{,}2 \pm 1{,}0$	188 ± 12
	700	$2{,}376 \cdot 10^{-5}$	$1{,}0 \pm 0{,}4$	$18{,}5 \pm 0{,}7$	174 ± 7
	775	$7{,}599 \cdot 10^{-1}$	$0{,}1 \pm 0{,}8$	$17{,}3 \pm 1{,}0$	196 ± 12
Pd	300	$9{,}953 \cdot 10^{-3}$	$0{,}29 \pm 0{,}05$	$11{,}8 \pm 0{,}4$	243 ± 12
	345	$9{,}112 \cdot 10^{-1}$	$0{,}19 \pm 0{,}05$	$13{,}9 \pm 0{,}4$	221 ± 9
	375	$1{,}884 \cdot 10^{-12}$	$0{,}44 \pm 0{,}04$	$11{,}8 \pm 0{,}4$	272 ± 12
	475	$1{,}577 \cdot 10^{-1}$	$0{,}95 \pm 0{,}04$	$14{,}1 \pm 0{,}2$	256 ± 7
	545	$1{,}671 \cdot 10^{-1}$	$1{,}00 \pm 0{,}05$	$15{,}8 \pm 0{,}2$	245 ± 6
	630	$8{,}483 \cdot 10^{-4}$	$0{,}01 \pm 0{,}06$	$16{,}8 \pm 0{,}4$	248 ± 7
	700	$3{,}231 \cdot 10^{-9}$	$1{,}00 \pm 0{,}08$	$19{,}5 \pm 0{,}4$	225 ± 6
	775	$5{,}210 \cdot 10^{-1}$	$0{,}03 \pm 0{,}08$	$17{,}6 \pm 0{,}5$	262 ± 8

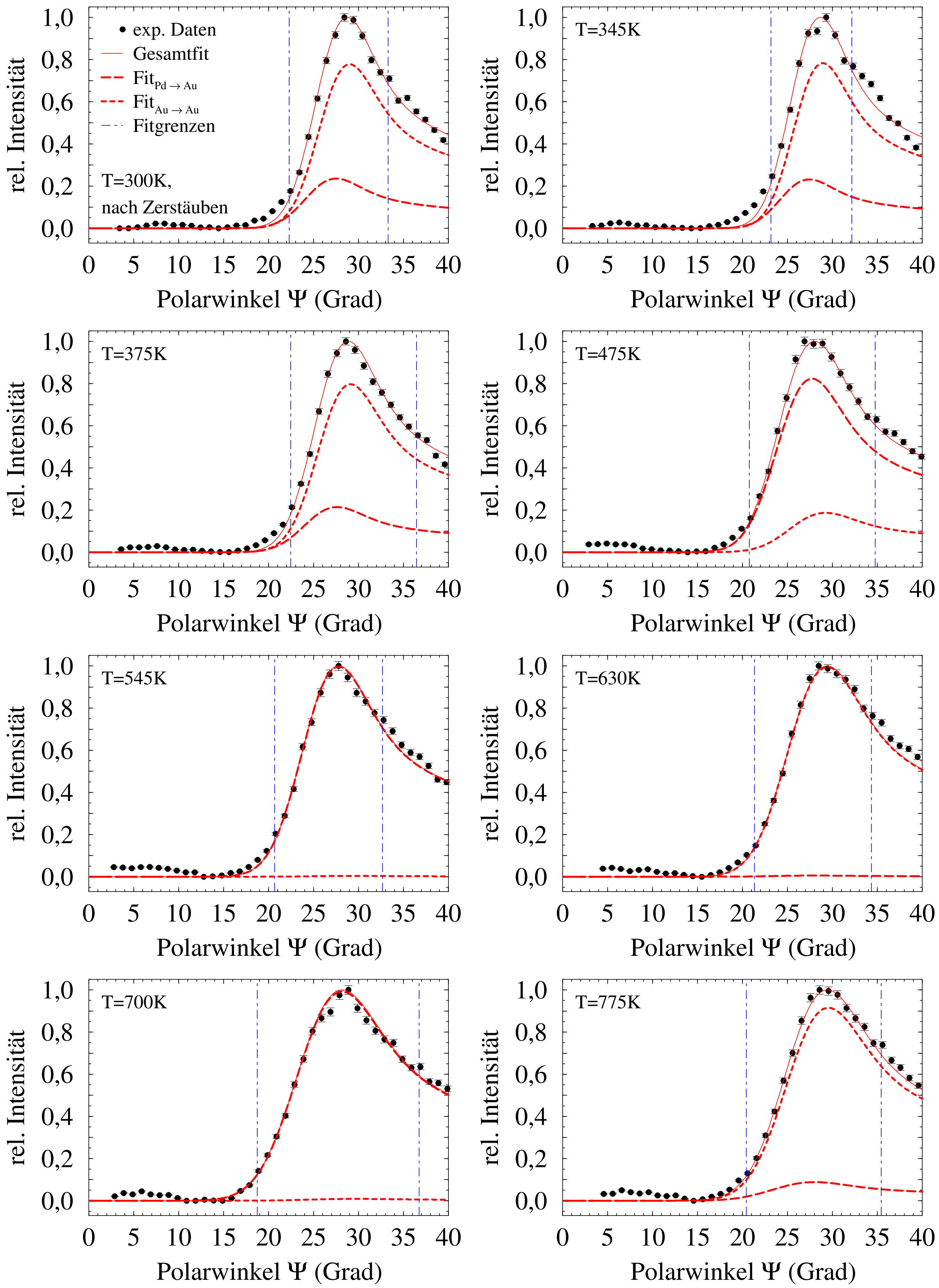


Abbildung 5.13: *Au-Polarspektren der azimutalen Richtung [110] bei verschiedenen Temperaturen gemessen (Ne^+-Projektile, $E_0 = 2080\,eV$, $\Theta = 165°$, eI-Methode). Die Anpassungen sind als Linien dargestellt. Der Anpassungsbereich ist durch die senkrechten, unterbrochenen Linien markiert. Für alle Spektren gilt die oben links angegebene Legende. Ergebnisse der Anpassungen: s. Tabelle 5.6.*

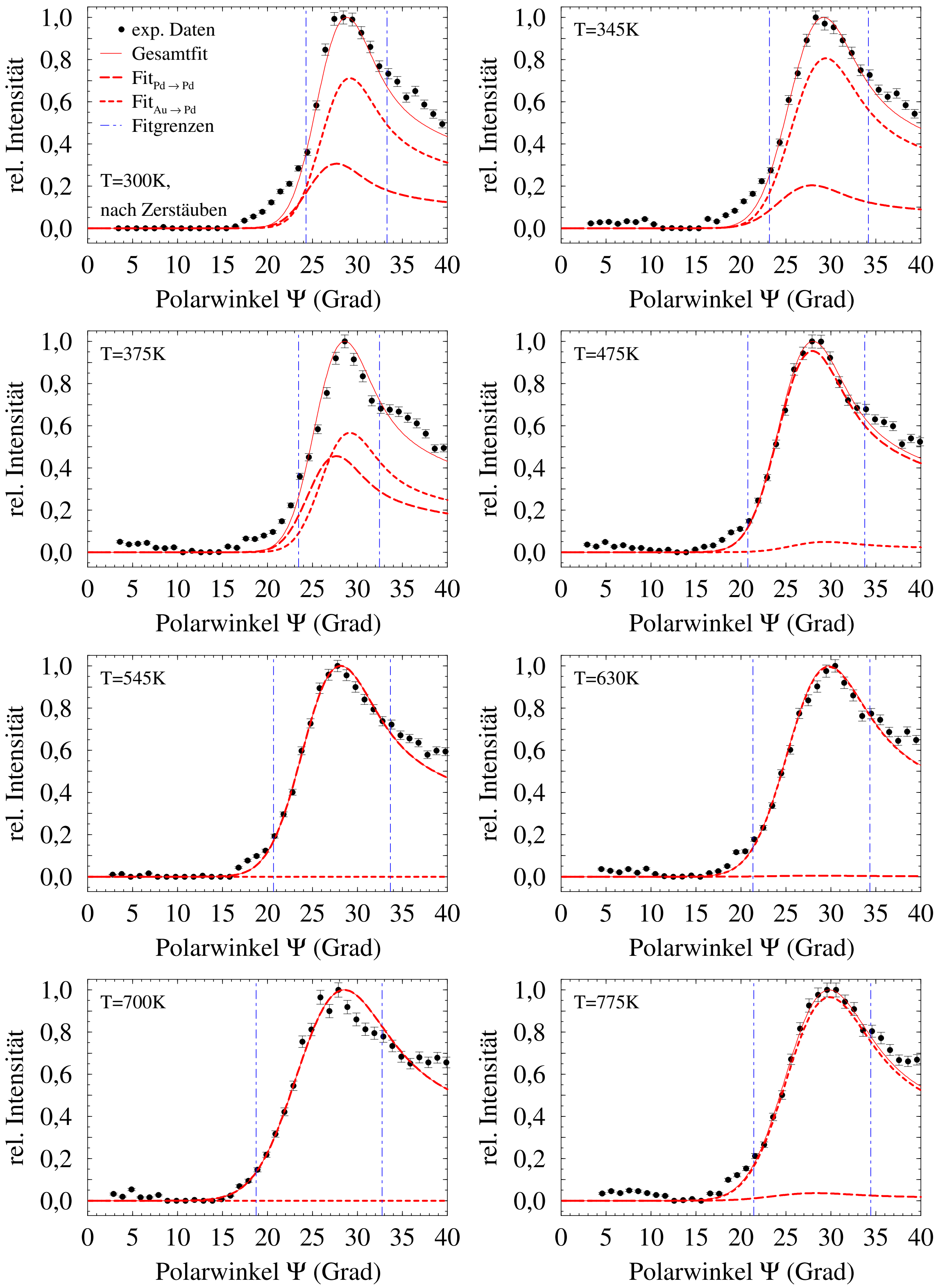


Abbildung 5.14: *Pd-Polarspektren der azimutalen Richtung [110] bei verschiedenen Temperaturen gemessen (Ne^+-Projektile, $E_0 = 2080\,eV$, $\Theta = 165°$, eI-Methode). Die Anpassungen sind als Linien dargestellt. Der Anpassungsbereich ist durch die senkrechten, unterbrochenen Linien markiert. Für alle Spektren gilt die oben links angegebene Legende. Ergebnisse der Anpassungen: s. Tabelle 5.6.*

[100]-Richtung In diesem Abschnitt werden Polarwinkelspektren der [100]-Richtung vorgestellt. Während sie in Abbildung 5.15 komplett und unbehandelt für Gold und Palladium dargestellt sind, zeigt Abbildung 5.16 die angefitteten Spektren für Gold und Abbildung 5.17 die für Palladium.

Offensichtlich nimmt bei den Palladiumpolarspektren mit zunehmender Temperatur die Intensität im Bereich des kritischen Winkels, der dem Abstand der Streupartner in der ersten Lage entspräche, ab (s. Abb. 5.15). Spätestens ab 475 K ist kein Peak mehr zu erkennen, die oberste Lage besteht nur aus Goldatomen. Infolgedessen werden für die Temperaturen 475 K, 545 K, 630 K, 700 K und 775 K keine Palladiumspektren mehr gefittet und bei den entsprechenden Goldspektren entfällt der Gewichtungsfaktor g. Dargestellt sind in den einzelnen Bildern neben dem experimentellen Spektrum die jeweils möglichen Teilfits, die Summe der beiden Teilfits und die Fitgrenzen. Tabelle 5.7 fasst die Ergebnisse der Anpassung für die Gold- und Palladiumspektren zusammen.

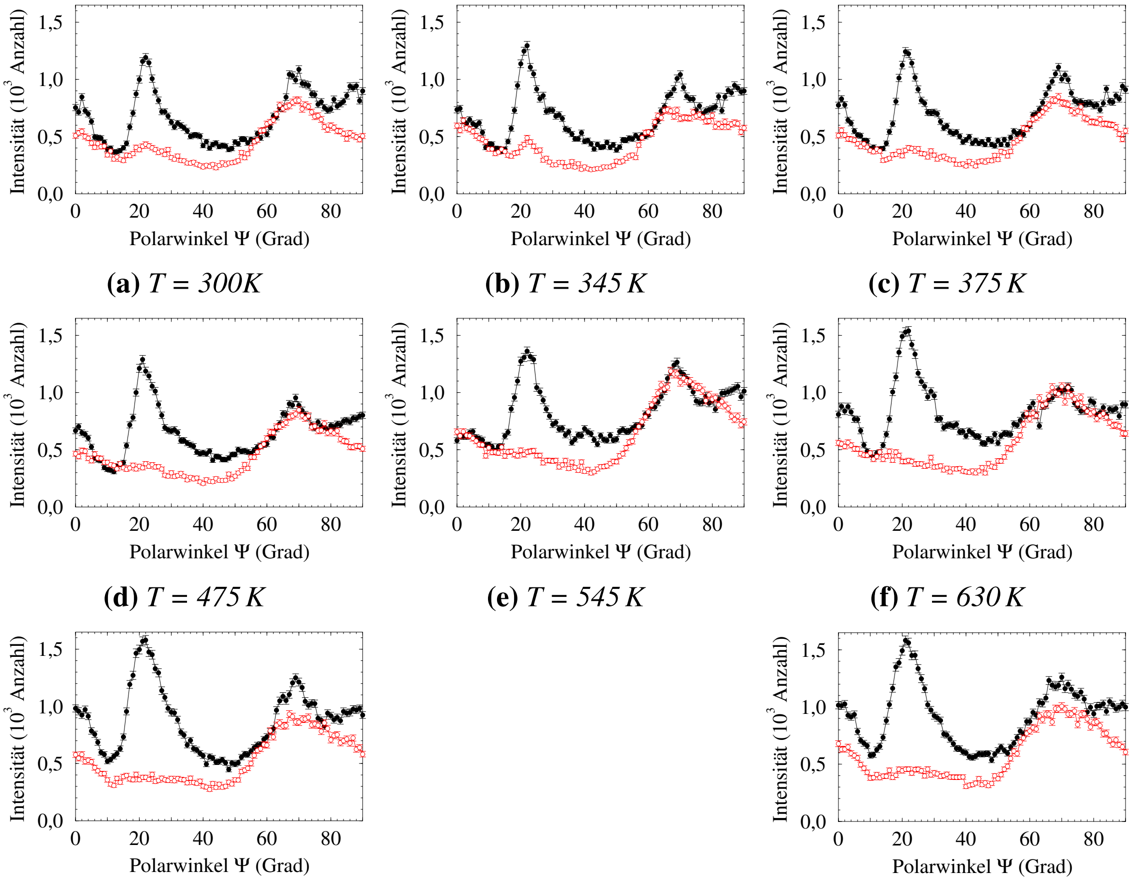
Tabelle 5.7: *Ergebnisse der Anpassungsrechnungen für Au- und Pd-Polarspektren in [100] bei verschiedenen Temperaturen (T: Temperatur, Q: Güte der Anpassung, g: Gewichtungsfaktor, d. h. Anteil des Teilfits mit Palladium als erstem Streupartner an der Summe der Teilfits,* σ_r*: Schwingungsamplitude, senkrecht zur Oberfläche,* Θ_D*: Oberflächen-Debye-Temperatur, berechnet für* $\sigma_T = \pm 20$ *K mit Gln. 2.21 und 2.22).*

2. Atom	T (K)	Q	g	σ_r (pm)	Θ_D (K)
Au	300	$1{,}041 \cdot 10^{-1}$	$1{,}0 \pm 0{,}9$	$16{,}8 \pm 1{,}3$	125 ± 11
	345	$1{,}076 \cdot 10^{-1}$	$0{,}2 \pm 1{,}3$	$14{,}9 \pm 1{,}3$	152 ± 14
	375	$2{,}952 \cdot 10^{-1}$	$1{,}0 \pm 0{,}8$	$17{,}1 \pm 0{,}9$	138 ± 8
	475	$9{,}966 \cdot 10^{-3}$	0,0	$18{,}1 \pm 0{,}4$	146 ± 5
	545	$4{,}128 \cdot 10^{-2}$	0,0	$19{,}6 \pm 0{,}3$	145 ± 4
	630	$6{,}244 \cdot 10^{-1}$	0,0	$19{,}1 \pm 0{,}4$	160 ± 4
	700	$2{,}105 \cdot 10^{-12}$	0,0	$20{,}1 \pm 0{,}3$	160 ± 3
	775	$1{,}480 \cdot 10^{-8}$	0,0	$21{,}2 \pm 0{,}4$	160 ± 4
Pd	300	$4{,}229 \cdot 10^{-1}$	$0{,}6 \pm 0{,}3$	$24{,}1 \pm 1{,}2$	119 ± 7
	345	$1{,}648 \cdot 10^{-4}$	$0{,}0 \pm 0{,}2$	$14{,}7 \pm 1{,}1$	209 ± 17
	375	$1{,}352 \cdot 10^{-13}$	$0{,}0 \pm 0{,}2$	$18{,}2 \pm 0{,}9$	176 ± 10

Tabelle 5.8: *Gewogene Mittelwerte der Debye-Oberflächen-Temperaturen für Au und Pd in den azimutalen Richtungen [100] und [110].*

Richtung	[100]	[110]
Au	154 ± 3	183 ± 3
Pd		244 ± 6

Für die Berechnung eines Mittelwerts für die Oberflächen-Debye-Temperatur für Gold und Palladium in den [110]- und [100]-Richtungen (s. Tabellen 5.6 und 5.7) darf man nur die Daten verwenden, bei denen die Struktur vergleichbar ist. Denn unterschiedliche Atomanordnungen haben unterschiedliche Debye-Temperaturen. Nach Abschnitt 5.2.2.1 scheint die Oberfläche ab einer Temperatur von 475 K ausgeheilt zu sein. Da auch kein Hinweis auf eine Veränderung bei höherer Temperatur zu finden ist, kann für die Temperaturen 475 K bis 775 K ein gewogener Mittelwert nebst mittlerem Fehler des Mittelwerts nach [6] berechnet werden. Die dabei benötigten Gewichte p_i sind aus den mittlerem Fehler der Beobachtungswerte $\sigma_{\Theta_{D,i}}$ nach $p_i = \sigma_{\Theta_{D,i}}^{-2}$ berechnet worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.8 zusammengefasst.



(a) *T = 300K* **(b)** *T = 345 K* **(c)** *T = 375 K*

(d) *T = 475 K* **(e)** *T = 545 K* **(f)** *T = 630 K*

(g) *T = 700 K* **(h)** *T = 775 K*

Abbildung 5.15: *Polarspektren der azimutalen Richtung [100] bei verschiedenen Temperaturen gemessen (Ne$^+$-Projektile, $E_0 = 2080\,eV$, $\Theta = 165°$). Es handelt hierbei um Rohdaten. Die Palladiumspektren sind mit ○ und die Goldspektren mit ● gekennzeichnet.*

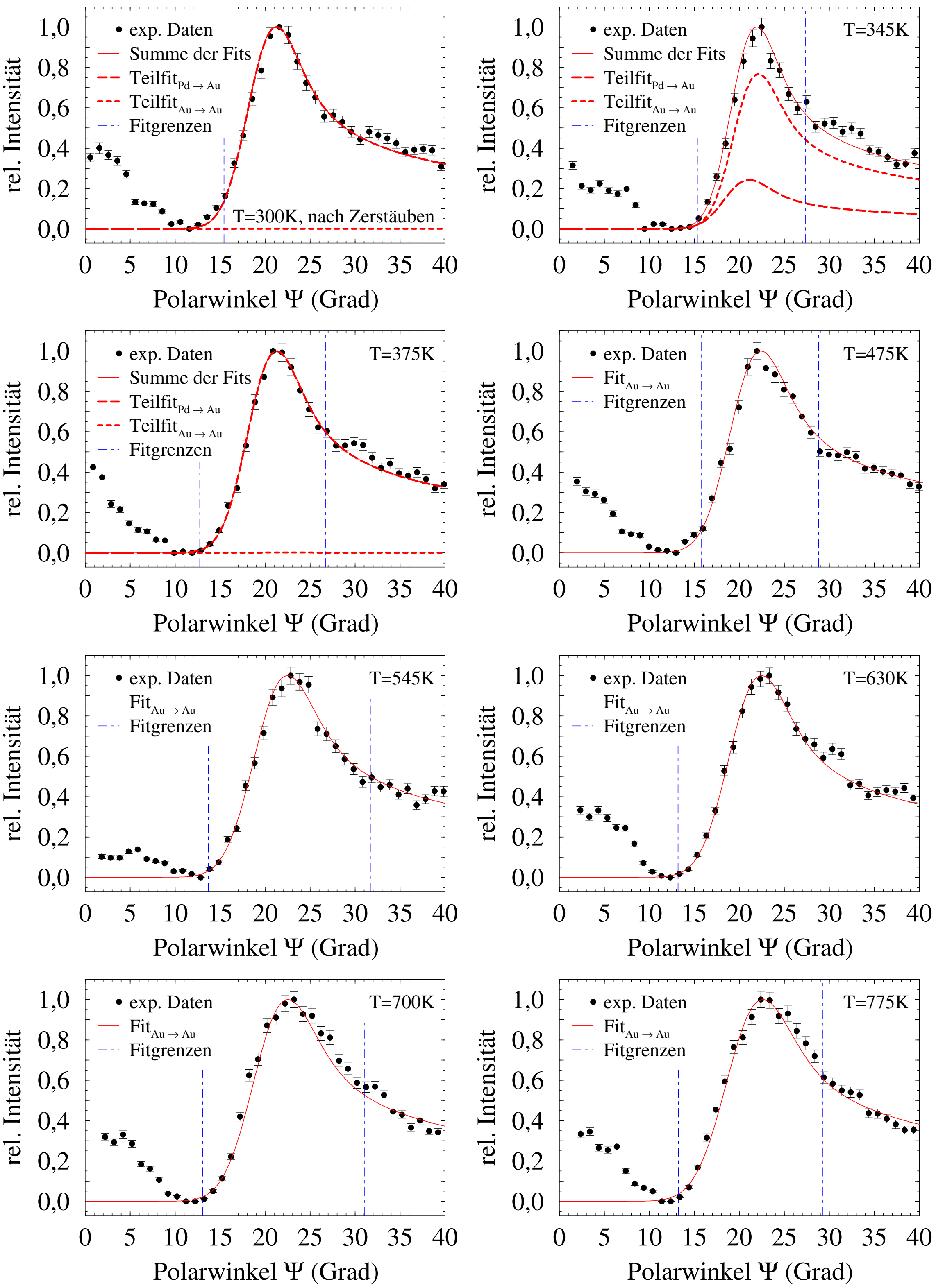


Abbildung 5.16: *Au-Polarspektren der azimutalen Richtung [100] bei verschiedenen Temperaturen gemessen (Ne$^+$-Projektile, $E_0 = 2080\,eV$, $\Theta = 165°$, eI-Methode). Quantitative Analyse des ersten Maximums der Spektren aus Abbildung 5.15. Die Anpassungen sind als Linien dargestellt. Der Anpassungsbereich ist durch die senkrechten, unterbrochenen Linien markiert. Für die Temperaturen 300, 345 und 375 K ist neben der Stoßkombination Au → Au auch Pd → Au zugelassen worden. Ergebnisse der Anpassungen: s. Tabelle 5.7.*

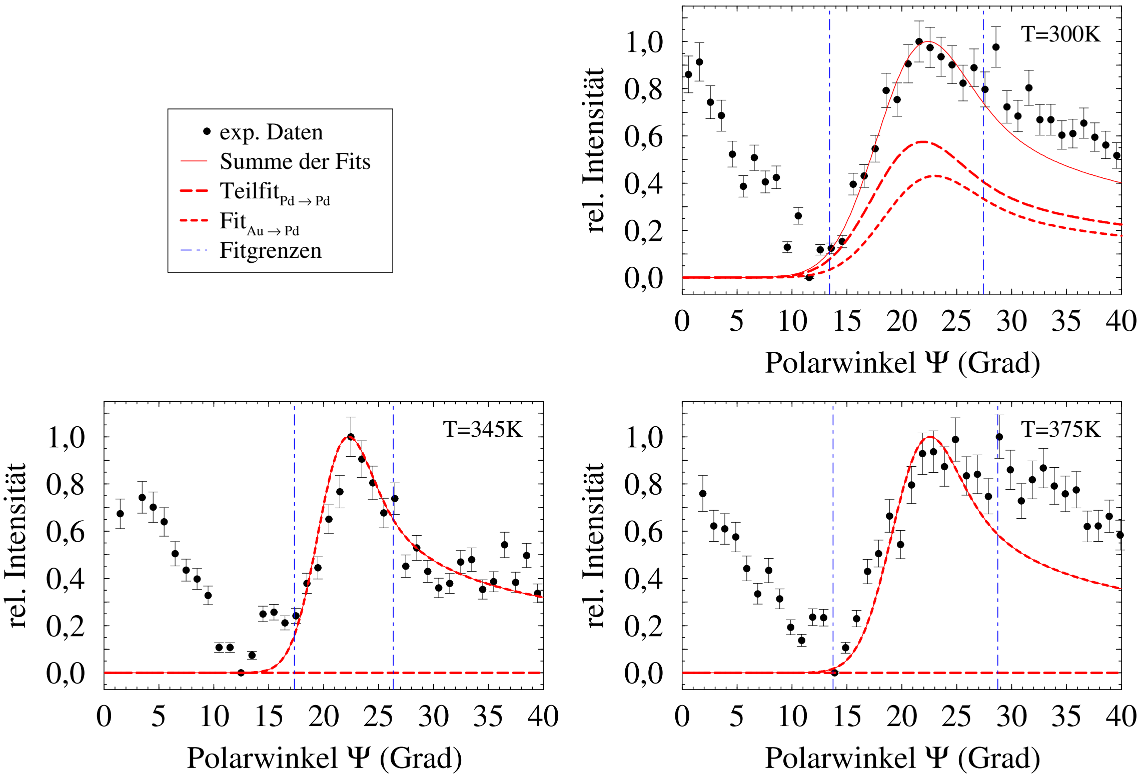


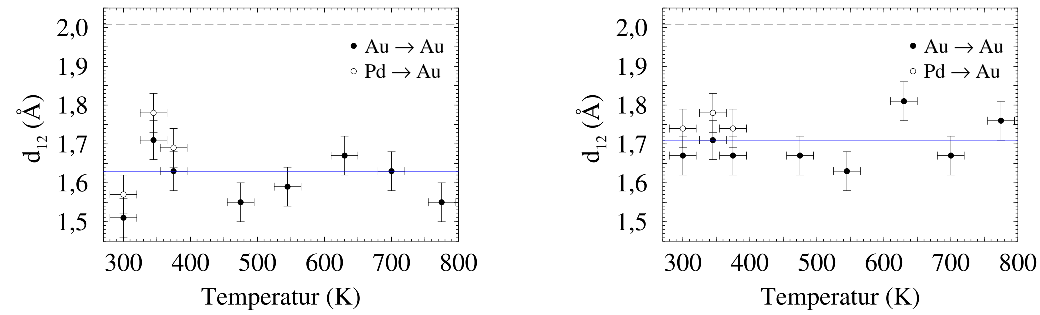
Abbildung 5.17: *Pd-Polarspektren der azimutalen Richtung [100] bei verschiedenen Temperaturen gemessen (Ne^+-Projektile, $E_0 = 2080\,eV$, $\Theta = 165°$, eI-Methode). Quantitative Analyse des ersten Maximums der Spektren aus Abbildung 5.15. Die Anpassungen sind als Linien dargestellt. Der Anpassungsbereich ist durch die senkrechten, unterbrochenen Linien markiert. Für alle Spektren gilt die oben links angegebene Legende. Ergebnisse der Anpassungen: s. Tabelle 5.7. Bei den übrigen Temperaturen war kein Pd vorhanden.*

Relaxation Allgemeine Hinweise zum Verfahren der Auswertung sind auf Seite 87 gegeben worden, sodass hier nur noch die Ergebnisse und Besonderheiten beschrieben werden.

Tabelle 5.9 fasst die Auswertungsergebnisse zusammen und in Abbildung 5.18 sind sie veranschaulicht. Nur für die Temperaturen 300, 345 und 375 K ist ein Palladiumpeak zu erkennen (s. vorherigen Abschnitt), deshalb kann hier der Lagenabstand d_{12} zwischen den Werten für Pd-Au- und Au-Au-Streuung liegen. In der Tabelle als auch bei den Abbildungen wird die unterschiedliche Ablesemöglichkeit (bei 90 % oder 100 % des Peakmaximums) berücksichtigt. Die Kontraktion wird auf den Volumen-Lagenabstand $d_{12,Vol} = 2{,}0085$ Å bezogen. In den Bildern 5.18(a) und 5.18(b) sind die arithmetischen Mittelwerte der jeweiligen elf Datenpunkte als durchgezogene Linie und der Volumen-Lagenabstand als gestrichelte Linie dargestellt.

Tabelle 5.9: *Lagenabstand d_{12} für $Au_3Pd(001)$ in Abhängigkeit von der Temperatur T (p_{12}: Peakabstand (Unsicherheit: $\pm 0{,}5°$), d_{12}: Lagenabstand zwischen oberster und zweiter Lage (Unsicherheit: $\pm 0{,}05$ Å), Kon: Kontraktion $\Delta d_{12}/d_{12}$ bezogen auf den Volumen-Lagenabstand, 2,0085 Å (Unsicherheit: ± 3 %), x: Winkelablesung bei x·Peakmaximum).*

			Au → Au Streuung				Pd → Au Streuung			
	$p12$ (°)		d_{12} (Å)		Kon (%)		d_{12} (Å)		Kon (%)	
T (K) / x	0,9	1,0	0,9	1,0	0,9	1,0	0,9	1,0	0,9	1,0
300	46,0	48,0	1,51	1,67	-25	-17	1,57	1,74	-22	-13
345	48,5	48,5	1,71	1,71	-15	-15	1,78	1,78	-11	-11
375	47,5	48,0	1,63	1,67	-19	-17	1,69	1,74	-16	-13
475	46,5	48,0	1,55	1,67	-23	-17				
545	47,0	47,5	1,59	1,63	-21	-19				
630	48,0	49,5	1,67	1,81	-17	-10				
700	47,5	48,0	1,63	1,67	-19	-17				
775	46,5	49,0	1,55	1,76	-23	-12				



(a) *Winkelablesung: 90% Peakmaximums.* **(b)** *Winkelablesung: 100% Peakmaximums.*

Abbildung 5.18: *Lagenabstand d_{12} zwischen 1. und 2. Lage im Temperaturbereich 300 K bis 775 K. Die gestrichelte Linie markiert den Volumenwert, die durchgezogene Linie entspricht der linearen Regression. Bei den Temperaturen 300, 345 und 375 K tragen neben Au-Au-Stößen auch Pd-Au-Stöße zum Spektrum bei (vgl. Tabelle 5.9). Daher liegt der Lagenabstand d_{12} bei dieser Temperatur zwischen den angegebenen Möglichkeiten.*

5.2.3 NICISS-Methode: Vollständiges Flugzeitspektrum

5.2.3.1 Primärenergieabhängigkeit

Bei der Wandlung von Flugzeitspektren in Verlustenergiespektren, die in Abschnitt 3.1.1.2 beschrieben ist, wird die Primärenergie E_0 der Projektile benötigt. Sie lässt sich in der LLOKI-Apparatur direkt mit dem ESA messen oder aber indirekt über die Flugzeitdifferenz t_d der an Gold oder Palladium gestreuten Teilchen (s. S. 36) bestimmen. Die indirekte Methode hat den Nachteil, dass inelastische Verluste durch Neutralisations- und Reionisierungsprozesse nicht berücksichtigt werden und somit die Primärenergie fehlerbehaftet ist. Auch die nicht ideale Apparatur (Divergenz des Stahls, Winkel- und Energieauflösung des Detektors, usw.) trägt zur fehlerbehafteten Bestimmung von E_0 bei.

Eine Berechnung der Fehler und deren Fortpflanzung bis hin zur Größe E_0 ist zu umfangreich. Außerdem ist das primäre Ziel nicht die Primärenergie, sondern die Modellparameter. So wird hier die mit dem ESA gemessene Energie $E_0 = 2080\,\text{eV}$ um 5 % erhöht, was einen realistischen Maximalfehler der Primärenergie E_0 darstellt. Das heißt bei der Wandlung vom Flugzeitspektrum zum Verlustenergiespektrum wurde $E_0 = 2080\,\text{eV}$ und $E_0 = 2180\,\text{eV}$ gesetzt. Die dann aus den Verlustenergiespektren ermittelten Polarspektren sind in den Abbildungen 5.19 für die [110]-Richtung und 5.20 für die [100]-Richtung dargestellt. Durch diese Vorgehensweise ermöglichen die im nächsten Abschnitt dargestellten Ergebnisse der Anpassungsrechnungen an die Polarspektren eine Fehlerabschätzung der Modellparameter bezüglich der Energiegenauigkeit.

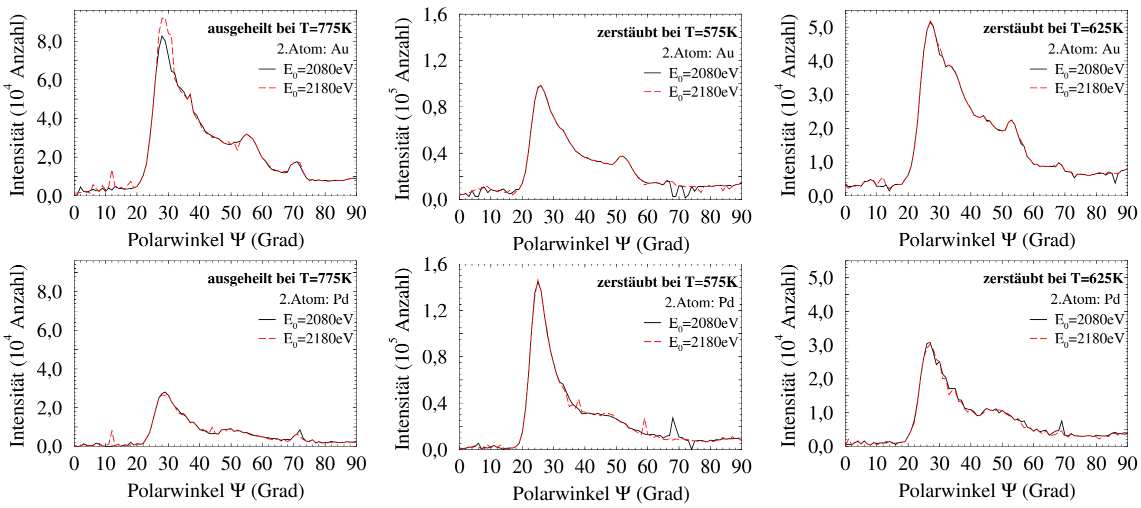


Abbildung 5.19: *Vergleich der Polarspektren in der azimutalen Richtung [110] nach verschiedenen Präparationen und für unterschiedliche Primärenergien (Ne$^+$-Projektile, $E_0 = 2080\,eV$, $\Theta = 165°$). Die Daten sind noch unbehandelt.*

Ein optischer Vergleich der Spektren, offenbart in den meisten Spektren keine signifikanten Abweichungen. Der größte Unterschied ist für die ausgeheilte Oberfläche in [110]-Richtung gegeben.

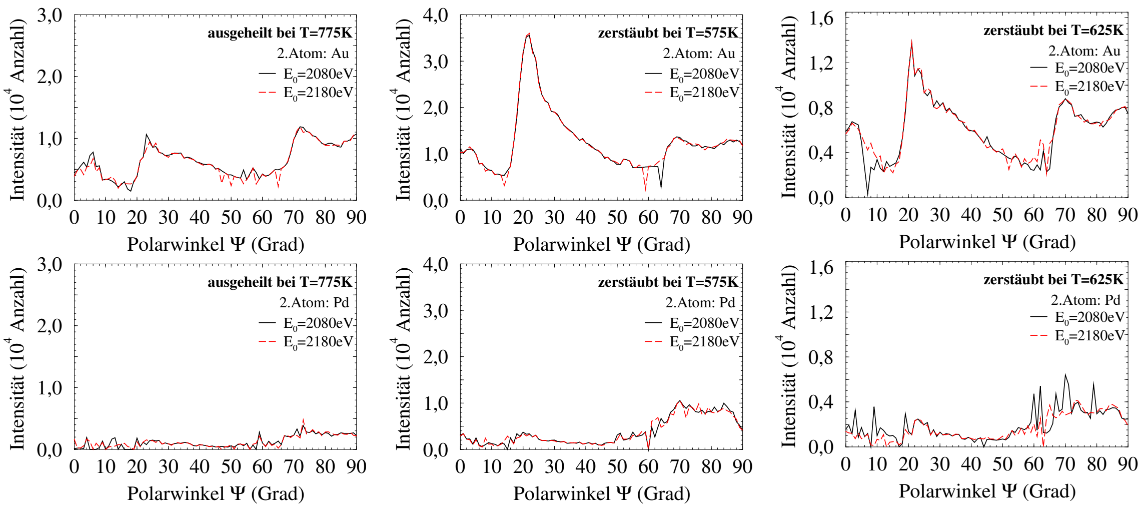


Abbildung 5.20: *Vergleich der Polarspektren in der azimutalen Richtung [100] nach verschiedenen Präparationen und für unterschiedliche Primärenergien (Ne$^+$-Projektile, $E_0 = 2080\,eV$, $\Theta = 165°$). Die Daten sind noch unbehandelt.*

5.2.3.2 Polarspektren

Die Hauptrichtungen [110] und [100] wurden wieder durch Azimutspektren bestimmt. Dazu dienten solche, die im Modus elektronische Integration aufgenommen worden sind. Also vergleichbar mit denen aus Abbildung 5.5, S. 82.

Die Ziele dieser Auswertung, die Anmerkungen zu den Richtungen sowie die Hinweise zum Optimierungsverfahren der Anpassungsparameter sind analog zu denen, die in Abschnitt 5.2.1.2 beschrieben wurden.

Auch hier ist der Atomabstand bei beiden Richtungen gefittet worden. Aus dessen Ergebnis konnte eine Oberflächengitterkonstante von 3,99 Å berechnet werden.

[110]-Richtung In den Abbildungen 5.21 bzw. 5.22 sind die angefitteten Spektren für Gold bzw. Palladium für die [110]-Richtung nach den drei schon bekannten Präparationen gezeigt. Jeweils in der linken Spalte befinden sich die 2080 eV-Spektren, die 2180 eV-Spektren sind demnach in der rechten Spalte der Bilder zu finden. Dargestellt sind neben dem experimentellen Spektrum die jeweils möglichen Teilfits, die Summe der beiden Teilfits und die Fitgrenzen.

Tabelle 5.10 fasst die Ergebnisse der Anpassung für die Gold- und Palladiumspektren zusammen.

Tabelle 5.10: *Ergebnisse der Anpassungsrechnungen für Au- und Pd-Polarspektren in [110] bei verschiedenen Präparationen und verschiedenen Primärenergien E_0 (Q: Güte der Anpassung, g: Gewichtungsfaktor, d. h. Anteil des Teilfits mit Pd als erstem Streupartner an der Summe der Teilfits, σ_r: Schwingungsamplitude, senkrecht zur Oberfläche, Θ_D: Oberflächen-Debye-Temperatur, berechnet für $T = (300 \pm 20)K$ mit Gln. 2.21 und 2.22).*

2. Atom	E_0 (eV)	Größe	Präp. A	Präp. H1	Präp. H2
Au	2080	Q	$5{,}150 \cdot 10^{-13}$	$5{,}422 \cdot 10^{-39}$	$8{,}050 \cdot 10^{-12}$
		g	$0{,}18 \pm 0{,}12$	$0{,}71 \pm 0{,}11$	$0{,}2 \pm 0{,}3$
		σ_r (pm)	$11{,}1 \pm 0{,}2$	$10{,}8 \pm 0{,}2$	$12{,}0 \pm 0{,}4$
		Θ_D (K)	190 ± 7	195 ± 8	175 ± 8
	2180	Q	0,0	0,0	$2{,}800 \cdot 10^{-39}$
		g	$0{,}21 \pm 0{,}12$	$0{,}2 \pm 0{,}2$	$0{,}2 \pm 0{,}2$
		σ_r (pm)	$10{,}6 \pm 0{,}2$	$10{,}7 \pm 0{,}3$	$12{,}1 \pm 0{,}4$
		Θ_D (K)	199 ± 8	197 ± 9	174 ± 7
Pd	2080	Q	$2{,}013 \cdot 10^{-9}$	$9{,}482 \cdot 10^{-17}$	$1{,}467 \cdot 10^{-35}$
		g	$0{,}12 \pm 0{,}01$	$0{,}25 \pm 0{,}08$	$0{,}62 \pm 0{,}01$
		σ_r (pm)	$10{,}8 \pm 0{,}1$	$8{,}7 \pm 0{,}3$	$10{,}5 \pm 0{,}1$
		Θ_D (K)	266 ± 9	330 ± 16	273 ± 10
	2180	Q	0,0	0,0	$8{,}132 \cdot 10^{-42}$
		g	$0{,}27 \pm 0{,}01$	$0{,}73 \pm 0{,}01$	$0{,}52 \pm 0{,}02$
		σ_r (pm)	$10{,}5 \pm 0{,}1$	$8{,}7 \pm 0{,}1$	$10{,}7 \pm 0{,}1$
		Θ_D (K)	273 ± 10	330 ± 12	268 ± 9

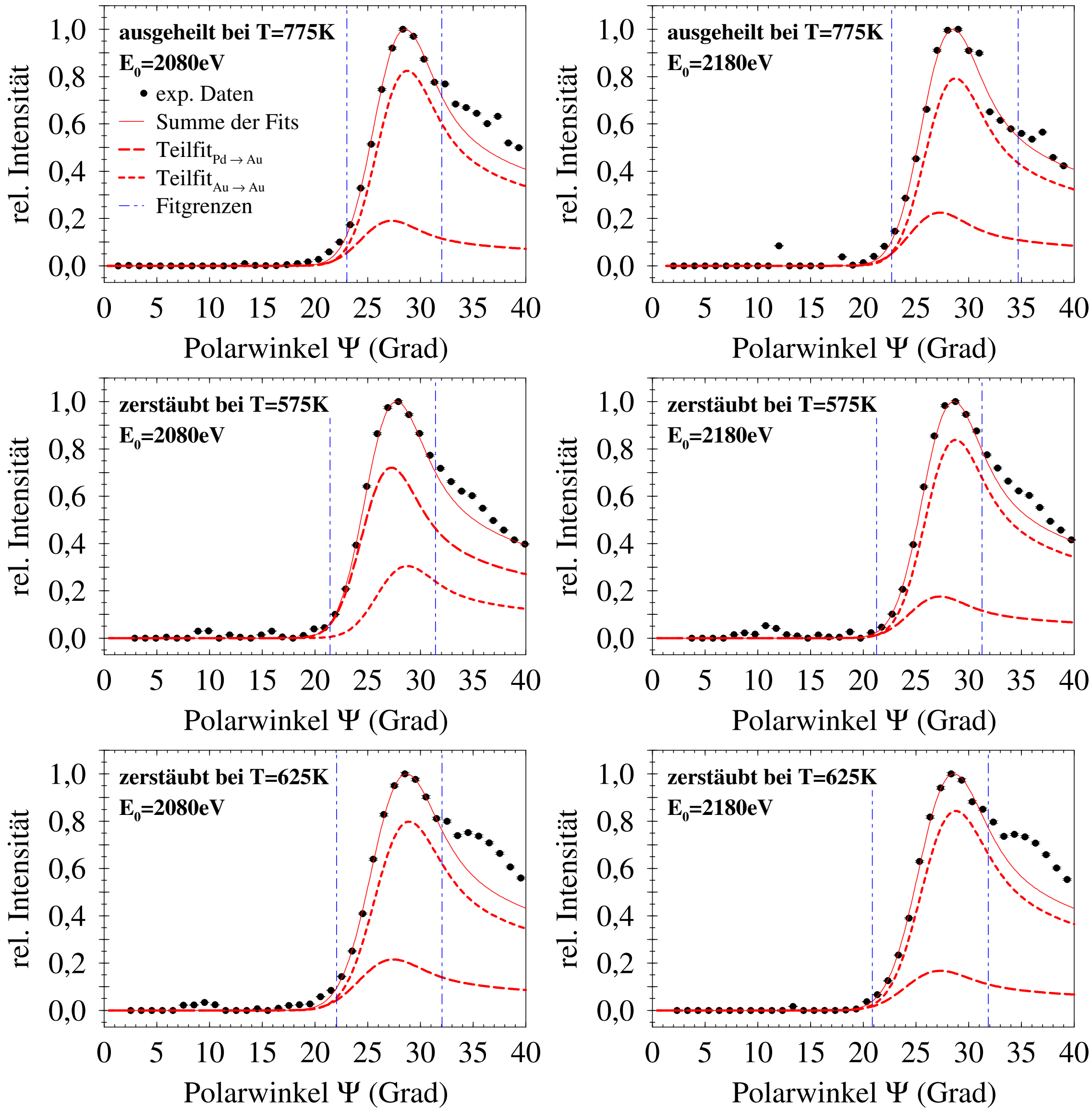


Abbildung 5.21: *Au-Polarspektren der azimutalen Richtung [110] nach verschiedenen Präparationen und verschiedenen Primärenergien E_0 (Ne^+-Projektile, $\Theta = 165°$, vF-Methode). Quantitative Analyse des ersten Maximums der Spektren aus Abbildung 5.19. Die Anpassungen sind als Linien dargestellt. Der Anpassungsbereich ist durch die senkrechten, unterbrochenen Linien markiert. Für alle Spektren gilt die oben links angegebene Legende. Ergebnisse der Anpassung: s. Tabelle 5.10.*

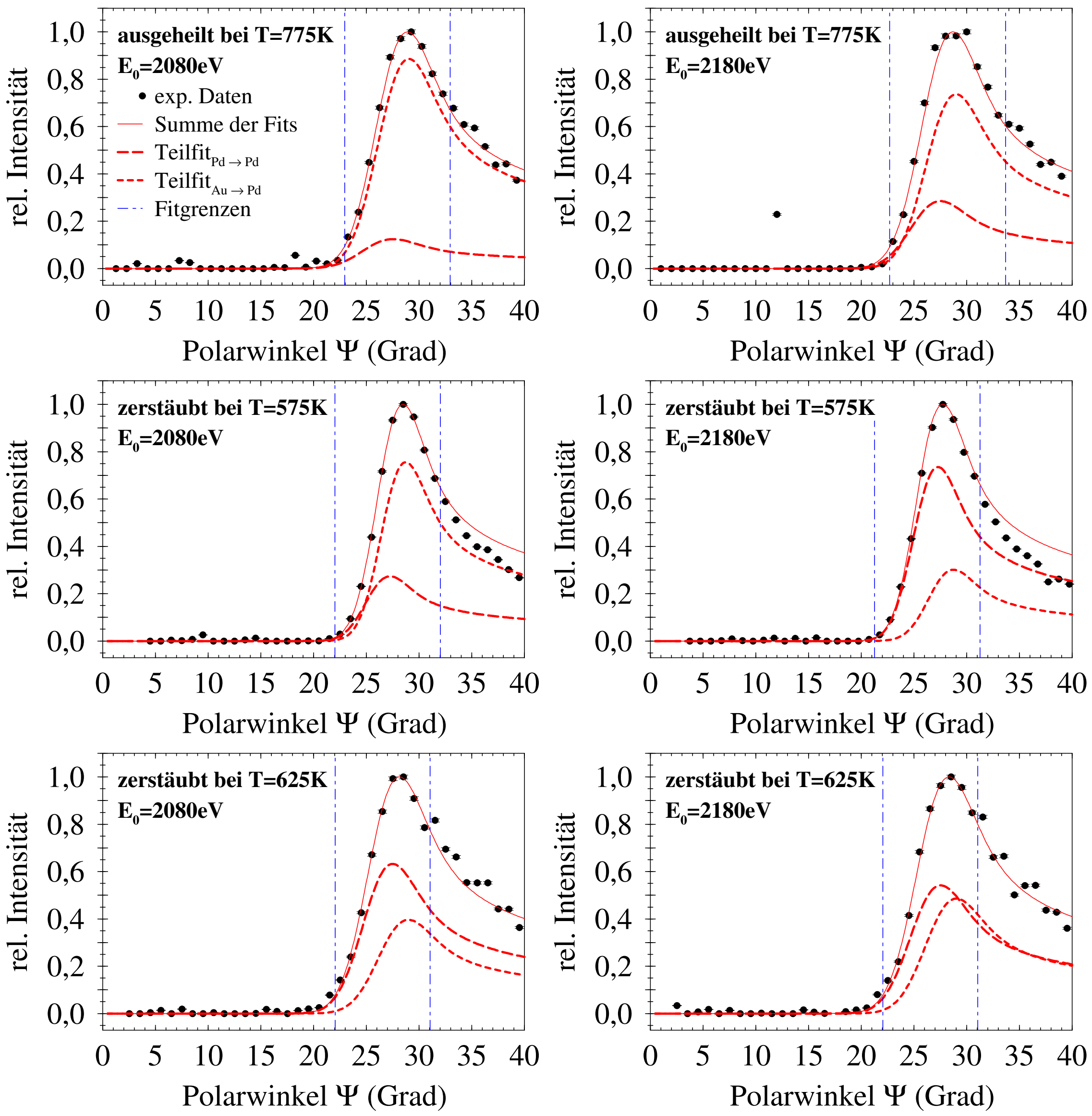


Abbildung 5.22: *Pd-Polarspektren der azimutalen Richtung [110] nach verschiedenen Präparationen und verschiedenen Primärenergien E_0 (Ne^+-Projektile, $\Theta = 165°$, vF-Methode). Quantitative Analyse des ersten Maximums der Spektren aus Abbildung 5.19. Die Anpassungen sind als Linien dargestellt. Der Anpassungsbereich ist durch die senkrechten, unterbrochenen Linien markiert. Für alle Spektren gilt die oben links angegebene Legende. Ergebnisse der Anpassung: s. Tabelle 5.10.*

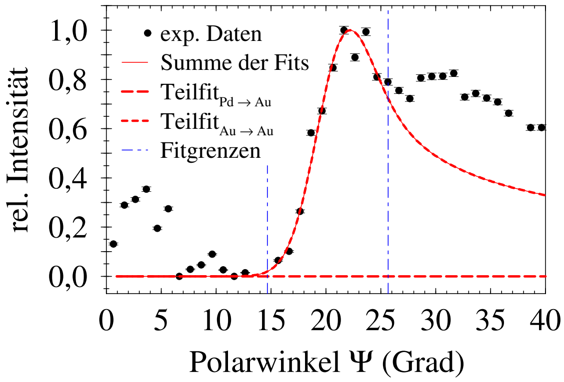
[100]-Richtung Aus dem Bild 5.20 ist zu entnehmen, dass ein Palladiumspektrum im Vergleich zum jeweiligen Goldspektrum in dem Bereich, der dem Abstand der Streupartner in der obersten Lage entspräche, keinen Peak aufweist. Deshalb und weil die Form des Peaks atypisch ist (s. Abb. 5.20, Präp. H2), wird auf ein Fitten der Palladiumspektren bei allen drei Präparationen verzichtet. Die ungewöhnliche Form des ersten Maximums bei den Goldspektren (s. Abb. 5.20) für die Präparationen A (Energie $E_0 = 2080\,\mathrm{eV}$) und H2 (beide Energien) verhinderte ein erfolgreiches Anpassen, sodass insgesamt nur drei Goldspektren für diese Richtung gefittet werden konnten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.23 dargestellt.

Im Falle der Präparation A ist kein physikalischer Grund vorhanden gewesen, die Gewichtung g der Teilfits zu fitten, denn nach Abbildung 5.20 gibt es kein signifikantes Palladiumsignal. Er ist dennoch gefittet worden, um zu kontrollieren, ob das Fitverfahren $g = 0$ liefert.

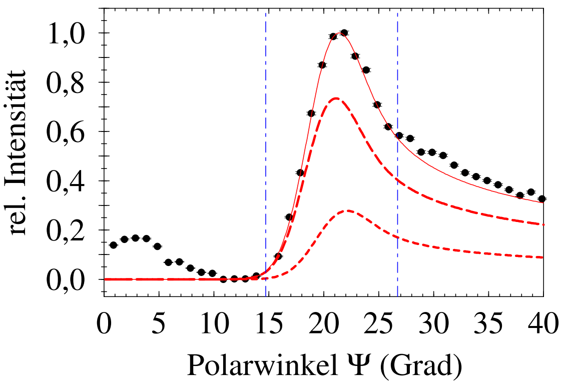
Dargestellt sind in den einzelnen Bildern das experimentelle Spektrum, die zugehörigen möglichen Teilfits, die Summe der beiden Teilfits und die Fitgrenzen. Tabelle 5.11 fasst die Ergebnisse der Anpassung für Goldspektren zusammen.

Tabelle 5.11: *Ergebnisse der Anpassungsrechnungen für Au-Polarspektren in [100] bei verschiedenen Präparationen und verschiedenen Primärenergien E_0 (Q: Güte der Anpassung, g: Gewichtungsfaktor, d. h. Anteil des Teilfits von Pd-Au-Stößen an der Summe der Teilfits, σ_r: Schwingungsamplitude, senkrecht zur Oberfläche, Θ_D: Oberflächen-Debye-Temperatur, berechnet für $T = (300 \pm 20)\,K$ mit Gln. 2.21 und 2.22). Für die übrigen, fehlenden Präparationen bzw. Energien waren keine Anpassungsrechnungen möglich (vgl. Abb. 5.20).*

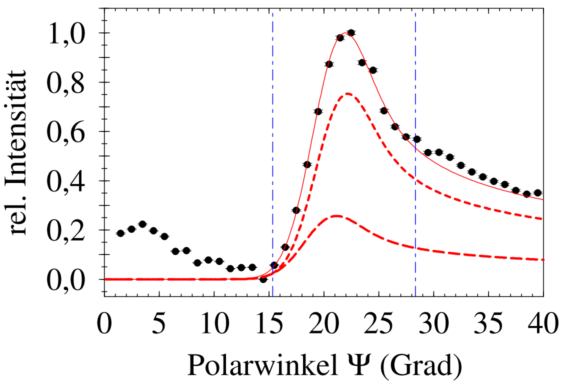
E_0 (eV)	Größe	Präp. A	Präp. H1	Präp. H2
2080	Q		$1{,}923 \cdot 10^{-23}$	
	g		$0{,}7 \pm 1{,}4$	
	σ_r (pm)		$14{,}8 \pm 1{,}3$	
	Θ_D (K)		142 ± 13	
2180	Q	0,0	$5{,}777 \cdot 10^{-18}$	
	g	$0{,}0 \pm 0{,}2$	$0{,}3 \pm 0{,}2$	
	σ_r (pm)	$15{,}5 \pm 0{,}4$	$15{,}3 \pm 0{,}2$	
	Θ_D (K)	136 ± 6	138 ± 5	



(a) *Präparation A, $E_0 = 2180\,eV$*



(b) *Präparation H1, $E_0 = 2080\,eV$*



(c) *Präparation H1, $E_0 = 2180\,eV$*

Abbildung 5.23: *Au-Polarspektren der azimutalen Richtung [100] nach verschiedenen Präparationen und verschiedenen Primärenergien E_0 (s. a. Teilunterschriften, Ne^+-Projektile, $\Theta = 165°$). Quantitative Analyse des ersten Maximums der Spektren aus Abbildung 5.20. Die Anpassungen sind als Linien dargestellt. Der Anpassungsbereich ist durch die senkrechten, unterbrochenen Linien markiert. Für die übrigen, fehlenden Präparationen bzw. Energien waren keine Anpassungsrechnungen möglich (vgl. Abb. 5.20). Ergebnisse der Anpassung: s. Tabelle 5.11.*

Relaxation Allgemeine Hinweise zum Verfahren der Auswertung sind auf Seite 87 gegeben worden, sodass hier nur noch die Ergebnisse und Besonderheiten beschrieben werden.

Die Peakabstände p_{12} wurden aus den Goldpolarspektren in Abbildung 5.20 ermittelt. In Tabelle 5.12 sind die Ergebnisse der Auswertung zusammengefasst. Für die Präparation A ist kein Palladium in der obersten Lage zu finden (s. vorherigen Abschnitt), weshalb der Lagenabstand nur durch Au-Au-Streuung bestimmt werden kann. Bei den anderen beiden Präparationen ist das nicht der Fall. Der Palladiumanteil ist zwar klein, aber vorhanden. Damit muss die Pd-Au-Streuung bei diesen Auswertungen zusätzlich berücksichtigt werden. In der Tabelle sind wieder die unterschiedlichen Ablesemöglichkeiten (bei 90 oder 100 % des Peakmaximums) beachtet worden. Die Kontraktion ist auf den Volumen-Lagenabstand $d_{12,Vol} = 2{,}0085$ Å bezogen worden.

Tabelle 5.12: *Lagenabstand d_{12} für $Au_3Pd(001)$ nach drei verschiedenen Präparationen und verschiedenen Primärenergien E_0 (SG: Streugeometrie, σ: Unsicherheit der jeweiligen Größen, x: Winkelablesung bei x·Peakmaximum, p_{12}: Peakabstand, d_{12}: Lagenabstand, kon: Kontraktion bezogen auf Volumen-Lagenabstand $\Delta d_{12}/d_{12}$).*

E_0 (eV)	SG	Größe	σ	Präp. A		Präp. H1		Präp. H2	
		x		0,9	1,0	0,9	1,0	0,9	1,0
2080		p_{12} (°)	±0,5	48,5	49,0	47,0	47,5	47,0	49,0
	Au→Au	d_{12} (Å)	±0,05	1,71	1,76	1,59	1,63	1,59	1,76
		kon (%)	±3	-15	-12	-21	-19	-21	-12
	Pd→Au	d_{12} (Å)	±0,05			1,65	1,69	1,65	1,82
		kon (%)	±3			-18	-16	-18	-9
2180		p_{12} (°)	±0,5	47,5	47,0	47,0	47,5	47,0	49,0
	Au→Au	d_{12} (Å)	±0,05	1,63	1,59	1,59	1,63	1,59	1,76
		kon (%)	±3	-19	-21	-21	-19	-21	-12
	Pd→Au	d_{12} (Å)	±0,05			1,65	1,69	1,65	1,82
		kon (%)	±3			-18	-16	-18	-9

5.2.4 FAN-Simulationen von Polarspektren

Das Programm FAN ist von Niehus et al. entwickelt worden und ist besonders für die Simulation von niederenergetischer Ionenrückstreuung [65] geeignet, weshalb die Polarspektren der [110]- und [100]-Richtung hiermit simuliert worden sind. Dabei werden auch Streuungen aus tieferen Lagen berücksichtigt.

Das Programm berechnet die Streuintensität, die von Festkörperatomen in Richtung eines frei wählbaren Detektorwinkels ausgeht. Die Atome werden dabei als Projektilquellen angesehen. Die kristallographische Richtung wird durch den Abstand der Atome zueinander berücksichtigt. Zunächst wird für jeden Winkel eine Trajektroie vom Targetatom zur Ionenquelle berechnet, um zu prüfen, ob die Ionen das Targetatom unter diesem Einfallswinkel tatsächlich erreichen können. Dieses Zwischenergebnis, eine Trajektorien-Simulation, ist beispielhaft in Abbildung 5.24 dargestellt. In einem zweiten Schritt wird dann die Trajektorie vom Target zum Detektor berechnet. Neben Abschattungs- und Blockierungseffekten durch Nachbaratome werden in die Rechnung auch Mehrfachstöße aufgenommen. Eine ausführliche Beschreibung des Programms befindet sich in [57].

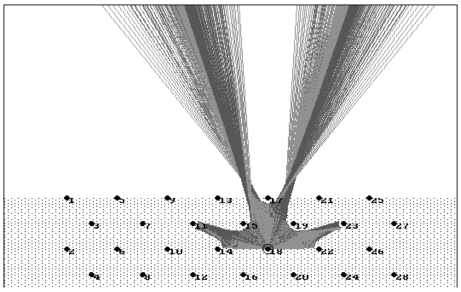
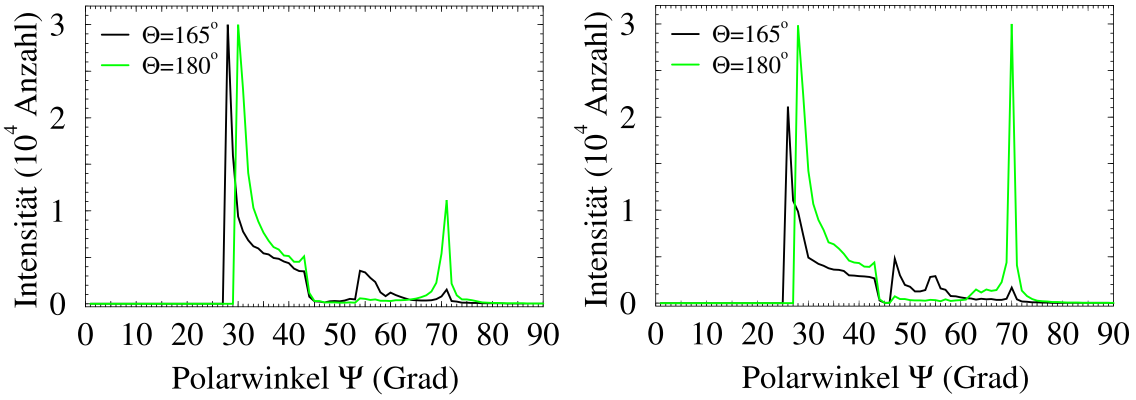


Abbildung 5.24: *FAN-Simulationen der Trajektorien von rückgestreuten Ne^+-Ionen (ZBL-Potential, E_0 = 2080 eV, $\Theta = 165°$) bei Einfall entlang der [100]-Richtung.*

Die 2D-Simulation gibt die Peakpositionen realer Daten gut wieder. Nur die berechneten Intensitäten stimmen nicht immer mit den Messungen überein. Diese Diskrepanz tritt auch bei Rechnungen für andere Systeme auf [90]. Weil damit eine quantitative Übereinstimmung zwischen experimentellem Spektrum und Simulation nicht erreicht werden kann, sind, um die Peakpositioen deutlich hervorzuheben, die folgenden Simulationen für eine Kristalltemperatur von 0 K berechnet worden. Bedingt durch die fehlenden Atomschwingungen sind die Peaks schlank.

Die Ergebnisse für die [110]-Richtung sind in Abbildung 5.25 gezeigt. Dabei ist das ZBL-Potential und ein Modell der unrekonstruierten Oberfläche mit einer Gitterkonstanten $a_0 = 3{,}99$ Å verwendet worden. Bei der 2D-Simulation werden nur die Atome, die in der Einfallsebene liegen, berücksichtigt. Folglich tragen bei dieser Richtung nur die ungeraden Lagen zum Ergebnis bei (s. Abb. 1.5, S. 5). Jede dieser Lagen besteht aus abwechselnd Gold- und Palladiumatomen, wobei die Atome der gleichen Sorte in den verschiedenen Lagen immer übereinander liegen.



(a) *nur Au-Atome* **(b)** *chemisch geordnet*

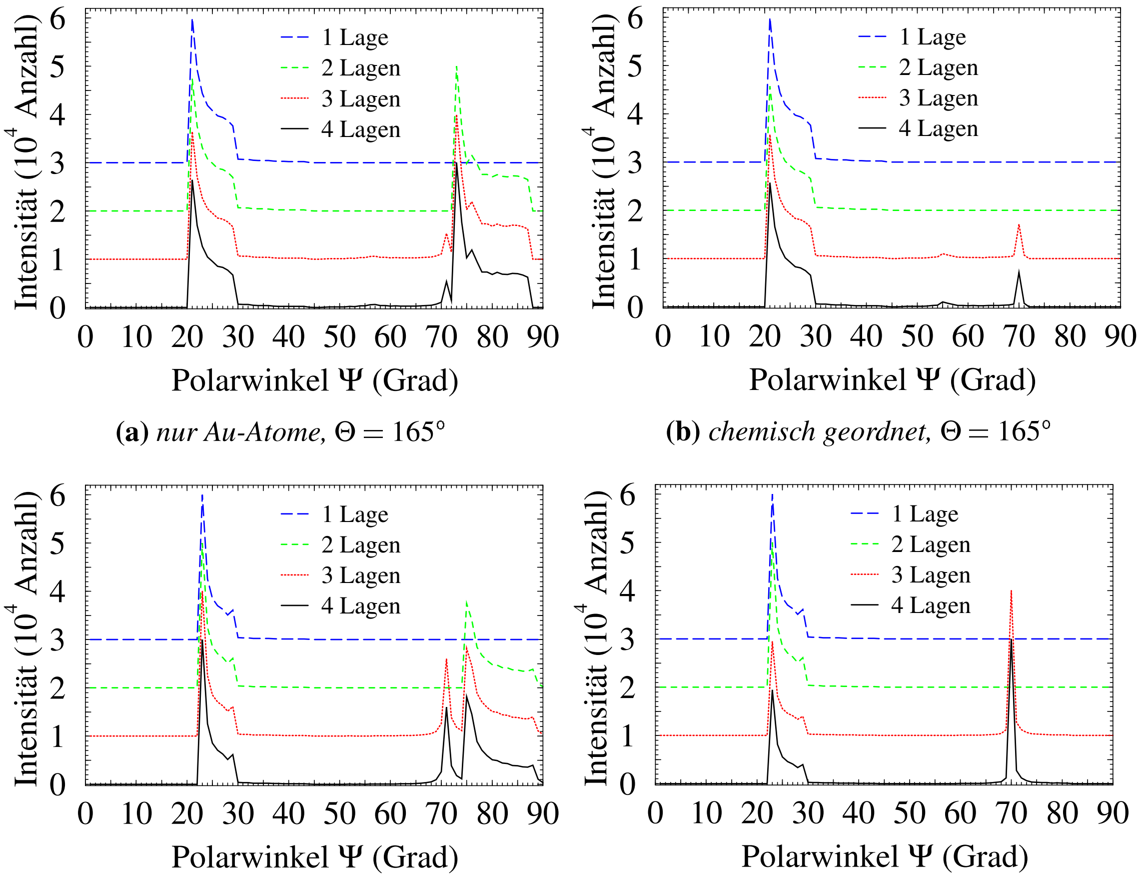
Abbildung 5.25: *FAN-Simulationen von Polarspektren mit Ne^+-Ionen (ZBL-Potential, E_0 = 2080 eV) bei Einfall entlang der [110]-Richtung. Zusammensetzung der Oberfläche und der Streuwinkel sind in den Teilunterschriften angegeben. Alle Atomabstände entsprechen denen für die unrekonstruierte Oberfläche mit der Gitterkonstanten $a_0 = 3{,}99$ Å.*

In den Teilbildern 5.25(a) und 5.25(b) sind die Spektren für einen Streuwinkel $\Theta = 180°$ bzw. $\Theta = 165°$ eingezeichnet. Der Streuwinkel von 180° ist der im Idealfall mögliche und der von 165° ist der apparaturbedingt gegebene. Bei einem Streuwinkel von $\Theta = 180°$

läuft das Projektil auf dem Weg zum Kristallatom und von dort zum Detektor auf der gleichen Bahn. Es kann also auf dem Rückweg nicht durch Abschattungseffekte abgelenkt werden, wie es in dem Fall von $\Theta = 165°$ möglich ist. Durch diesen Unterschied kann es im 165°-Spektrum zu Peaks kommen, die nicht durch die Struktur hervorgerufen werden, sondern eben durch die besondere Streugeometrie verursacht sind. Das ist der Fall sowohl bei der Annahme, dass die im Modellschnitt sichtbaren Atome nur aus Gold bestehen (s. Abb. 5.25(a)) als auch unter der Annahme, dass der Kristall chemisch geordnet sei (s. Abb. 5.25(b)). Im ersten Fall ist es ein Peak bei $\Psi = 50°$ und im letzteren sind es zwei, nämlich bei $\Psi = 47°$ und $\Psi = 54°$.

In Abbildung 5.26 sind die Simulationsergebnisse für die [100]-Richtung gezeigt. Sie sind wieder unter den Voraussetzungen eines ZBL-Potentials und eines unrekonstruierten Oberflächemodells mit einer Gitterkonstanten $a_0 = 3{,}99$ Å berechnet worden. Bei dieser Richtung werden alle Lagen berücksichtigt. Chemische Ordnung ergäbe sich nach Abbildung 1.5, S. 5, wenn die Lagen für sich einelementig sind und sich sortenweise abwechseln. Der Simulation liegt eine goldterminierte Oberfläche zugrunde, d. h. erste und dritte Lage bestehen aus Gold, zweite und vierte aus Palladium. Ein Vergleich zwischen den Teilbildern mit Streuwinkel $\Theta = 180°$ und $\Theta = 165°$ jeweils bei der gleichen chemischen Ordnung offenbart einen zusätzlichen Peak bei $\Psi \sim 55°$ in den 165°-Spektren. Die Ursache dafür ist die schon bekannte, besondere Streugeometrie bei $\Theta = 165°$.

Die Spektren sind in den Abbildungen 5.26 zusätzlich nach verschiedener Anzahl von Lagen dargestellt. Möglich wird das durch entsprechende Modelle, die aus der gewünschten Anzahl von Lagen gebildet werden. So zeigt Abbildung 5.24 ein vierlagiges Modell. Dadurch ist es möglich, die Peaks den Lagen zu zuordnen. Das erste Maximum bei $\Psi \sim 21°$ tritt schon bei dem einlagigen Modell auf, was nicht überraschend ist. Bei dem zweiten größeren Maximum sind Unterschiede festzustellen. In Bild 5.26(a), Modell mit nur Au-Atomen, ist es schon ab der zweiten Lage vorhanden, bei Bild 5.26(b), Modell mit chemischer Ordnung, erst ab der dritten. Ursache dafür ist die Kombination aus gewählter Modellannahme und Simulationsverfahren. Simuliert werden Goldpolarspektren. Da laut Modell die zweite Lage bei chemischer Ordnung nur aus Palladium besteht, kann es aufgrund des größeren Energieverlustes bei Streuung an Palladium keine Rückstreuintensität im Energiebereich, der Streuungen an Gold entspräche, geben. Das bedeutet, dass sich bei chemischer Ordnung des Kristalls das Goldpolarspektrum aus Rückstreuintensität von Streuung an Atompaaren, die sich beide in der ersten Lage befinden, und an Atompaaren, bei denen sich der zweite Streupartner in der dritten Atomlage befindet, gebildet würde. Dieser Effekt wie auch der nachfolgend beschriebene sind in den Bildern 5.26(c) und 5.26(d) für einen Streuwinkel von $\Theta = 180°$ noch deutlicher zu sehen. Speziell in Bild 5.26(c) sind zwei Maxima bei größerem Einfallswinkel recht deutlich zu unterscheiden, die bei einem chemisch geordneten Kristall nicht vorhanden sind (s. Abb. 5.26(d)). In abgeschwächter Form lässt sich das auch für einen Streuwinkel $\Theta = 165°$ feststellen (vgl. Abb. 5.26(a) mit 5.26(b)). Aus dem Vergleich mit den chemisch geordneten Modellrechnungen lässt sich der Peak bei $\Psi \sim 71°$ der dritten und der bei $\Psi \sim 74°$ der zweiten Lage zuordnen. Diese beiden Effekte machen eine Auswertung über den Lagenabstand d_{12} zwischen oberster und zweiter Lage mittels der Ionenstreuung schwierig. Denn dabei wird bekanntlich (vgl. Abschnitt 5.2.1.2) der Abstand zwischen den beiden Hauptmaxi-



(a) *nur Au-Atome,* $\Theta = 165°$ **(b)** *chemisch geordnet,* $\Theta = 165°$

(c) *nur Au-Atome,* $\Theta = 180°$ **(d)** *chemisch geordnet,* $\Theta = 180°$

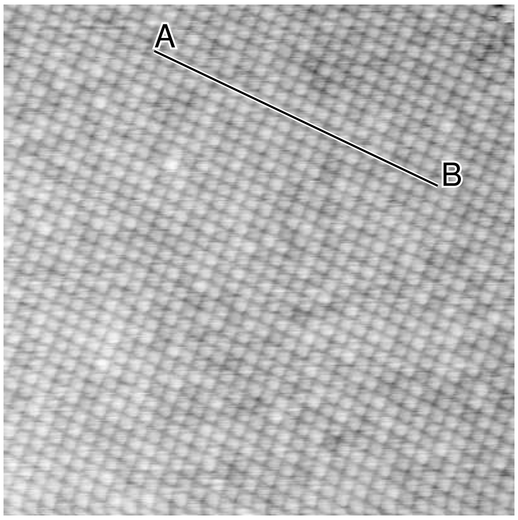
Abbildung 5.26: *FAN-Simulationen von Polarspektren mit Ne^+-Ionen (ZBL-Potential, E_0 = 2080 eV) bei Einfall entlang der [100]-Richtung. Zusammensetzung der Oberfläche und der Streuwinkel sind in den Teilunterschriften angegeben. Alle Atomabstände entsprechen denen für die unrekonstruierte Oberfläche mit der Gitterkonstanten $a_0 = 3{,}99$ Å.*

ma zur Bestimmung des Lagenabstands benutzt. Dabei wird aber vorausgesetzt, dass das zweite Maximum von Streuungen verursacht wird, bei denen sich der erste Streupartner in der obersten Lage und der zweite Streupartner in der zweiten Lage befindet. Diese Voraussetzung wird nach den Simulationsergebnissen für diese Oberfläche nur bedingt erfüllt.

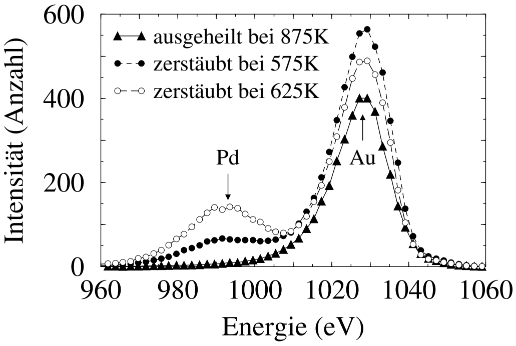
Die Spektren für drei Lagen haben die gleiche Form wie die für vier Lagen und das unabhängig vom Streuwinkel Θ oder der chemischen Zusammensetzung. Infolgedessen tragen keine Atome aus der vierten Lage zum Rückstreuspektrum bei, wenn man wie in Bild 5.24 angedeutet eine ebene Fläche ohne Störungen simuliert.

5.3 RTM

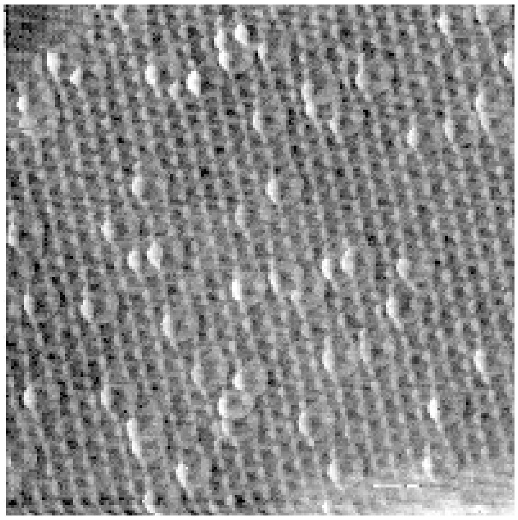
Einen ersten Eindruck von der Struktur gaben schon die RTM-Bilder auf Seite 78. Großflächige Terrassen ließen sich nur mit der Präparation, in der ausgeheilt wurde, erreichen, da nur in diesem Falle die Aufrauhung durch Zerstäuben ausgeglichen wird. Dennoch konnte bei allen drei Präparationen in gewissen Bereichen atomare Auflösung erzielt werden. In Abbildung 5.27 ist eine Auswahl solcher Ergebnisse gezeigt.



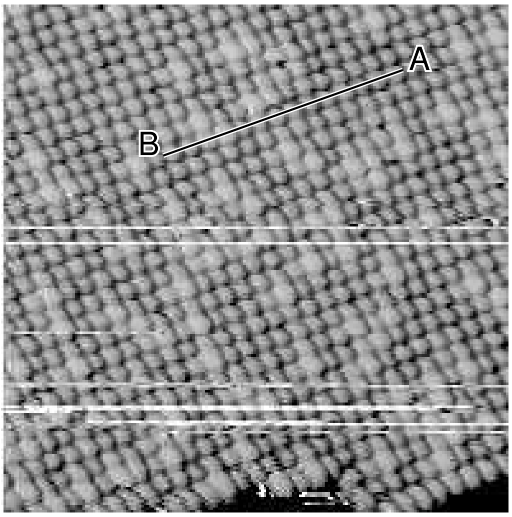
(a) *RTM-Bild (100 Å)^2, $U_T < 1\,mV$, $I_T = 1{,}94\,nA$, ausgeheilt bei $T = 875\,K$. Zum Schnitt s. Abb. 5.28(b).*



(b) *IS-Spektren, He^+-Ionen, $E_0 = 1{,}1\,keV$, $\Psi = 45°$, $\Theta = 89°$.*



(c) *RTM-Bild (80 Å)^2, $U_T < 1\ mV$, $I_T = 0{,}46\,nA$, zerstäubt bei $T_z = 575\,K$.*



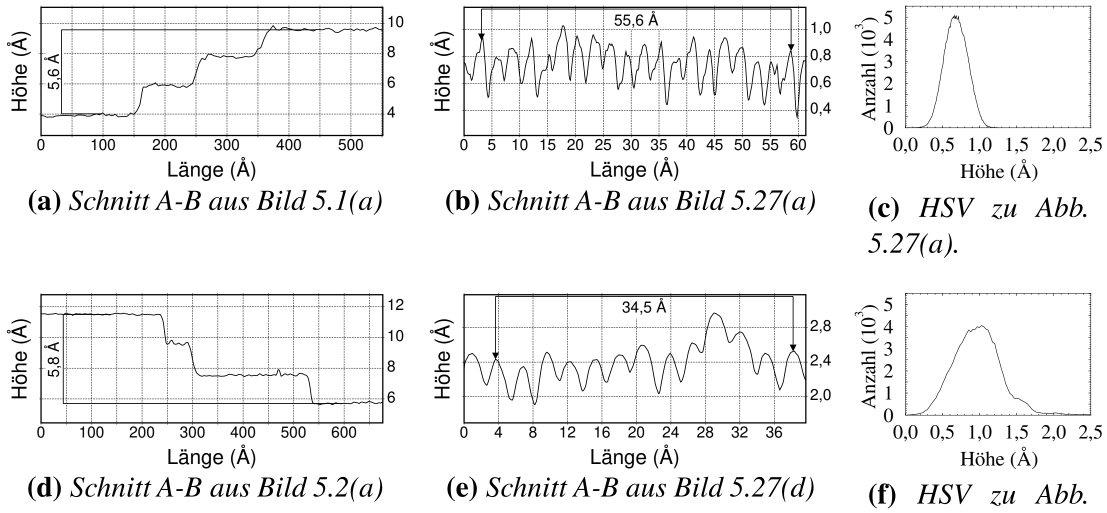
(d) *RTM-Bild (80 Å)^2, $U_T < 1\,mV$, $I_T = 4{,}4\,nA$, zerstäubt bei $T_z = 625\,K$. Zum Schnitt s. Abb. 5.28(e).*

Abbildung 5.27: *Atomar aufgelöste RTM-Bilder mit zugehörigen IS-Spektren.*

Vergleicht man die RTM-Bilder in Abbildung 5.27 miteinander, stellt man sofort einen Unterschied fest. Bei den Bildern, die nach Präparationen H1 und H2 aufgenommen worden sind (s. Abb. 5.27(c) und 5.27(d)), sind manche Atome heller dargestellt als die restlichen Atome der selben Lage. Dies verdeutlichen auch die Höhenhistogramme in Bild 5.28. Das Höhenhistogramm zur warm zerstäubten Oberfläche, Abbildung 5.28(f), besteht aus zwei Anteilen, die sich überlagern, im Gegensatz zu dem von der ausgeheilten Oberfläche (s. Abb. 5.28(c)). Die einzelnen Anteile entsprechen den Verteilungen der Höhen. Die Maxima sind nur etwa 0,5 Å voneinander entfernt. Gehörten die helleren Atome einer anderen Lage an, müsste der Abstand aber etwa 2 Å betragen, was dem zu erwartenden Netzebenenabstand entspricht. Zudem liegen die helleren Atome auf regelmäßigen Positionen, d. h. wenn sie tatsächlich geometrisch erhöht wären, lägen sie direkt auf nur einem Atom und das ist eine instabile Lage. Da es sich also nicht um eine geometrische Höheninformation handelt, muss die unterschiedliche Helligkeit der Atome chemisch bedingt sein (vgl. Abschnitt 3.2.4).

Mit Hilfe von ISS-Messungen ist es möglich, die helleren Atome als Palladiumatome zu identifizieren. In Abbildung 5.27(b) sind die nach den entsprechenden RTM-Messungen aufgenommenen IS-Spektren wiedergegeben. Bei der ausgeheilten Oberfläche ist der Palladiumanteil sehr gering. Bei den warm zerstäubten Oberflächen steigt der Palladiumanteil stark an. Bei der höheren Zerstäubungstemperatur ist er größer als bei der kleineren. Die Zählung von den Atomen einer Lage in 15 RTM-Bildern ergab einen Anteil dunkler Atome von $(93{,}0 \pm 0{,}3)\%$ für Präparation H1 und $(90{,}4 \pm 0{,}7)\%$ für H2. Dass die Anzahl dunkler Atome mit höherer Zerstäubungstemperatur abnimmt, ist die Bestätigung dafür, dass die helleren Atome Palladiumatome sind.

In Abbildung 5.27(d) ist eine Stufenkante zu erkennen. Obwohl sie hier nur wenige Atome lang ist, ist sie dennoch repräsentativ, d. h. die folgende Aussage wird durch eine Vielzahl nicht gezeigter Bilder gestützt. Die Stufenkanten laufen entlang der Richtungen $[110]$ bzw. $[1\bar{1}0]$. Ebenfalls stellvertretend für eine Vielzahl von Schnitten steht die Auswahl, die in Abbildung 5.28 zu sehen ist.



(a) *Schnitt A-B aus Bild 5.1(a)* **(b)** *Schnitt A-B aus Bild 5.27(a)* **(c)** *HSV zu Abb. 5.27(a).*

(d) *Schnitt A-B aus Bild 5.2(a)* **(e)** *Schnitt A-B aus Bild 5.27(d)* **(f)** *HSV zu Abb. 5.27(d).*

Abbildung 5.28: *Schnitte und Höhenhistogramme (HSV) zu verschiedenen RTM-Bildern der $Au_3Pd(001)$-Oberfläche.*

Die Schnitte 5.28(a) und 5.28(d) sind in den RTM-Bildern auf Seite 78 angedeutet. Aus ihnen kann eine mittlere Stufenhöhe von 1,9Å berechnet werden. Dieser Wert stimmt im Rahmen seiner Fehlergrenzen von $\pm 0{,}1$ Å mit dem Modell einer Einfachstufe mit einer Höhe von $a_0/2$ gut überein. Eine Entscheidung, ob nun a_0 der Volumengitterkonstante von 4,017 Å oder eher einer verkürzten Oberflächengitterkonstante mit 3,99 Å entspricht, ist aufgrund der Fehler nicht zu treffen. Diese Einschränkung gilt auch für das Ausmessen von Atomabständen. Aus den Schnitten 5.28(b) und 5.28(e), die in den entsprechenden RTM-Bildern von Abbildung 5.27 markiert sind, lässt sich ein mittlerer Atomabstand von 2,9 Å berechnen. Unter Berücksichtigung eines Fehlers von $\pm 0{,}1$ Å entspricht er dem theoretisch erwarteten Atomabstand von $a_0/\sqrt{2}$.

Die unterschiedliche Form der Atome in den RTM-Bildern von Abbildung 5.27 wird von der Kondition der Spitze verursacht. Sie ist nicht von der Präparationsmethode abhängig. Bedingt durch den jeweiligen Spitzenzustand, kann es in den Schnittdarstellungen, wie z. B. in Bild 5.28(b) zu sehen, kleine Ausreißer geben. Die mittlere Korrugation innerhalb der Ketten in Richtung [110] beträgt ca. 25 pm und scheint weitgehend von der Präparationsmethode unabhängig zu sein. In den atomar aufgelösten Bildern ist der Anteil von Löchern sehr gering.

5.4 LEED

An dieser Oberfläche sind unterschiedliche LEED-Messungen durchgeführt worden. Nach den in Abschnitt 5.1 beschriebenen Präparationen wurden sowohl LEED-Aufnahmen als auch I(E)-LEED-Messungen durchgeführt. Einen Hinweis auf den Zustand der Oberfläche nach der jeweiligen Präparation geben die LEED-Aufnahmen. Für diese Auswertung, die im nächsten Abschnitt dargestellt wird, genügt die kinematische Theorie. Mit der Aufnahme und Auswertung von I(E)-Kurven, also der Messung von Intensitäten der gebeugten Elektronenstrahlen in Abhängigkeit der Energie der Elektronen, können mittels der dynamischen Theorie Informationen über die Anordnung der Atome in der Einheitszelle gewonnen werden. Die Ergebnisse solcher Messreihen werden im übernächsten Abschnitt vorgestellt.

5.4.1 LEED-Aufnahmen

Die LEED-Bilder in Abbildung 5.30 geben einen Einblick in die periodische Struktur der $Au_3Pd(001)$-Oberfläche. In einem Vergleich mit dem Modell aus Abbildung 5.29 kann aus der Form und Größe der Einheitszelle auf die Struktur rückgeschlossen werden. Folglich soll zuerst das Modell beschrieben werden.

Das Modell, s. Abb. 5.29, gibt die oberste Lage in chemisch geordneter Zusammensetzung wieder. Dabei stellen die hellen Kugeln Gold- und die dunklen Palladiumatome dar. Wenn diese Ordnung vorläge, ließe sich die Einheitszelle in Anlehnung an die Notation von Überstrukturen als c(2×2)-Struktur beschreiben [70]. In dieser Notation kommt zum Ausdruck, dass die Kantenlänge der Einheitszelle doppelt so lang ist wie bei der (1×1)-Struktur und dass die c(2×2)-Struktur gegenüber der (1×1)-Struktur nicht gedreht ist. Das ist durch die links unten in Abbildung 5.29 dargestellten Einheitszellen (durchgezogene Linie: (1×1)-Struktur, gestrichelte Linie: c(2×2)-Struktur) veranschaulicht. Die (1×1)-Struktur ergäbe sich, wenn die Gold- und Palladiumatome auf die Gitterplätze statistisch verteilt wären. Deren quadratische Einheitszelle müsste eine Kantenlänge von $a_0/\sqrt{2}$ (a_0: Gitterkonstante) haben. Für die c(2×2)-Struktur ließe sich eine Einheitszelle entsprechend dem oben rechts in Abbildung 5.29 eingezeichneten Quadrat messen, dessen Kantenlänge a_0 betrüge. Der Grund, warum die c(2×2)-Struktur in der Messung durch das auf der Spitze stehende und nicht durch das gestrichelt gezeichnete, größere Quadrat nachgebildet wird, liegt darin, dass bei LEED immer die kleinsten periodischen Einheiten wiedergeben werden.

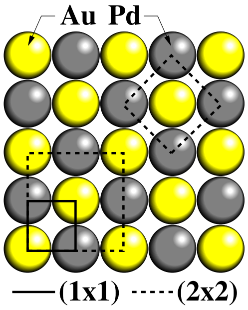
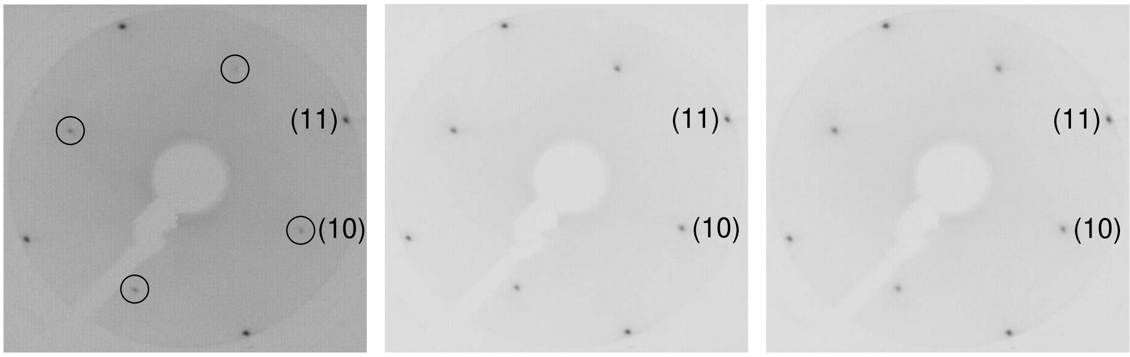
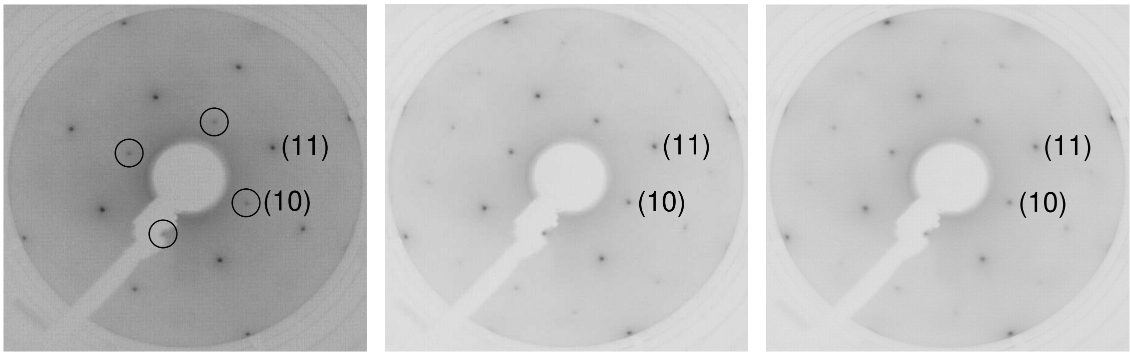


Abbildung 5.29: *Modell für Einheitszelle bei Au_3Pd.*



(a) *Präp. A: $E_0 = 68\,eV$* **(b)** *Präp. H1: $E_0 = 68\,eV$* **(c)** *Präp. H2: $E_0 = 68\,eV$*



(d) *Präp. A: $E_0 = 255\,eV$* **(e)** *Präp. H1: $E_0 = 255\,eV$* **(f)** *Präp. H2: $E_0 = 255\,eV$*

Abbildung 5.30: *LEED-Aufnahmen von der $Au_3Pd(001)$-Oberfläche nach versch. Präparationen.*

Nachdem die möglichen Modelle mit ihren Eigenschaften bekannt sind, folgt der Vergleich mit den aufgenommenen LEED-Bildern, die in Abbildung 5.30 dargestellt sind. Für jede der schon bekannten drei Präparationen sind Aufnahmen bei einer Primärenergie der Elektronen von $E_0 = 68$ eV (obere Zeile) und $E_0 = 255$ eV (untere Zeile) wiedergegeben. Der (0,0)-Reflex ist von der Elektronenkanone verdeckt. In LEED-Bildern nach der Präparation A sind die Reflexe, die im reziproken Raum der Form und Größe der Einheitszelle entsprechen, durch einen Kreis markiert. Die Intensität, nicht aber die Positionen dieser Refelxe verändern sich in Abhängigkeit von der Präparation. Unter Verwendung der Gleichung 2.27 kann der quadratischen Einheitsmasche im reziproken Raum einer Einheitsmasche im Realraum mit der Kantenlänge von $(2{,}6 \pm 0{,}3)$Å zugeordnet werden. Damit scheidet die c(2×2)-Struktur aus, denn diese Seitenlängen entsprechen denen einer (1×1)-Struktur.

Bei den warm zerstäubten Oberflächen sind die Reflexe des ersten (z. B. (1,0)-Reflex) und zweiten Beams (z. B. (1,1)-Reflex) im Gegensatz zur ausgeheilten Oberfläche nahezu gleich hell. Dies könnte ein Effekt der unterschiedlichen Gold- und Palladiumkonzentrationen sein.

Die Reflexe sind alle sehr scharf und klein. Ansonsten ist auch keine Streifigkeit in den LEED-Bildern zu erkennen. Das ist ein Indiz für eine geordnete Oberfläche mit wenigen Stufen.

5.4.2 I(E)-LEED-Analysen

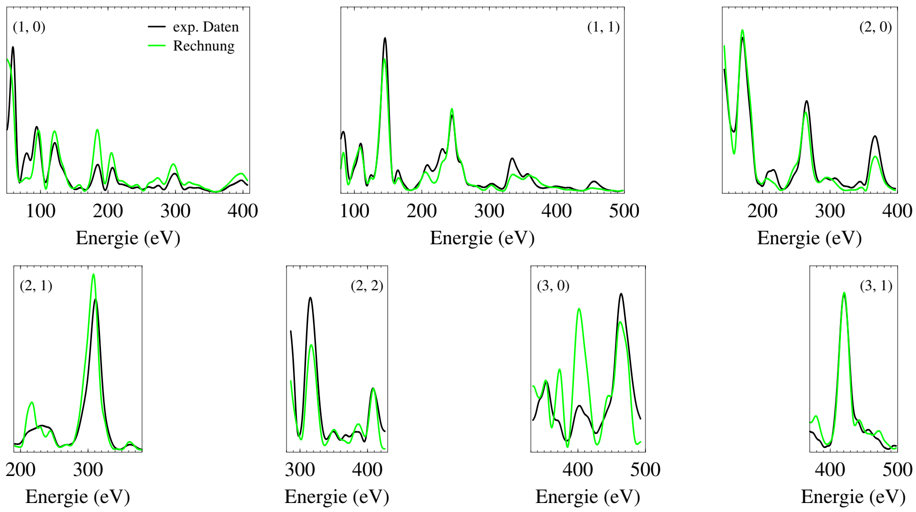
Die experimentelle Durchführung von I(E)-LEED-Messungen ist in Abschnitt 3.2.5 beschrieben worden. Hier werden die Ergebnisse der LEED-Rechnungen, die sämtlich von J. Kuntze, Universität Osnabrück, mit dem Programmpaket von Barbieri/Van Hove [75] geleistet wurden, vorgestellt.

Da die (001)-Oberfläche eine vierzählige Drehsymmetrie besitzt (s. Abb. 5.29) und die Elektronen senkrecht zur Oberfläche auftreffen, hat das rückgestreute Wellenfeld ebenfalls eine vierzählige Drehsymmetrie. Aus diesem Grund gibt es zu jedem LEED-Reflex jeweils drei äquivalente Reflexe. Diese werden nach dem Erzeugen der experimentellen I(E)-Spektren arithmetisch gemittelt. Es ergeben sich dadurch sieben experimentelle, nicht äquivalente I(E)-Spektren, die für die LEED-Analyse genutzt werden können. In Abbildung 5.31 sind die I(E)-Spektren der Messung an den drei verschieden präparierten $Au_3Pd(001)$-Einkristalloberflächen den I(E)-Spektren der LEED-Rechnung gegenübergestellt.

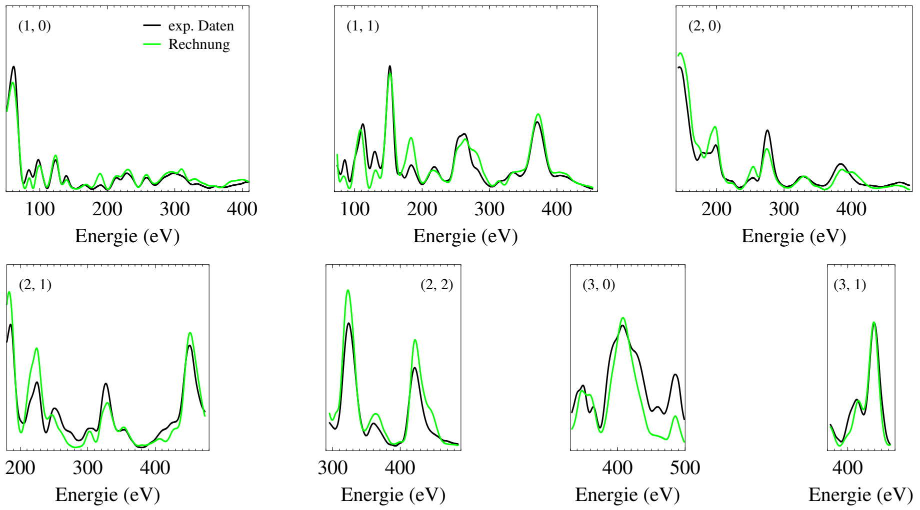
5.4.2.1 $Au_3Pd(001)$-Oberflächenmodell der Streurechnung

Das Oberflächenmodell der Streurechnung entspricht dem in Abschnitt 1.2.3 skizzierten weitgehend. In der LEED-Rechnung wurde ein Modell gewählt, in dem die obersten drei bis vier Lagenabstände (d_{12}, d_{23}, d_{34}, d_{45}) variabel sind. Ab dem vierten Lagenabstand wurde ein Abstand von 3,99 Å/2 = 1,995 Å verwendet. Die Gitterkonstante a_0 wurde aufgrund der Ergebnisse der Ionenstreuung variiert. Es zeigte sich, dass die berechneten und experimentellen Spektren am besten bei einer verkürzten Gitterkonstante übereinstimmten.

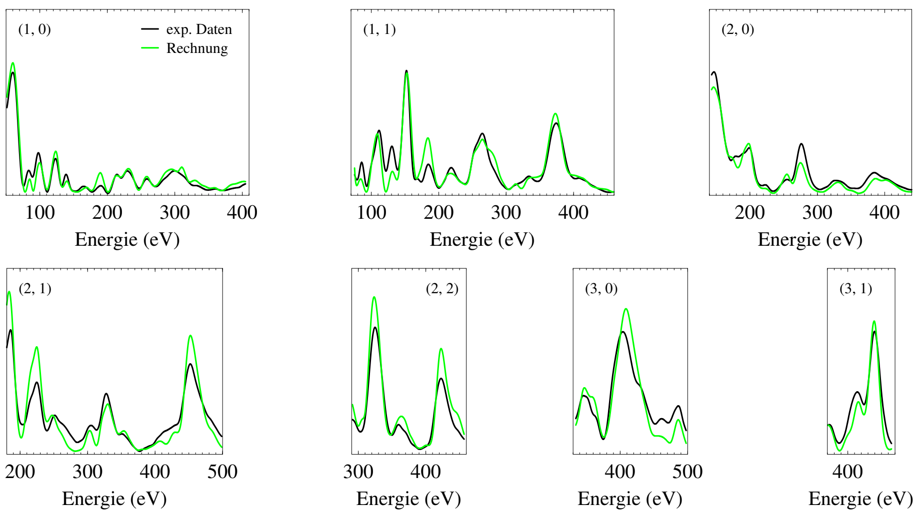
Thermische Schwingungen der Kristallatome wurden durch einen Debye-Waller-Faktor in den Streumatrizen der Gold- und Palladiumatome berücksichtigt. Die Schwingungsamplitude A^x_{vib} eines Elementes x wurde aus der Debye-Temperatur Θ^x_D eines Volumenatoms im Reinkristall des jeweiligen Elementes bestimmt [75]:



(a) *Präparation A,* $R_{\mathrm{pe}} = 0{,}1731$.



(b) *Präparation H1,* $R_{\mathrm{pe}} = 0{,}1294$.



(c) *Präparation H2,* $R_{\mathrm{pe}} = 0{,}1277$.

Abbildung 5.31: *$I(E)$-Spektren einer $Au_3Pd(100)$-Oberfläche nach verschiedenen Präparationen im Vergleich mit berechneten $I(E)$-Spektren an einem Oberflächenmodell.*

$$A^x_{vib} = 0{,}529 \sqrt{\frac{389{,}77}{\Theta^x_D \, m_x}} \tag{5.1}$$

A^x_{vib} Schwingungsamplitude eines Elementes x in Å
Θ^x_D Volumen-Debye-Temperatur von x in K
m_x rel. Atommasse von x.

Mit den Volumen-Debye-Temperaturen für Gold ($\Theta^{Au}_D = 165\,\mathrm{K}$) und Palladium ($\Theta^{Pd}_D = 274\,\mathrm{K}$) aus [64] ergeben sich Schwingungsamplituden für Gold von $A^{Au}_{vib} = 0{,}058\,\text{Å}$ und für Palladium von $A^{Pd}_{vib} = 0{,}061\,\text{Å}$. Die Oberflächenschwingungen wurden in den LEED-Rechnungen nicht optimiert.

Alle Lagen bestehen aus Gold- und Palladiumatomen, die gemäß ihrer Konzentration in den Lagen statistisch verteilt sind. In den obersten drei bis vier Lagen wurde eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung von (0-100)% in 10 %-Schritten zugelassen (c_1, c_2, c_3, c_4). Das Zusammenmischen von Gold und Palladium erfolgte im Rahmen der ATA (s. Abschnitt 3.2.5.2). Unterhalb der vierten Lage beginnt im verwendeten Modell das Volumen, in dem die einzelnen Lagen aus 25 at% Palladium- und 75 at% Gold-Atomen zusammengesetzt sind.

Der ortsunabhängige Realteil des Kristallpotentials V_0 wird nachträglich durch Verschieben der Energieskala beim Vergleich der berechneten mit den experimentellen I(E)-Spektren bestimmt. Der Imaginärteil wurde für alle Rechnungen auf einen typischen Wert konstant gehalten ($|V_{0,i}| = 5\,\mathrm{eV}$).

5.4.2.2 Ergebnisse der I(E)-LEED-Analysen

In den Abbildungen 5.32, 5.33 und 5.34 ist für jede Präparation (A, H1, H2) der Pendry-R-Faktor R_{pe} jeweils in Abhängigkeit eines Modellparameters dargestellt. Aus diesen Empfindlichkeitskurven lassen sich die Fehler der Parameter abschätzen. Dies soll am Beispiel der Gitterkonstante a_0 in Abbildung 5.32 erklärt werden. Die Empfindlichkeit des R_{pe} von a_0 wurde nur bei dieser Präparation berechnet.

Für die Fehlerabschätzungen der Parameter muss zuerst die Varianz des Pendry-R-Faktors nach Gleichung 3.8, S. 54, abgeschätzt werden. Für diese Berechnung ist die Summe δE über alle Energieintervalle der zum Vergleich herangezogenen experimentellen I(E)-Spektren zu bilden. Für die Präparationen ergeben sich: A ($\delta E = 1652\,\mathrm{eV}$), H1 ($\delta E = 1820\,\mathrm{eV}$) und H2 ($\delta E = 1779\,\mathrm{eV}$). Es resultieren folgende Varianzen: $var(R^{min}_{Pe}) = 0{,}0269$, $var(R^{min}_{Pe}) = 0{,}0192$ und $var(R^{min}_{Pe}) = 0{,}0191$. Um nun die Unsicherheit des Modellparameter a_0 nach Pendry zu bestimmen, sucht man jenes Oberflächenmodell, das bei einem R_{pe} von $R_{\mathrm{pe}} = R^{min}_{Pe} + var(R^{min}_{Pe}) = 0{,}2$ die größte Abweichung vom „best fit“-Wert dieses Parameters aufweist. In der Praxis wird der Modellparameter symmetrisch um den „best fit“-Wert geändert, während die übrigen Parameter ihre „best fit“-Werte behalten. Für jede Auslenkung des Parameters ergibt sich ein R-Faktorwert. Der zu $R_{\mathrm{pe}} = R^{min}_{Pe} + var(R^{min}_{Pe})$ gehörige Wert kann nun auf der Parameterachse abgelesen werden und die Differenz mit dem „best fit“-Wert ergibt die Abweichung des Parameters nach Pendry. Im Falle von a_0 sind die Differenzen betragsmäßig gleich groß ($|\delta a_0| = 1{,}2\,\mathrm{pm}$). Unterscheiden sie sich, wird der größere Betrag ausgewählt. Entsprechend sind die Fehler für die übrigen Parameter abgeschätzt worden.

In Tabelle 5.13 sind die Unsicherheiten für die Modellparameter nach der Präparation A aufgelistet, die aus einer Analyse mit R_{pe} und einer Abschätzung nach Pendry stammen. Für die beiden übrigen Präparationen (H1, H2) befinden sich die entsprechenden Ergebnisse in Tabelle 5.14.

Tabelle 5.13: *Ergebnisse der LEED-Analyse für eine $Au_3Pd(001)$-Oberfläche nach Präparation A im Vergleich zu Volumenwerten [93, 97] ($R_{Pe}^{min} + var()$: Pendry-R-Faktor nebst Varianz, a_0: Gitterkonstante, c_i^{Au}: Goldkonzentration der i-ten Lage, d_{ij}: Lagenabstand zwischen i-ter und j-ter Lage, V_0: Realteil des Kristallpotentials, $\frac{\Delta x}{x}$: relative Abweichung vom zugehörigen Volumenwert).*

Größe	Wert	$\frac{\Delta x}{x}$
$R_{Pe}^{min} + var()$	$0{,}1731 + 0{,}0269$	
a_0	$(399 \pm 1{,}2)$pm	$(-0{,}7 \pm 0{,}3)\%$
$a_{0,\text{ Volumen}}$	401,7 pm	
c_1^{Au}	$(100 \pm 13)\%$	$(33 \pm 17)\%$
c_2^{Au}	$(75 \pm 19)\%$	$(0 \pm 25{,}3)\%$
c_3^{Au}	$(75 \pm 18)\%$	$(0 \pm 24{,}0)\%$
$c_{\text{Volumen}}^{\text{Au}}$	75 %	
d_{12}	(199 ± 2)pm	$(-0{,}9 \pm 1{,}0)\%$
d_{23}	(199 ± 2)pm	$(-0{,}9 \pm 1{,}0)\%$
d_{34}	(200 ± 3)pm	$(-0{,}4 \pm 1{,}5)\%$
d_{Volumen}	200,85 pm	
V_0	10,81 eV	

Tabelle 5.14: *Ergebnisse der LEED-Analyse für eine $Au_3Pd(001)$-Oberfläche nach Präparation H1 und H2 im Vergleich mit Volumenwerten [93, 97] ($R_{Pe}^{min} + var()$: Pendry-R-Faktor nebst Varianz, c_i^{Au}: Goldkonzentration der i-ten Lage, d_{ij}: Lagenabstand zwischen i-ter und j-ter Lage, V_0: Realteil des Kristallpotentials, $\frac{\Delta x}{x}$: relative Abweichung vom zugehörigen Volumenwert).*

Präp.	H1		H2	
Größe	Wert	$\frac{\Delta x}{x}$	Wert	$\frac{\Delta x}{x}$
$R_{Pe}^{min} + var()$	$0{,}1294 + 0{,}0192$		$0{,}1277 + 0{,}0191$	
c_1^{Au}	$(90 \pm 12)\%$	$(20 \pm 16)\%$	$(90 \pm 9)\%$	$(20 \pm 12)\%$
c_2^{Au}	$(10 \pm 25)\%$	$(-87{,}7 \pm 33{,}3)\%$	$(10 \pm 23)\%$	$(-87{,}7 \pm 31{,}6)\%$
c_3^{Au}	$(10 \pm 24)\%$	$(-87{,}7 \pm 32{,}0)\%$	$(0 \pm 25)\%$	$(-100{,}0 + 33{,}3)\%$
c_4^{Au}	$(40 \pm 33)\%$	$(-46{,}7 \pm 44{,}0)\%$	$(30 \pm 26)\%$	$(-60{,}0 \pm 34{,}7)\%$
$c_{\text{Volumen}}^{\text{Au}}$	75 %		75 %	
d_{12}	(193 ± 2)pm	$(-3{,}9 \pm 1{,}0)\%$	(193 ± 2)pm	$(-3{,}9 \pm 1{,}0)\%$
d_{23}	(190 ± 2)pm	$(-5{,}4 \pm 1{,}0)\%$	(190 ± 2)pm	$(-5{,}4 \pm 1{,}0)\%$
d_{34}	(193 ± 3)pm	$(-3{,}9 \pm 1{,}5)\%$	(192 ± 2)pm	$(-4{,}4 \pm 1{,}0)\%$
d_{45}	(195 ± 3)pm	$(-2{,}9 \pm 1{,}5)\%$	(195 ± 3)pm	$(-2{,}9 \pm 1{,}5)\%$
d_{Volumen}	200,85 pm		200,85 pm	
V_0	10,0 eV		9,64 eV	

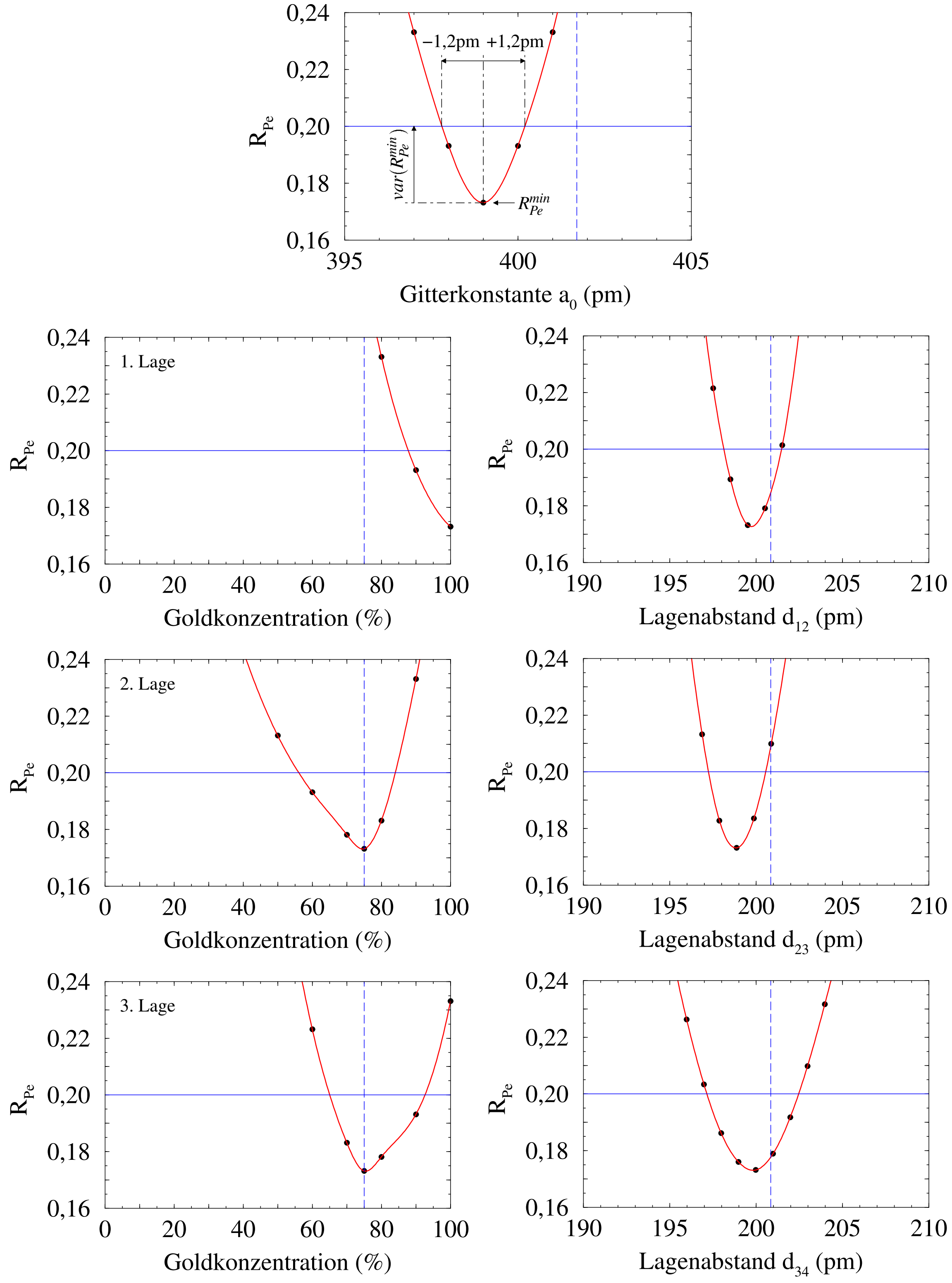


Abbildung 5.32: *Typische Eigenschaften des Pendry-R-Faktors einer LEED-Analyse (R_{pe} = 0,1731, nach Präparation A in Abhängigkeit von den Parametern des $Au_3Pd(100)$-Oberflächenmodells. Die senkrechten, gestrichelten Linien markieren die Volumenwerte. Die waagerechten, durchgezogenen Linien in den Diagrammen entsprechen $R_{Pe} = R_{Pe}^{min} + var(R_{Pe}^{min}) = 0{,}2$ nach der Pendry-Abschätzung. Ergebnisse der Anpassung: s. Tabelle 5.13.*

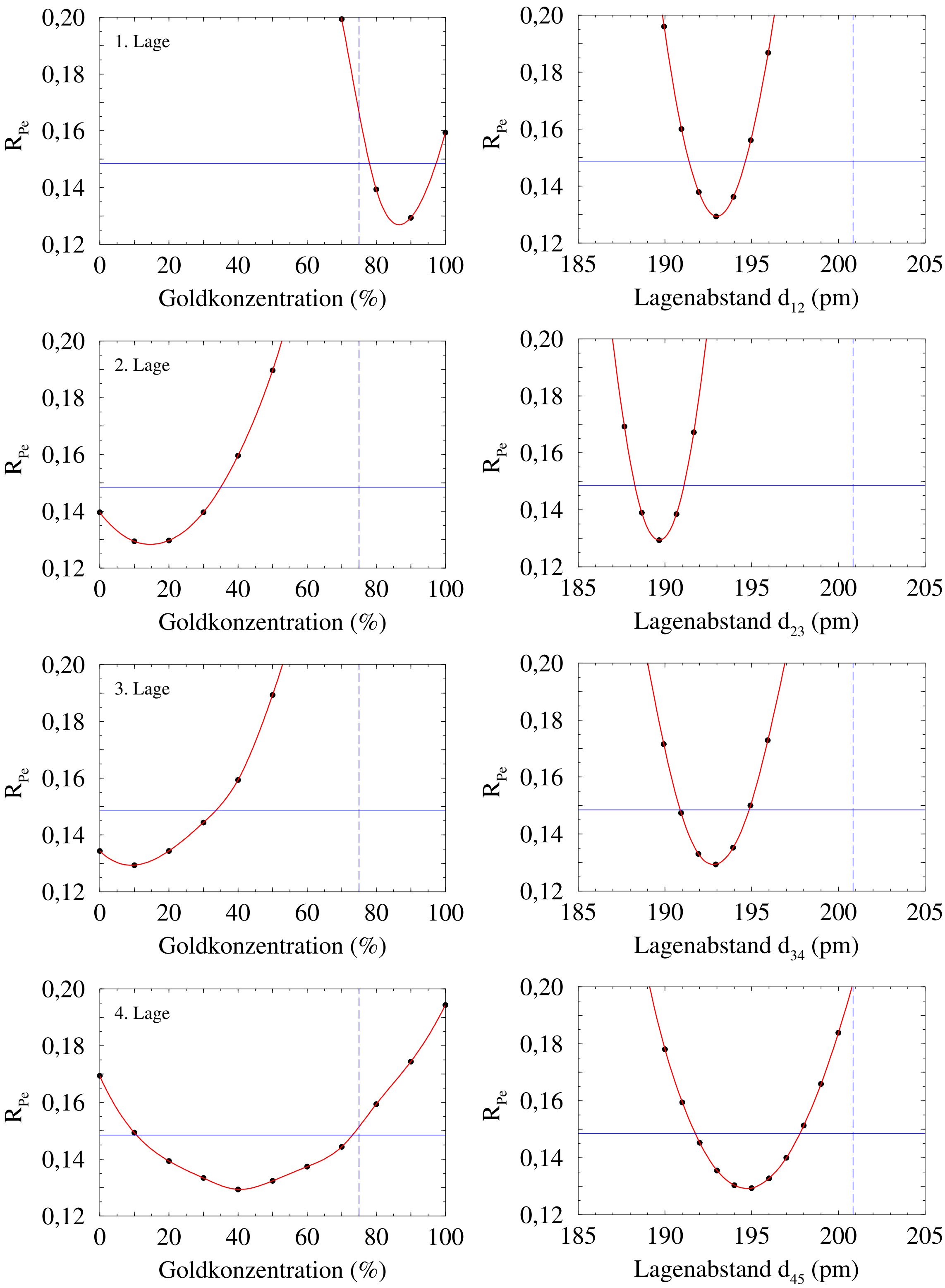


Abbildung 5.33: *Typische Eigenschaften des Pendry-R-Faktors einer LEED-Analyse (R_{pe} = 0,1294, nach Präparation H1 in Abhängigkeit von den Parametern des $Au_3Pd(100)$-Oberflächenmodells. Die senkrechten, gestrichelten Linien markieren die Volumenwerte. Die waagerechten, durchgezogenen Linien in den Diagrammen entsprechen $R_{Pe} = R_{Pe}^{min} + var(R_{Pe}^{min}) = 0{,}148$ nach der Pendry-Abschätzung. Ergebnisse der Anpassung: s. Tabelle 5.14.*

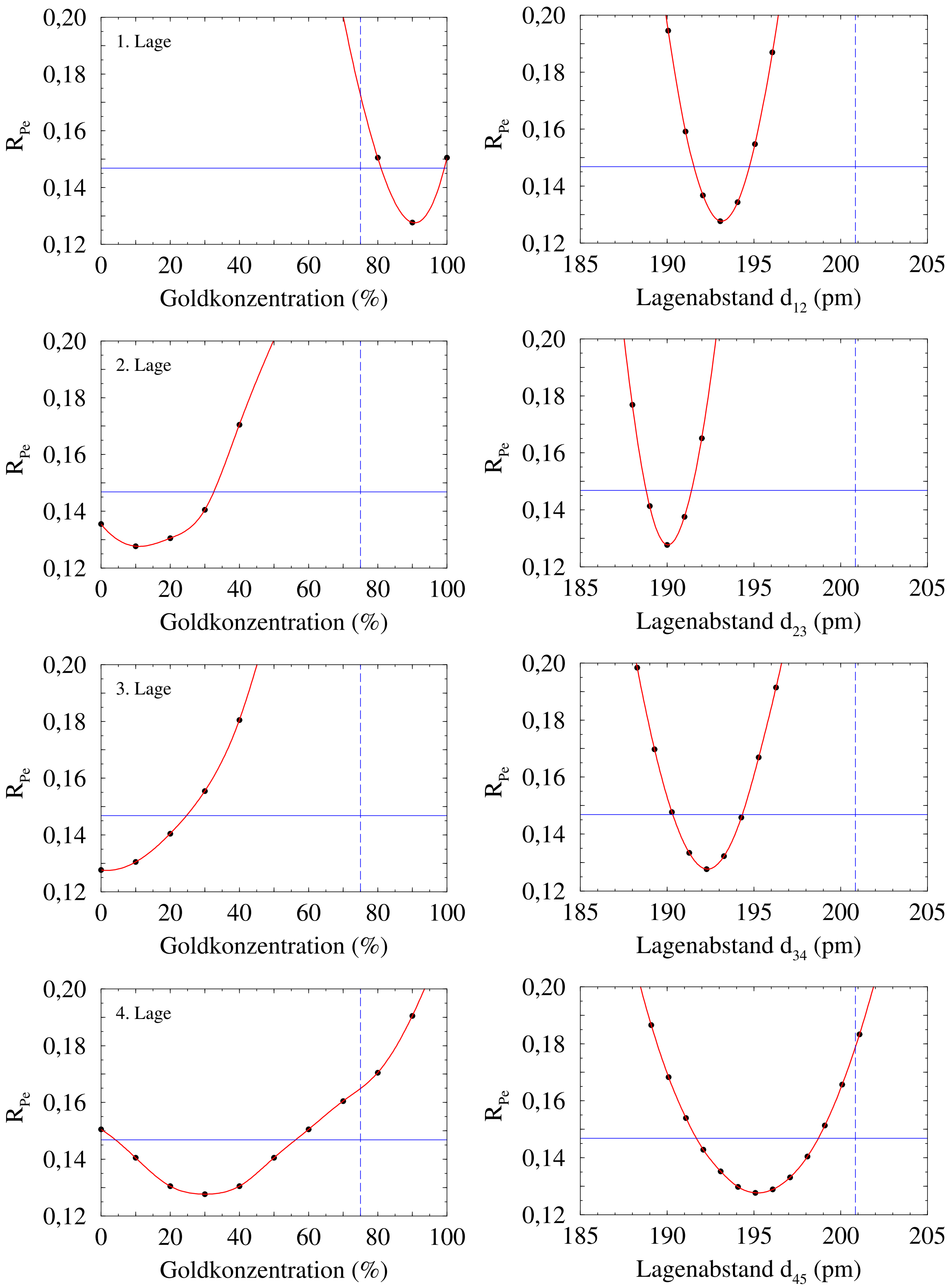


Abbildung 5.34: *Typische Eigenschaften des Pendry-R-Faktors einer LEED-Analyse (R_{pe} = 0,1277, nach Präparation H2 in Abhängigkeit von den Parametern des $Au_3Pd(100)$-Oberflächenmodells. Die senkrechten, gestrichelten Linien markieren die Volumenwerte. Die waagerechten, durchgezogenen Linien in den Diagrammen entsprechen $R_{Pe} = R_{Pe}^{min} + var(R_{Pe}^{min}) = 0{,}147$ nach der Pendry-Abschätzung. Ergebnisse der Anpassung: s. Tabelle 5.14.*

5.5 Diskussion

Bevor in den nachfolgenden Abschnitten die einzelnen Ergebnisse diskutiert werden, werden zuerst allgemeine Erfahrungen mit dem Optimierungsverfahren nach der Chiquadrat-Methode geschildert, siehe Abschnitt 2.5.2. Danach ist ein Ergebnis einer Anpassungsrechnung nicht wahrscheinlich, wenn die Wahrscheinlichkeit $Q < 10^{-18}$ ist. Dann sind die entsprechenden Fehlerabschätzungen für die Parameter, ungeachtet dessen wie klein sie ausfallen, nicht verlässlich. In der Praxis muss man aber den Grund für diese kleine Wahrscheinlichkeit suchen und erst dann kann man eventuell das Anpassungsergebnis verwerfen.

Das Problem stellt sich in diesem Kapitel bei der Anpassung von NICISS-Daten, die mit der Methode vollständiges Flugzeitspektrum (vF) aufgenommen worden sind (s. Abschnitt 5.2.3.2). Hier sind die Intensitäten sehr groß. Zum Teil sogar bis zu zwei Größenordnungen höher als bei vergleichbaren NICISS-Spektren, die mit der Methode elektronische Integration (eI) ermittelt wurden (s. Abschnitt 5.2.1.2). Demzufolge ergeben sich für die hohen Intensitäten nach Gleichung 2.32 kleine relative statistische Unsicherheiten. Im Vergleich zu den herkömmlich ermittelten Daten (eI-Methode) bis zu ein zehntel kleiner. Dies ist bei einem Vergleich der entsprechenden Fehlerbalken in den Spektren qualitativ leicht zu erkennen. Kleine Standardabweichungen der einzelnen Datenpunkte erhöhen jedoch den Chiqudrat-Wert (s. Gl. 2.38) und folglich wird die Wahrscheinlichkeit Q bei gleichbleibender Datenmenge klein.

Also ist die Wahrscheinlichkeit Q relativ zu den Standardabweichungen der Intensitäten zu betrachten, bevor man ein Urteil fällt. Das gilt natürlich auch für den umgekehrten Fall einer großen Wahrscheinlichkeit. Beruht sie auf extrem großen Standardabweichungen der Datenpunkte, ist sie nicht glaubwürdig. Als Beispiele dienen die Palladiumspektren der [100]-Richtung von Seite 97, bei denen die Aussagen zu den Anpassungsrechnungsergebnissen mit dementsprechender Vorsicht zu treffen sind.

5.5.1 Präferenzielles Zerstäuben und Segregation

Bei den NICISS-Messungen wurden zwei Richtungen unterschieden. Aufgrund der Streugeometrie bei kleinem Einfallswinkel ($\Psi \sim 20°$) trägt in der [100]-Richtung nur die oberste Lage zur Rückstreuintensität bei. Bei der [110]-Richtung sind neben Streuprozessen in der ersten Lage auch solche in der zweiten am Rückstreusignal beteiligt. Gründe dafür sind der unterschiedliche Atomabstand innerhalb einer Kette und der unterschiedliche Kettenabstand innerhalb einer Lage (vgl. Abb. 5.4, S. 82). Bei der [100]-Richtung sind die Atome eine Gitterkonstante a_0 voneinander entfernt. Der Abstand zwischen zwei Ketten dieser Richtung beträgt $a_0/2$. In der [110]-Richtung ist der Atomabstand gleich dem Kettenabstand, nämlich $a_0/\sqrt{2}$. Somit ergibt sich für die [100]-Richtung ein kleinerer kritischer Winkel (s. Abb. 3.5) und ein breiterer Schattenkegeldurchmesser (s. Abb. 2.5(a)) als in der [110]-Richtung und das führt zur Abschattung der zweiten Lage, sofern der Einfallswinkel nicht über den kritischen Winkel hinaus erhöht wird.

Angewandt auf die Messresultate ergibt sich daraus, dass die Oberfläche nach dem Ausheilen bei $T = 775\,\mathrm{K}$ kein Palladium in der ersten Lage aufweist, da die Palladiumspektren in [100]-Richtung bei kleinen Polarwinkeln, die dem Abstand von Streupartnern in der ersten Lage entsprächen, kein Maximum im Vergleich zu den Goldspektren haben. Diese Aussage wird von beiden NICISS-Messvarianten geliefert. Bei der vF-Methode ist ein Angebot von Palladium als erstem Streupartner bei den Goldspektren während der Anpassungsrechnungen nicht beansprucht worden (s. Tabelle 5.11). Die Ergebnisse der RTM- und der I(E)-LEED-Untersuchungen stützen diese Aussage. Denn einerseits sind bei den atomar aufgelösten RTM-Bildern keine Unterschiede zwischen den Atomen zu erkennen und anderseits wird die Komposition der obersten Lage zu rein Gold gefittet.

Im Gegensatz dazu stehen die Resultate für die warm zerstäubten Oberflächen der [100]-Richtung. Hier ist in den Rohdaten der Ionenrückstreuspektren für Palladium eine kleine Intensität vorhanden. Für die Daten, die mittels der eI-Methode aufgenommen wurden, s. S. 85, ist die *normale* Verarbeitungsprozedur versuchsweise angewendet worden, d. h. sie sind vom Untergrundbeitrag bereinigt, normiert und gefittet worden. Aufgrund der geringen Intensitäten sind die Spektren verrauscht und somit sollten die Ergebnisse eher qualitativ bewertet werden. So besagen die Anpassungsrechnungsergebnisse zwar im Falle für $T = 575\,\mathrm{K}$ reine Pd-Pd-Streuungen und für $T = 625\,\mathrm{K}$ einen 55-prozentigen Anteil von Pd-Pd-Streuungen bei den Palladiumpolarspektren, doch ist die betragsmäßige Genauigkeit der Ergebnisse eher zweifelhaft. Signifikanter ist dagegen, dass die Intensität für Palladium im Vergleich zu der von Gold in den Rohdaten bei der wärmer zerstäubten Oberfläche höher ist. Dies gilt auch für die vF-Daten von Seite 100. Folglich nimmt der Pd-Anteil in dieser Richtung bei größerer Zerstäubungstemperatur zu. Die Ergebnisse der Rastertunnelmikroskopie deuten ebenfalls auf eine erhöhte Anzahl von Palladium in der obersten Lage hin. Aus den I(E)-LEED-Daten ist zu entnehmen, dass der Unterschied in der Palladiumkonzentration für die oberste Lage zwischen den warm zerstäubten Oberflächen nicht größer als 10 % sein kann, denn sonst wäre ein Unterschied festgestellt worden, ähnlich der Goldverminderung von ausgeheilter zu warm zerstäubter Oberfläche.

Aus den Goldspektren der [100]-Richtung lassen sich die Palladiumanteile nicht exakt bestimmen. Zwar gibt es Werte für den Gewichtungsfaktor g bei den eI-Auswertungen der warm zerstäubten Oberflächen, doch sind deren Fehlerbalken so groß, dass keine verlässliche Aussage gemacht werden kann. Bei den vF-Messungen ließen sich bekanntermaßen die Spektren für die Präparation H2 nicht anfitten, sodass ebenfalls kein Vergleich möglich ist.

Bei der [110]-Richtung sind in den Rückstreuintensitäten der NICIS-Spektren auch Anteile der zweiten Lage enthalten. Damit ist eine gewisse Abschätzung der chemischen Zusammensetzung der zweiten Lage theoretisch möglich. Bei der ausgeheilten Fläche wird mit beiden Messmethoden ein Gewichtungsfaktor $g \sim 0{,}2$ für den Anteil des Teilfits mit Palladium als erstem Streupartner ermittelt, wobei dessen Unsicherheit bei der eI-Auswertung rund achtmal höher abgeschätzt wird als bei der vF-Methode. Diesem Gewichtungsfaktor entspricht ein Konzentrationsverhältnis von $n_{Au}/n_{pd} = 4$. Für eine chemisch geordnete Oberfläche betrüge $n_{Au}/n_{pd} = 3$, wenn man die obersten beiden Lagen betrachtet. Folglich ist eine Goldsegregation bedingt durch Ausheilen festzustellen. Bestünde die zweite Lage nur aus Palladium, ergäbe sich $n_{Au}/n_{pd} = 1$, erst bei einem 40 at%-Palladiumanteil an der zweiten Lage ergäbe sich $n_{Au}/n_{pd} = 4$. Demnach beträgt der Goldanteil an der zweiten Lage etwa 60 at% und das stimmt im Rahmen der Fehlergrenzen mit dem Ergebnis der I(E)-LEED-Rechnungen überein, das einen Wert von (75 ± 19)at% ergibt.

Wenn auch eine quantitative Analyse der IS-Spektren nicht möglich ist, bestätigen sie doch qualitativ die Goldsegregation bei ausgeheilten Oberflächen (s. Abb. 5.3, S. 79) mit zunehmender Temperatur. Gleichermaßen bestätigen die AES-Ergebnisse, dass Gold beim Heizen zur Oberfläche segregiert. Für eine Ausheiltemperatur von $T = 775\,\mathrm{K}$ ergibt sich im Mittel eine Goldkonzentration von $(81{,}5 \pm 1{,}2)$at%, dem ein Konzentrationsverhältnis von $n_{Au}/n_{Pd} = 4{,}4 \pm 0{,}4$ entspricht. Der kleine Unterschied zum NICISS-Wert erklärt sich durch die verschiedenen Informationstiefen der Methoden. Bei NICISS werden im Wesentlichen die beiden obersten Lagen vermessen, bei AES dagegen richtet sich die Tiefe nach der mittleren freien Weglänge der Elektronen, die für Gold und Palladium berechnet worden ist (s. Tabelle 2.2, S. 26). Für die benutzten Energien können linear interpolierte Werte ausgerechnet werden. Somit ergeben sich $\lambda_{Au,69\,eV} = 5{,}3$ Å und $\lambda_{Pd,330\,eV} = 8{,}2$ Å. Da diese Werte Abschätzungen und sie deswegen inhärent fehlerbehaftet sind, kann näherungsweise von einer mittleren Informationstiefe von drei bis vier Atomlagen ausgegangen werden[1]. Nichtsdestotrotz ergibt sich aus dem Vergleich der mittleren freien Weglängen, dass es zu einer Unterschätzung von Gold bei AES kommt. Aus den LEED-Rechnungen folgt, dass die oberste Lage aus 100 at% und die nachfolgenden Lagen aus 75 at% Gold bestehen. Bildet man nun über die drei bzw. vier obersten Lagen den arithmetischen Mittelwert für die Goldkonzentration, ergeben sich 83,3 at% bzw. 81,3 at%. Dies ist ein konsistentes Resultat.

Bei den warm zerstäubten Oberflächen sind die Ergebnisse nicht so widerspruchsfrei. Die Gewichtungsfaktoren, die jeweils den Anteil des Teilfits mit Palladium als erstem Streupartner an der gesamten Rückstreuintensität angeben, verändern sich im Vergleich zur ausgeheilten Oberfläche in der $[110]$-Richtung kaum. Aufgrund der nicht exakten Bestimmung des Palladiumanteils in der ersten Lage, wie oben bereits erwähnt, wäre eine weitere Abschätzung des Palladiumanteils an der zweiten Lage, entsprechend dem für die ausgeheilte Oberfläche, hochgradig spekulativ und unterbleibt deswegen. Die ISS-Ergebnisse zeigen dagegen deutlich, dass erstens die Goldkonzentration in der Oberfläche bei den warm zerstäubten Oberflächen geringer als bei der ausgeheilten Oberfläche ist und zweitens die Goldkonzentration bei der höheren Zerstäubungstemperatur geringer ist. In gleicher Weise verhält es sich bei den AES-Ergebnissen mit einer Goldkonzentration von 63,1 at% für $T = 575\,\mathrm{K}$ und 56,4 at% für $T = 625\,\mathrm{K}$. Qualitativ stimmen die I(E)-LEED-Ergebnisse damit überein (s. Tabelle 5.14, S. 117). Eine deutliche Differenz ergibt sich, wenn man wieder die arithmetischen Mittelwerte über die vier obersten Lagen bildet, denn für die Präparation H1 ergibt sich eine mittlere Goldkonzentration von 37,5 at% und für H2 eine von 32,5 at%. Nun sind die Unsicherheiten der Konzentrationen für die einzelnen Lagen nicht in etwa gleich wie bei der ausgeheilten Oberfläche, sondern im Höchstfalle gibt es einen Unterschied von 21 at%. Bildet man deshalb gewogene Mittelwerte [6], dann ergeben sich Goldkonzentrationen von 62,0 at% für H1 und 67,8 at% für H2. Dass nun die gewogene Goldkonzentration für H2 höher als für H1 trotz ermittelter Goldverarmung in zwei Lagen ist, lässt sich auf die geringe Unsicherheit und somit auf die große Gewichtung der Goldkonzentration der ersten Lage zurückführen. Setzt man beispielsweise statt der tatsächlich ermittelten 9 at% 12 at% ein, die dem entsprechenden

1. Der Abschätzung liegt ein Lagenabstand von $d = 2$ Å zugrunde.

Wert bei $T = 575\,\mathrm{K}$ gleicht, resultiert ein gewogener Mittelwert von 57,8 at% und die anfängliche Diskrepanz schwindet.

Natürlich ist die Ermittlung von Konzentrationen mittels AES auch nicht fehlerfrei. So muss hier beachtet werden, dass die Sensitivitätsfaktoren nicht anhand eines an Silber gemessenen Referenzspektrums, sondern aus einem Handbuch ([11]) errechnet worden sind. Unterschiedliche experimentelle Gegebenheiten, es ist z. B. nicht bekannt ob die Analysatoren genau baugleich waren, können zu verschiedenen Ergebnissen führen. Weiterhin ist nicht bekannt, ob und wie die Daten der Referenzspektren bei der Auswertung behandelt worden sind. Die Höhe der Maxima können durch unterschiedliche Glättungs- und Differenzierungsalgorithmen voneinander abweichen. Eine exakte Bestimmung der absoluten Konzentrationen ist damit ohne eigene Referenzspektren nicht möglich, vielmehr sind Toleranzen von 10 % anzusetzen.

Mithin ist der Wert für die Goldkonzentration von 76,5 at% einer frisch zerstäubten und nicht ausgeheilten Oberfläche schwer zu beurteilen. Einerseits entspricht dem Wert eine präferenzielle Zerstäubung von Palladium, andererseits lässt die 10-prozentige Toleranz auch präferenzielles Zerstäuben von Gold zu. Vielleicht war ein zweiminütiges Zerstäuben auch nicht ausreichend, um ein Zerstäubungsgleichgewicht herzustellen. Aus den zugehörigen ISS-Daten von Seite 79 können keine Konzentrationen bestimmt werden (s. S. 14), da die Neutralisationswahrscheinlichkeit der Elemente nicht bekannt ist. Vergleicht man jedoch Intensitätsverhältnisse miteinander, sind Aussagen über die Konzentration möglich. Das Intensitätsverhältnis für eine frisch zerstäubte Oberfläche ist bei $T = 300\,\mathrm{K}$ abzulesen (●). Es liegt zwischen denen von den warm zerstäubten Oberflächen (▲). Da nach Gleichung 2.14 die Konzentrationen proportional zu ihren Intensitätsverhältnissen sind, folgt, dass die zerstäubte Oberfläche eine Goldkonzentration haben müsste, die zwischen den beiden für die warm zerstäubten Oberflächen liegt. Transformiert man diese Analogie auf die AES-Daten, müsste der Wert der Goldkonzentration einer frisch zerstäubten Oberfläche zwischen 56,4 at% und 63,1 at% liegen. Das entspräche dann einer präferenziellen Zerstäubung von Gold. Leider ist die Übertragung aufgrund der unterschiedlichen Informationstiefe der Methoden nicht ohne weiteres möglich. Jedoch unter der Berücksichtigung, dass der Goldanteil bei den AES-Messungen unterschätzt wird, ist eine kleine Tendenz zum präferenziellen Zerstäuben von Palladium gegeben, dem eine leichte Anreicherung von Gold in den obersten Lagen der Oberfläche entspricht. Ein kongruentes Ergebnis wird bei der Untersuchung von polykristallinen Au-Pd-Legierungsfolien (Dicke: 0,2 mm) gemessen [38].

Die Palladiumspektren in [100]-Richtung gaben Auskunft darüber, in welcher Menge Palladium in der obersten Lage zu finden ist. Die Palladiumspektren in [110]-Richtung sagen dagegen etwas zur chemischen Ordnung der oberen Lagen aus. Denn nach dem Modell, s. Abb. 1.6(a), S. 6, dürfte es keine Pd-Pd-Stöße in dieser Richtung geben, aber bei den drei bisherigen Oberflächenbehandlungen gibt es mit der eI- als auch mit der vF-Methode immer einen gewissen Anteil von Pd-Pd-Stößen. Infolgedessen sind die obersten Atomlagen der behandelten Oberflächen nicht chemisch geordnet (Auch für das Volumen ist eine chemische Ordnung auszuschließen [97]). Für die warm zerstäubten Oberflächen ist das Ergebnis nicht sehr überraschend, sollte doch gerade mit dieser Art der Präparation Palladium an der Oberfläche angereichert werden. Auffällig ist die sehr kleine Standardabweichung von dem Gewichtungsfaktor g, der den Anteil des Teilfits von Pd-Pd-Stößen an der Summe der Teilfits angibt, im Vergleich zu denen, die bei den Goldspektren dieser Richtung ermittelt wurden. Die Ursache dafür ist im Anpassungsrechnungsverfahren begründet. Bei den Goldspektren wurden drei Parameter gefittet, bei den Palladiumspektren sind es nur zwei, da die Verschiebung des experimentellen Spektrums bei den Goldspektren festgelegt wurde (s. S. 83). Obwohl die Gewichtungen damit „sicherer“ bestimmt werden können, ist festzustellen, dass es bei keinem anderen Parameter solch große Differenzen zwischen den Ergebnissen der beiden verwendeten Methoden gibt. So ist z. B. für die bei $T = 575\,\mathrm{K}$ zerstäubte Oberfläche $g = 0{,}75 \pm 0{,}02$ bei den eI-Daten, S. 85, und $g = 0{,}25 \pm 0{,}08$ bei den vF-Daten, S. 101. Mögliche Gründe für diese Diskrepanz werden in Abschnitt 5.5.5 diskutiert. Bei einem Vergleich mit den anderen Gewichtungsfaktoren für die warm zerstäubte Oberfläche zeigt sich, dass die Ergebnisse der vF-Methode schlüssiger sind als die der eI-Methode. Nach den bisherigen Auswertungen steigt der Palladiumanteil in den ersten beiden Lagen von der ausgeheilten Oberfläche über die warm zerstäubte bei $T = 575\,\mathrm{K}$ zur warm zerstäubten bei $T = 625\,\mathrm{K}$ an. Mit einem vermehrten Palladiumangebot wird es wahrscheinlicher, dass es zu mehr Pd-Pd-Stößen kommt. Also müsste sich g innerhalb der geschilderten Reihenfolge der Präparationen steigern. Tatsächlich ist das nur bei der vF-Methode der Fall. Bei den eI-Daten ist g sogar bei $T = 575\,\mathrm{K}$ am größten. Vermutlich liegt es an den geringeren Intensitäten und den damit größeren Standardabweichungen der eI-Daten gegenüber den vF-Daten (vgl. Abbn. 5.6, S. 84 mit 5.22, S. 103). Wird doch mit zunehmenden Standardabweichungen die Charakteristik des Peaks unklarer.

Dass es mit der eI-Methode zu Widersprüchlichkeiten bei der Ermittlung des Gewichtungsfaktors g kommt, zeigen auch die NICISS-Daten, die in Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommen wurden. In Tabelle 5.6, S. 91, sind sie für die [110]-Richtung zusammengefasst worden. Da die Messreihe mit einer zerstäubten Oberfläche anfängt, sollte hier der Palladiumanteil am größten sein und mit zunehmender Temperatur bedingt durch die Goldsegregation sinken. Verminderter Palladiumanteil hieße bei den Gold- als auch bei den Palladiumspektren einen kleineren Gewichtungsfaktor g, der bekanntlich ja den Anteil des Teilfits mit Palladium als erstem Streupartner an der Summe der Teilfits beschreibt, denn je kleiner der Palladiumanteil desto geringer die Wahrscheinlichkeit, Palladium als ersten Streupartner zu bekommen. Bei den Goldspektren wechselt angeblich die Zusammensetzung so, dass es bei 630 K keine, bei 700 K reine und bei 775 K wieder wenige Pd-Au-Stöße gibt. Die einzige Erklärung hierfür wären massive Umordnungen in der Oberfläche. Dann stellt sich aber die Frage nach der Ursache für ein quasi oszillierendes Verhalten. Auch bei den Palladiumspektren oszilliert g mit der Temperatur. Hier kommt verschärfend hinzu, dass die berechneten Standardabweichungen eine Größenordnung kleiner sind als bei den Goldspektren. In gleicher Weise tritt dieses Problem bei den Gold- und Palladiumsprektren der [100]-Richtung auf. Das legt den Schluss nahe, dass mit der eI-Methode eine exakte Bestimmung der chemischen Zusammensetzung nicht möglich ist, wenn die Intensität so gering ist wie im vorliegenden Fall.

Die Eingangs gemachte Annahme der Goldsegregation mit gleichzeitiger Palladiumverarmung lässt sich auch an den Rohdaten der Gold- und Palladiumspektren der [100]-Richtung, die in Abhängigkeit der Temperatur aufgenommen wurden, zeigen. Abbildung

5.15 auf Seite 95 offenbart, dass der deutliche Palladiumpeak einer frisch zerstäubten Oberfläche bei Einfallswinkeln, die den Stoßprozessen innerhalb der selben Lage zugeordnet werden können, mit steigender Temperatur abnimmt.

Bei der $Au_3Pd(113)$-Oberfläche wurde in Abschnitt 4.5 schon beschrieben, mit welchen Annahmen die Theorie eine Segregation von Gold für dieses System vorhersagt. Die Argumente sind auf die $Au_3Pd(001)$ übertragbar, sodass die Ergebnisse der Experimente mit den Aussagen der Theorie auch für diese Oberfläche konsistent sind.

5.5.2 Oberflächenstruktur

Die LEED-Aufnahmen, die I(E)-LEED-Rechnungen, die Azimutspektren, die Polarspektren als auch die RTM-Bilder zeigen übereinstimmend für die drei aus Abschnitt 5.1 bekannten Präparationen immer eine (1×1)-Struktur. Azimut- und Polarspektren belegen, dass die (1×1)-Struktur auch im Temperaturbereich $T = (300-775)$K stabil ist, es kommt zu keinen Rekonstruktionen. Selbst für die zerstäubte Oberfläche konnten die charakteristischen Merkmale dieser Struktur in den Azimutspektren gefunden werden. Somit belegen die Atome unabhängig von der Art der Oberflächenbehandlung reguläre Gitterplätze.

Überstrukturen sind demnach auszuschließen. Die von der Au(001)-Oberfläche bekannte (5×1)-Struktur [73, 76], eine quasi hexagonale Schicht der obersten Lage, wurde bei der $Au_3Pd(001)$ nicht gefunden. Vielmehr kann bei der Präparation A von einer epitaktischen Goldlage auf einer Au_3Pd-Legierung gesprochen werden. Rekonstruktionen und buckling konnten nicht gefunden werden. Im Gegensatz dazu ist die erste Lage bei der Au(001)-Oberfläche korrugiert [73, 76]. Das epitaktische Wachstum ist nicht trivial, besonders wenn man die so unterschiedlichen Volumengitterkonstanten von Gold und Palladium berücksichtigt. Als ein Beispiel diene, dass es nicht möglich war, Gold auf einer Pd(111) epitaktisch wachsen zu lassen [23].

Die Polarspektren der ausgeheilten Oberfläche ließen sich nur dann angemessen berechnen, wenn man eine kontrahierte Oberflächengitterkonstante $a_0 = 3{,}99\,\text{Å}$ zugrunde legte. Nach diesem Zwischenergebnis wurde bei den I(E)-LEED-Rechnungen auch die Gitterkonstante variiert, mit dem Erfolg, dass die Pendry-R-Faktoren bei $a_0 = 3{,}99\,\text{Å}$ deutlich abnahmen. Nach der Vegard'schen Regel, Gl. 1.1, ist die Gitterkonstante $a_0^{fL} = 4{,}0325\,\text{Å}$ für eine feste Lösung der Au_3Pd-Legierung. Hochauflösende Röntgenbeugungsmessungen ergaben eine Volumengitterkonstante von $a_{0,Vol} = (4{,}017 \pm 0{,}001)\,\text{Å}$ [97] und Electron-Microprobe-Untersuchungen eine Goldkonzentration von $c_{Au} = (71\pm1)$at% [93]. Mit dieser Goldkonzentration berechnet sich $a_0^{fL} = (4{,}024 \pm 0{,}002)\text{Å}$. Dies deutet darauf hin, dass die Gitterkonstante der geometrisch geordneten Struktur unterschiedlich zu der einer festen Lösung sein könnte. Vergleichbare Ergebnisse wurden z. B. für Au_3Pt, nicht aber für Au_3Ni und Au_3Cu gefunden [54].

Bei der Au(001)-Oberfläche wird als Ursache für die Bildung der hexagonalen obersten Lage eine unter mechanische Spannung stehende Oberfläche (stress) als Ursache vermutet, die zu einer 20-prozentige Kompression führt [76]. Bei dieser „gebuckelten" Oberfläche ist es schwer die Oberflächengitterkonstante auszumessen. Sie soll ungefähr 3,5 %

gegenüber dem Volumenwert kontrahiert sein [22], was einem Wert von 3,94 Å entspricht. So kann dies aus der Sicht der Ergebnisse des reinen Goldes bedeuten, dass $Au_3Pd(001)$ die Grundlage für ein spannungsfreies Wachsen bietet, da keine Beweise für irgendwelche Rekonstruktionen in den RTM- und LEED-Daten zu finden sind.

Die Oberflächengitterkonstante von $a_0 = 3{,}99$ Å ergibt sich auch bei den Polarspektren und den I(E)-LEED-Daten der warm zerstäubten Oberfläche. Sie verändert sich auch nicht in Abhängigkeit der Temperatur. Bei Pb(110) ist eine richtungsabhängige Aufweitung des Atomabstands als Funktion der Temperatur gemessen worden [66]. Im Gegensatz dazu ist für Ir(110) ein thermisch expandierter Atomabstand dokumentiert [53]. Eine thermische Ausdehnung müsste sich auf den Atomabstand auswirken, der sich mit zunehmender Temperatur vergrößert, da Gold und Palladium einen positiven Temperaturkoeffizienten α besitzen. Eine Abschätzung mit dem Goldwert ($\alpha_{Au} = 14 \cdot 10^{-6}$ 1/K [43]) liefert, das sich der Atomabstand von 3,99 Å bei $T = 300$ K auf 4,02 Å bei $T = 775$ K ändern müsste. In den Anpassungsrechnungen der Polarspektren wurde die Oberflächengitterkonstante in 1/100 Å variiert. Aufgrund der diskreten Veränderung des Atomabstands konnte das Fitverfahren für diesen Parameter keine statistische Fehlerangabe berechnen. Der Fehler konnte indes auf etwa $\pm 0{,}02$ Å abgeschätzt werden. So liegen die abgeschätzten Atomabstände nahezu innerhalb des Fehlerbereiches. Andererseits kann die oberste Atomlage ein anderes thermisches Verhalten als das Volumen zeigen.

Neben der Relaxation parallel zur Oberfläche gibt es eine senkrecht zu ihr. Unter der senkrechten Relaxation versteht man die Änderung der Lagenabstände der obersten Lagen. Die Ergebnisse aus den Polarspektren unterscheiden sich bezüglich der Methode und der Präparation. Allen gemeinsam ist die große Kontraktion ($> 10\%$) des Lagenabstands d_{12} zwischen erster und zweiter Lage. Die I(E)-LEED-Rechnungen besagen jedoch, dass die ausgeheilte Oberfläche kaum relaxiert und die warm zerstäubten um gut $(-3{,}9 \pm 1)\%$ relaxiert sind. Die Differenz zwischen den Methoden lässt sich erklären. Dazu wurden FAN-Simulationen für die Polarspektren berechnet, aus denen hervorgeht, dass der Peakabstand, der die Grundlage zur Bestimmung des Lagenabstands d_{12} ist, in dieser speziellen Streugeometrie nicht exakt zu ermitteln ist (s. Abschnitt 5.2.4). Folglich sind die Werte, die aus den LEED-Rechnungen resultierten, zuverlässiger. Die Ursache für die stärkere Kontraktion bei den warm zerstäubten gegenüber der ausgeheilten Oberfläche könnte an der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung der obersten Lagen liegen. Bei den warm zerstäubten sind die zweite und dritte Lage stark goldverarmt. Mit einer ungefähren Goldkonzentration von (10 ± 24) at% ergibt sich nach Vegard eine Gitterkonstante von $(3{,}909 \pm 0{,}045)$Å und daraus ein Lagenabstand von $a_0/2 = (1{,}955 \pm 0{,}023)$Å. Die experimentell ermittelten Werte für d_{12} sind bei beiden warm zerstäubten Oberflächen gleich, nämlich $d_{12} = (1{,}93 \pm 0{,}02)$Å. Folglich lägen sie damit im Bereich der theoretischen Berechnungen.

Ein Vergleich des Lagenabstands d_{12} mit einem Wert der Au(001)-Oberfläche ist nicht möglich, da aufgrund der „gebuckelten" Oberfläche kein Ergebnis in der Literatur zu finden war. Bei Pd(001) ist der Abstand zwischen erster und zweiter Lage um ca. (2-3)% expandiert [15, 49]. Dieses außergewöhnliche Ergebnis wird einerseits auf eine mögliche Adsorption von Wasserstoff oder andererseits als Konsequenz der ferromagnetischen obersten Lage zurückgeführt. In theoretischen Arbeiten wird der Lagenabstand d_{12} kontrovers diskutiert. Je nachdem wie die Elektronen des d-Bandes in den Rechnungen berücksichtigt werden, kommt es zu einem expandierten [80] oder kontrahierten Ergebnis [83] für d_{12}.

Es zum relaxierten Lagenabstand d_{12}, ermittelt bei den eI-Daten, sei angemerkt, dass die Tendenz die gleiche wie bei den I(E)-LEED-Ergebnissen für die ausgeheilte und die warm zerstäubten Oberflächen ist. Die ausgeheilte Oberfläche ist nämlich weniger kontrahiert als die warm zerstäubten.

Die Messung der Relaxation in Abhängigkeit von der Temperatur erfolgt mit der eI-Methode. Nach den eben dargestellten Überlegungen ist klar, dass die resultierenden Beträge der Kontraktionen sehr wahrscheinlich alle zu groß sind. Dennoch kann man ihre Abhängigkeit von der Temperatur beurteilen. Es ist keine Abhängigkeit zu erkennen. Eher schwanken die Kontraktionen um einen konstanten Mittelwert. Da alle Werte die gleiche Unsicherheit besitzen, genügt es, den arithmetischen Mittelwert zu bestimmen, der sich zu $(1{,}71 \pm 0{,}02)$Å berechnen lässt. Im Vergleich zu dem für die ausgeheilte Oberfläche von $d_{12} = (1{,}67 \pm 0{,}05)$Å stellt man fest, dass sie zwar im Rahmen der Standardabweichungen gleich sind, aber dass der Mittelwert doch eher zu geringerer Kontraktion zeigt.

Aus den RTM-Daten lassen sich ein Atomabstand von 2,9 Å in der [110]-Richtung und eine Stufenhöhe von 1,9 Å ermitteln. Mit einer Fehlerabschätzung von $\pm 0{,}1$ Å ist eine Bestimmung der exakten Gitterkonstante aus dem Atomabstand, der theoretisch $a_0/\sqrt{2}$ lang ist, nicht möglich, denn es ergäbe sich eine Gitterkonstante von $a_0 = (4{,}10 \pm 0{,}14)$Å, die sämtliche obige Werte umfasst. Mit der gemessenen Stufenhöhe verhält es sich ähnlich. Sie ist zwar nur für die ausgeheilte Oberfläche bestimmt worden, aber dafür gibt sie im Rahmen der Fehler den Lagenabstand d_{12} wieder.

5.5.3 Thermische Schwingungen

Die thermischen Schwingungen machen sich vor allem in einer Verbreiterung der Peakstruktur bei den NICIS-Spektren bemerkbar. In den Fits werden sie über die Breite der Gauß-Verteilung berücksichtigt. Ein Maß für die Stärke der Bindung, die die schwingenden Atome zu ihren Nachbarn haben, ist die Debye-Temperatur (s. Abschnitt 2.1.3.3. Aufgrund fehlender Bindungen sollte sie demnach niedriger sein als im Volumen. In der Literatur findet man für die Volumen-Debye-Temperatur von Gold 165 K und für Palladium 274 K [64].

Für die ausgeheilte Oberfläche ergeben die NICISS-eI-Daten für die Oberflächen-Debye-Temperaturen (Schwingungen senkrecht zur Oberfläche) $\Theta_{D,Au,[110]} = (166 \pm 16)$K für Gold in [110]-Richtung, $\Theta_{D,Pd,[110]} = (219 \pm 5)$K für Palladium in [110]-Richtung und $\Theta_{D,Au,[100]} = (126 \pm 5)$K für Gold in [100]-Richtung (Abschnitt 5.2.1.2). Aus den vF-Daten folgt $\Theta_{D,Au,[110]} = (190 \pm 7)$K, $\Theta_{D,Pd,[110]} = (266 \pm 9)$K und $\Theta_{D,Au,[100]} = (136 \pm 6)$K (Abschnitt 5.2.3.2).

Nur die Werte der Schwingungen des Goldatoms in der [100]-Richtung stimmen bei den unterschiedlichen Messmethoden im Rahmen der Fehlergrenzen überein. Die möglichen Ursachen für die z. T. großen Differenzen der anderen Werte werden in Abschnitt 5.5.5 diskutiert. Dass die Oberflächen-Debye-Temperaturen z. T. so hoch sind wie die

Volumen-Debye-Temperaturen, liegt an den Annahmen, die den Anpassungsrechnungen vorausgegangen sind. In Abschnitt 2.1.3.3 wurde schon beschrieben, dass die Schwingungen der Atome in nur zwei Dimensionen bei der Anpassungsrechnung berücksichtigt werden, nämlich senkrecht zur Oberfläche und parallel zur Oberfläche in Strahlrichtung. Das Verhältnis zwischen senkrechter und paralleler Schwingung wird während der Anpassungsrechnung konstant gehalten. Nach Jackson [10] gibt es nur ein Verhältnis von 1,38 bei der Au(001)-Oberfläche, das für beide parallelen Richtungen gültig sein soll. Bei seinen Berechnungen unterscheiden sich die entsprechenden Verhältnisse für diese Hauptrichtung nicht. Anders als bei der $Au_3Pd(113)$-Oberfläche sind diese Annahmen bei der $Au_3Pd(001)$-Oberfläche nicht gerechtfertigt, denn auch für die übrigen präparierten Oberflächen kommt es zu ähnlichen Diskrepanzen. Dabei scheint der Wert für die [100]-Richtung eher am *wahren* Wert für die Oberflächen-Debye-Temperatur zu liegen, weil das Verhältnis von Oberflächenwert zum Volumenwert von $0{,}76 \pm 0{,}03$ (eI-Methode) bzw. $0{,}82 \pm 0{,}04$ (vF-Methode) eher dem typischen Verhältnis von $1/\sqrt{2} = 0{,}71$ [84] entspricht. Aufgrund dieser Gegebenheiten werden im Folgenden nur noch die Debye-Temperaturen für die [100]-Richtung diskutiert.

Bei den warm zerstäubten Oberflächen sind die ermittelten Debye-Temperaturen aus den eI- und vF-Daten kaum unterschiedlich. Für die bei $T = 575\,K$ zerstäubte Oberfläche ergeben sich $\Theta_{D,Au,[100]} = (142 \pm 7)$K und $\Theta_{D,Pd,[100]} = (150 \pm 9)$K. Für die bei $T = 625\,K$ zerstäubte Oberfläche ergeben sich $\Theta_{D,Au,[100]} = (146 \pm 6)$K und $\Theta_{D,Pd,[100]} = (169 \pm 8)$K. Ein Vergleich des Palladiumwertes mit der ausgeheilten Oberfläche ist nicht möglich, da bekanntlich kein Palladium für diese Präparation in der obersten Lage zu finden ist. Eine höhere Debye-Temperatur bedeutet eine geringere Schwingungsamplitude des Atoms und damit verbunden eine stärkere Einbindung in die Oberfläche. So könnte beispielsweise eine stärkere Kontraktion des Lagenabstands d_{12} zu weniger Schwingungsmöglichkeit und damit zur höheren Debye-Temperatur beitragen. Tatsächlich ist das der Fall, wenn man die Kontraktionsbestimmung der eI-Daten zulässt, aus denen auch die Schwingungsamplitude gefittet wurde. Die Lagenkontraktion beträgt im Falle $T = 575\,\mathrm{K}$ $-23\,\%$ und für $T = 625\,\mathrm{K}$ $-25\,\%$. Natürlich sind die Beträge zu hoch (siehe vorherigen Abschnitt), aber hier ist eben nur das Verhältnis zueinander interessant. Eine stärkere Einbindung in die Oberfläche hängt auch von der Art der Nachbaratome ab. Palladium hat gegenüber Gold eine größere Kohäsionsenergie (Pd: 3,89 eV/Atom, Au: 3,81 eV/Atom [64]) und damit ist eine Bindung mit einem Palladiumatom als Nachbar stärker als mit einem Goldatom. Bei stärkeren Bindungen sinken die Schwingungsamplituden und die Debye-Temperatur steigt. Die bei $T = 625\,\mathrm{K}$ zerstäubte Oberfläche hat mehr Palladium in den obersten Lagen als die bei $T = 575\,\mathrm{K}$ zerstäubte (AES-, ISS-, RTM-Ergebnisse, s. Abschnitt 5.5.1). Somit nimmt die Wahrscheinlichkeit, ein Palladiumatom als Nachbaratom zu bekommen, zu. Mit diesen Argumenten ließen sich sowohl die Unterschiede in den Gold- als auch in den Palladiumdaten der verschieden Zerstäubungstemperaturen erklären, nämlich dass bei der höheren Zerstäubungstemperatur die Oberflächen-Debye-Temperaturen vergleichsweise höher ist als bei der niedrigeren. Andererseits sind im Rahmen der Fehler die Debye-Temperaturen für das Goldatom bei den verschiedenen Zerstäubungstemperaturen gleich. Bei den Palladiumspektren gilt das nicht ohne Weiteres. Zwar sind die Debye-Temperaturen der unterschiedlichen Zerstäubungstemperaturen verschieden, aber die Spektren sind wesentlich verrauschter. Die geringere Intensität in den Palladiumspektren im Vergleich zu den Goldspektren lässt keine eindeutige Aussage zu (s. S. 121).

Der Unterschied zwischen den Oberflächen-Debye-Temperaturen der ausgeheilten Oberfläche und den warm zerstäubten für Gold soll als nächstes diskutiert werden. Nimmt man an, dass sich die Atome bei der ausgeheilten Oberfläche energetisch günstig anordnen und somit Schäden durch Zerstäuben ausgleichen — was ja auch das eigentliche Ziel des Ausheizens ist — dann werden die Atome im Durchschnitt mehr Nachbaratome haben, als wenn das Zerstäuben und Heizen gleichzeitig beendet wird, wie es bei den warm zerstäubten Oberflächen der Fall ist. Mit der Modellvorstellung, dass den Bindungen zwischen den Atomen Kraftkonstanten entsprechen, hieße das, dass die Atome mit mehreren Nachbarn und dadurch stärkeren Bindungen weniger stark schwingen könnten. Folglich müsste deren Debye-Temperatur höher sein als bei den Atomen, die eine geringere Koordination haben. Dann hätte die Oberflächen-Debye-Temperatur der ausgeheilten Oberfläche höher sein müssen als die der warm zerstäubten. Neben der Anzahl der Bindungen spielt auch die Art des Partners eine Rolle. Nach den I(E)-LEED-Ergebnissen zeigen die warm zerstäubten Oberflächen eine stärkere Kontraktion bei d_{12} als die ausgeheilte. Die Vermutung, dass die chemische Zusammensetzung der Lagen die Ursache für dieses Verhalten ist, wurde im vorherigen Abschnitt diskutiert. Bei einer stärkeren Kontraktion ist es den Atomen in der obersten Lage nicht möglich, so frei senkrecht zur Oberfläche zu schwingen wie bei einer kleineren. Demzufolge sind die Debye-Temperaturen für die warm zerstäubten Oberflächen größer als für die ausgeheilte.

Für die Spektren, die bei verschiedenen Kristalltemperaturen aufgenommen wurden, sind ebenfalls die Oberflächen-Debye-Temperaturen bestimmt worden. Wieder sollen nur die für die [100]-Richtung diskutiert werden. Die Werte für Gold schwanken zwischen (125 und 160)K. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Struktur der Oberfläche in die Bestimmung der Schwingungsamplitude mit einfließt. Statische Verrückungen der Atome werden (z. B. buckling) im verwendeten Modell nicht berücksichtigt, können in den Messungen aber nicht von thermischen Schwingungen unterschieden werden. Falls statische Verrückungen auftreten, werden aus den Messungen zu große Schwingungsamplituden und damit zu kleine Debye-Temperaturen bestimmt. Aus diesem Grund kann nicht über alle Daten einen Mittelwert berechnet werden, sondern es fand eine Auswahl statt. Die zugehörigen Azimutspektren legen eine angemessen ausgeheilte Oberfläche ab $T = 475\,\mathrm{K}$ nahe. Der gewogene Mittelwert für die Oberflächen-Debye-Temperaturen von Gold bei dem Temperaturbereich 475 K bis 775 K ergibt sich zu $\Theta_{D,Au,[100]} = 154 \pm 3$. Im Vergleich zu dem Wert für die ausgeheilte und abgekühlte Oberfläche ist er deutlich größer. Dies ist ein diffiziles Problem, denn eigentlich sollten sie gleich sein. Mit zunehmender Temperatur erhöht sich der Goldanteil in den obersten Lagen und damit gleicht sich die chemische Zusammensetzung der einer ausgeheilten und abgekühlten Oberfläche an. Experimentell ermittelt wird aber die größte Differenz bei $T = 775\,\mathrm{K}$, nämlich $\Theta_D = (160 \pm 4)\mathrm{K}$ für die warme und $\Theta_D = (126 \pm 5)\mathrm{K}$ (eI-Methode) für die abgekühlte Oberfläche. Ein möglicher Grund für diese Diskrepanz ist, dass das Debye-Modell keine gute Näherung für die Schwingungen dieser Oberfläche darstellt.

5.5.4 Primärenergieabhängigkeit der Parameter

In dem Kapitel 5.2.3.1, S. 99, ist beschrieben worden, warum die vF-Spektren mit zwei unterschiedlichen Primärenergien gewandelt wurden. Hier sollen nun die Auswirkungen auf die Modellparameter untersucht werden, wenn anstatt der tatsächlichen Energie $E_0 = 2080\,\mathrm{eV}$ eine fiktive Energie $E = 2180\,\mathrm{eV}$ angenommen wird. Im Allgemeinen war die Güte der Anpassung bei den 2180 eV-Daten schlechter als bei den 2080 eV-Daten.

Es gab keine Unterschiede bei der Bestimmung der Atomabstände in der [110]- und der [100]-Richtung. Aus ihnen ließ sich immer auf die Gitterkonstante $a_0 = 3{,}99\,\text{Å}$ zurückschließen.

Die Gewichtungsfaktoren g bei den Goldspektren in den beiden Richtungen sind im Rahmen der berechneten Standardabweichungen bis auf einen Fall gleich. Für die bei $T = 575\,\mathrm{K}$ zerstäubte Oberfläche überlappen sich die Fehlerbereiche nicht. Bei den Palladiumspektren sind aufgrund der sehr kleinen Standardabweichungen die Werte für g bei den beiden Energien unterschiedlich. Zum Teil differieren die Werte um das Doppelte. Folglich muss man neben den statistischen Unsicherheiten noch die Fehler, die durch eine ungenaue Energiebestimmung bedingt sind, berücksichtigen. Setzt man für diesen Fehler die Hälfte der größten aufgetretenen Differenz zwischen zwei Gewichtungsfaktoren für die unterschiedlichen Energien (Goldpolarspektrum, Präp. H1) an, erhält man einen Wert von $\pm 0{,}25$.

Bei den Schwingungsamplituden σ_r bzw. bei den daraus berechneten Oberflächen-Debye-Temperaturen Θ_D sind die ermittelten Parameterwerte für beide Energien innerhalb der statistischen Fehler gleich. Hier ist keine weitere Korrektur erforderlich. Dies gilt für beide Richtungen sowie für Gold als auch für Palladium.

Die Resultate der Peakabstandsbestimmung aus den Rohdaten, um daraus die Kontraktion von dem Lagenabstand d_{12} zu berechnen, waren bei den warm zerstäubten Oberflächen für die beiden Energien exakt gleich. Nur bei der ausgeheilten Oberfläche gab es Differenzen, vermutlich wegen eines ausgerissenen Datenpunktes. Will man diesen Fall mit berücksichtigen, sind die zusätzlichen Fehler bei dem Peakabstand p_{12} mit $\pm 1°$ bzw. bei der Kontraktion $\Delta d_{12}/d_{12}$ mit $\pm 4{,}5\,\%$ zu veranschlagen.

Zusammenfassend wirkt sich die Annahme einer um 5 % „falschen“ Energie E_0 für die Primärionen nicht besonders stark aus. Meistens decken die durch Fehlerfortpflanzung berechneten statistischen Fehler die Auswirkungen einer fehlerhaften Energieannahme mit ab.

5.5.5 Vergleich der Ergebnisse der NICISS-Methoden eI und vF

Bisher sind die einzelnen Bedeutungen der ermittelten Parameter aus den beiden NICISS-Methoden mit den Ergebnissen der Untersuchungen verglichen und diskutiert worden. Nun werden die Ergebnisse der beiden Methoden gegenübergestellt, um die Unterschiede herauszuarbeiten. Denn wie in Kapitel 3.2.3 dargestellt, ist die eI-Methode vermutlich unpräziser als die vF-Methode. Für den Vergleich werden im Wesentlichen die Tabellen 5.3, 5.4, 5.10 und 5.11 verwendet.

Im Allgemeinen sind die relativen Standardabweichungen bei den eI-Daten größer als bei den vF-Daten, da die berechneten Intensitäten der vF-Daten bis zu zwei Größenordnungen höher sind als die bei der eI-Daten direkt gemessenen. Dadurch kommt es einerseits zu größeren Standardabweichungen bei den Parametern für die eI-Methode und andererseits zu den extrem kleinen Gütewerten bei der vF-Methode. Diese Problematik wurde oben schon diskutiert. Es folgt nun der Vergleich.

Die Ermittlung der Atomabstände in den einzelnen Richtungen und damit auch die Ermittlung der Oberflächengitterkonstanten ergab mit beiden Methoden die Länge von $a_0 = 3{,}99\,\text{Å}$.

Ein Problem beider Methoden ist die richtige Fehlerabschätzung des Gewichtungsfaktors. Für die vF-Methode wurde der Fehler auf $\pm 0{,}25$ durch eventuelle fehlerbehaftete Primärenergiebestimmungen festgesetzt, wenn nicht die statistischen Fehler diesen Wert übertreffen. Bei den eI-Daten gibt es eine solche quasi systematische Fehlerabschätzung nicht. Dort werden die Unsicherheiten der Eingangsdaten mittels Fehlerrechnung auf die Parameter übertragen. Konkret heißt das für den Gewichtungsfaktors, dass er nur im Vergleich mit anderen Messmethoden benutzt werden sollte. So ist er bei den Goldspektren in [110]-Richtung und [100]-Richtung für die ausgeheilte Oberfläche durchaus auswertbar (eI- und vF-Daten sind fast gleich) bei den anderen Präparationen hingegen weniger. Man denke nur an die eI-Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur oder an die Palladiumspektren in [110] bei den eI-Daten. Praktisch darf man den Gewichtungsfaktoren, die mit eI-Methode ermittelt wurden, weniger vertrauen als denen, die mit der vF-Methode berechnet wurden. Und selbst dann sollte man mit anderen Analysemethoden (z. B. LEIS, AES, usw.) die chemischen Aussagen verifizieren.

Wenn man Unterschiede zwischen diesen Methoden erwartet hätte, dann gerade in den Werten, die von dem Palladiumanteil abhängen. Der Palladiumanteil wird bei der eI-Methode aufgrund des nicht berücksichtigten Goldanteils, der dem Peak überlagert ist (s. Abschnitt 3.2.3), zu hoch abgeschätzt. Tatsächlich spiegelt sich das bei den Gewichtungsfaktoren g, die bekanntlich den Anteil des Teilfits mit Palladium als erstem Streupartner an der Summe der Teilfits beschreibt, wider. Bis auf eine Ausnahme sind sonst alle Gewichtungsfaktoren bei den eI-Daten höher als bei den vergleichbaren vF-Daten. Bei den Goldspektren sind die Unterschiede wegen des kleineren Palladiumanteils geringer als bei den Palladiumspektren.

Die Schwingungsamplitude σ_r bzw. die Oberflächen-Debye-Temperaturen Θ_D werden für die Goldspektren der zwei Richtungen von beiden Methoden gleich berechnet. Betragsmäßige Unterschiede werden durch entsprechende Fehlerbereiche ausgeglichen. Die Werte für die [100]-Richtung stimmen besser überein als die für die [110]-Richtung. Bei den Palladiumspektren — hier kann man sinnvollerweise nur die [110]-Richtung vergleichen — ist die betragsmäßige Übereinstimmung schlecht, die Relation unter den drei Präparationen werden jedoch von beiden Methoden gleich wiedergegeben. Zwischen den Debye-Temperaturen aus den eI-Daten und denen der vF-Daten liegen durchschnittlich 53 K. Das bedeutet, dass die ersten Maxima in den vF-Spektren vergleichsweise schmal sind. Vermutlich handelt es sich dabei um einen Effekt, der durch die Methode bedingt ist, denn es ist auszuschliessen, dass die gleiche Oberfläche unterschiedliche Atomschwingungen zeigt.

Die großen Differenzen bei den Debye-Temperaturen können möglicherweise auch mit unterschiedlichen Anteilsbestimmungen von Palladium zusammenhängen. Die Ungenauigkeit des Palladiumanteils wird dann am größten, wenn das eigentliche Signal klein und der Golduntergrund groß ist. Dies ist gerade vor und nach dem ersten Maximum eines Polarspektrums der Fall, also in Bereichen des Einfallswinkels, in denen die fokussierende Wirkung des Schattenkegels noch nicht eingesetzt hat oder schon wieder abgeklungen ist. Die Folge ist ein kleineres Signal-Rausch-Verhältnis. Bei den vF-Daten wird der Untergrund explizit ermittelt und kann somit vom Signal getrennt werden. Dies macht sich in den vF-Spektren durch einen schnelleren Anstieg und Abfall des ersten Maximums bemerkbar. Der Peak ist dadurch schlanker als bei den eI-Spektren. Demnach ergibt sich eine geringere Schwingung der Atome oder ein höhere Debye-Temperatur für diese Spektren. Genau das ist, wie oben bereits erwähnt, in den experimentellen Daten festzustellen.

In gewisser Weise betrifft dies auch das Goldspektrum. So könnten die betragsmäßigen Differenzen zwischen den Debye-Temperaturen der beiden NICISS-Methoden für die [110]-Richtung erklärt werden. Der Fokussierungseffekt ist in der [100]-Richtung nicht so stark wie in der [110]-Richtung, bedingt durch die unterschiedlichen Atom- und Kettenabstände. Ein Vergleich der experimentellen Spektren in den Abbildungen 5.19 und 5.20 belegen dies. Deshalb wirkt sich die ungenaue Untergrundbestimmung nicht so stark auf die Peakbreite aus und folglich gleichen sich die Debye-Temperaturen der beiden Messmethoden an. Der geringe Unterschied zwischen den Debye-Temperaturen der eI- und vF-Methode bei der ausgeheilten Oberfläche ist auf ein Ausreißerproblem zurückzuführen.

Die Vergleiche zeigen, dass die längere Messzeit der vF-Methode gegenüber der eI-Methode gerechtfertigt ist und dass die vF-Methode für Legierungskristalle angemessener ist. Die längere Messzeit ist unkritisch anzusehen, da mit einem gepulsten Ionenstrahl gearbeitet wird.

Abschließend wird die Auswertung der Flugzeitspektren bei der vF-Methode mit in der Literatur vorkommenden verglichen. Nur bei einer einzigen TOF-Messung an Cu_3Au, in der nur Ionen als detektierte Teilchen verwendet werden, wird das Maximum (Cu), das sich auf der abfallenden Flanke eines anderen Maximums (Au) befindet, quantitativ ausgewertet [78]. Um Polarspektren aus den TOF-Spektren zu erzeugen, werden schmale Flugzeitintervalle um die einzelnen Maxima gewählt (ähnlich der eI-Methode). In diesen Bereichen wird die Intensität summiert. Bei dem Au-Maximum entspricht diese Summe direkt einer Intensität für den entsprechenden Einfallswinkel im Polarspektrum. Im Falle von Cu wird zuvor ein linearer Untergrund abgezogen. Aufgrund der willkürlichen Wahl der Punkte für die Lagebestimmung der Geraden ergibt sich, dass diese Ergebnisse nur bedingt reproduzierbar sind. Außerdem ist die Anwendbarkeit bei den in dieser Arbeit vorliegenden Spektren nicht gegeben. Anhand der in Abbildung 3.7 gezeigten Spektren wird deutlich, dass eine sinnvolle Untergrundbestimmung mittels einer Geraden nicht für alle Einfallswinkel Ψ möglich ist. Im Gegensatz dazu werden bei der vF-Methode die Untergründe reproduzierbar und unabhängig vom Einfallswinkel ermittelt. Die Berechnung von Polarspektren aus den Flugzeitspektren bzw. den Verlustenergiespektren ist automatisiert worden, sodass sie benutzerunabhängig wird.

Kapitel 6

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde erstmals die Struktur, die Morphologie und die chemische Ordnung der (113)- und der (001)-Einkristalloberfläche der Legierung Au_3Pd bestimmt. Dabei wurden folgende Untersuchungsmethoden eingesetzt: AES, ISS, I(E)-LEED (nur bei (001)-Oberfläche), LEED, NICISS, RTM. Die wesentlichen Ergebnisse sind in den nächsten beiden Abschnitten wiedergegeben. Ein Teil der NICIS-Spektren wurde durch einen Vergleich experimenteller Spektren mit berechneten Spektren ausgewertet. Hierfür wurden im Falle der (001)-Oberfläche unterschiedliche Methoden eingesetzt. Die wichtigsten Ergebnisse des Vergleichs der beiden Methoden sind in Abschnitt 6.3 beschrieben.

6.1 Au_3Pd(113)-Oberfläche

Die AES-Messungen ergaben, dass bei Beschuss der Oberfläche mit Ar^+-Ionen Gold präferenziell zerstäubt wird. Dadurch kommt es zu einer leicht erhöhten Palladiumkonzentration in den obersten Atomlagen.

Ein Ausheilen der Oberfläche durch Heizen mit anschließendem Abkühlen ergab eine starke Goldsegregation, d. h. die Goldkonzentration in den obersten Atomlagen ist größer als die des Volumens. Dieses Verhalten wird von der Theorie vorhergesagt [18]. Nach NICISS-Messungen besteht die oberste Atomlage nur aus Goldatomen und die Palladiumkonzentration der zweiten Lage kann zu 40 at% abgeschätzt werden. Eine chemische Ordnung des Kristalls in den obersten Atomlagen dieser Oberfläche kann ausgeschlossen werden.

Die Volumengitterkonstante ist mit 4,017 Å [97] bei einer Goldkonzentration von (72 ± 1)at% [93] um 0,2% kleiner als die für eine feste Lösung berechnete (Vegard'sche Regel).

Die Au_3Pd(113)-Oberfläche hat eine (1×1)-Struktur als Gleichgewichtsstruktur (NICISS, LEED, RTM). Den Atomabständen in der $[1\bar{1}0]$-, der $[\bar{1}\bar{2}1]$- und der $[0\bar{3}1]$-Richtung entspricht eine Oberflächengitterkonstante von 3,99 Å. Der Abstand zwischen erster und zweiter Lage ist, relativ zum Volumenwert, um $(14{,}9 \pm 5{,}8)$% kontrahiert.

Die Oberfläche wurde mit dem RTM atomar aufgelöst abgebildet. Es ist kein eindeutiger chemischer Kontrast mit dem RTM feststellbar. Die Terrassen sind unrekonstruiert, schmal und länglich. In den Atomketten ($[1\bar{1}0]$-Richtung) gibt es keine Löcher. Die Stufenkanten laufen entlang der $[1\bar{1}0]$-Richtung. Die Periodizität in $[\bar{1}\bar{2}1]$-Richtung (quer zu den $[1\bar{1}0]$-Ketten) ist gering (LEED).

Es resultierten Oberflächen-Debye-Temperaturen (Atomschwingungen senkrecht zur Oberfläche) für Gold von $\Theta_{D,Au} = (80 \pm 3)$K und für Palladium von $\Theta_{D,Pd} = (99 \pm 3)$K in der $[1\bar{1}0]$-Richtung.

6.2 Au_3Pd(001)-Oberfläche

Die Resultate von AES-Messungen zeigen eine leicht erhöhte Goldkonzentration in der Oberfläche im Vergleich zum Volumenwert nach dem Beschuss der (001)-Oberfläche mit Ar^+-Ionen. Dem entspricht eine Tendenz zum präferenziellen Zerstäuben von Palladium.

Eine Standardpräparation (Zerstäuben mit anschließendem Ausheilen bei $T = 775$ K) der Oberfläche ergab eine starke Goldsegregation (AES, ISS). Dieses Verhalten wird wie oben erwähnt von der Theorie vorhergesagt. Die oberste Lage besteht nur aus Goldatomen (NICISS, I(E)-LEED, RTM). Der Goldanteil der zweiten und dritten Lage beträgt jeweils (75 ± 19)at% (I(E)-LEED).

Mit Präparationen, bei denen während des Zerstäubens geheizt (Temperatur T_z) wurde ohne nachfolgendes Ausheilen, konnte Palladium in der obersten Lage angereichert werden. Mit dem Rastertunnelmikroskop ließen sich die beiden Elemente unterschiedlich abbilden (chemischer Kontrast). Die Palladiumkonzentration in der obersten Atomlage nahm mit zunehmendem T_z zu (ISS, NICISS, RTM). Die Goldkonzentration in der obersten Lage betrug (90 ± 12)at%, in der zweiten und dritten etwa (10 ± 25)at% für $T_z = 575$ K.

Bei den temperaturabhängigen NICISS-Messungen ergab sich, dass ausgehend von einer zerstäubten Oberfläche bei 300 K mit Temperaturerhöhung der Palladiumanteil in der obersten Lage abnahm und ab 475 K nicht mehr signifikant zu erkennen war.

Bei keiner Art von Präparation wurden Hinweise auf eine chemische Ordnung in den oberen Atomlagen der Au_3Pd(001)-Oberfläche gefunden. Eine chemische Ordnung des Volumens für diesen Kristall ist auszuschließen [97].

Die Volumengitterkonstante ist mit 4,017 Å [97] bei einer Goldkonzentration von (71 ± 1)at% [93] um 0,2% kleiner als die für eine feste Lösung berechnete (Vegard'sche Regel).

Die Au_3Pd(001)-Oberfläche zeigt nach den eben beschriebenen Präparationen immer eine (1×1)-Struktur (I(E)-LEED, NICISS, RTM). NICIS-Spektren belegen, dass sich diese Struktur in dem Temperaturbereich $(T = 300 - 775)$K nicht verändert. Den Atomabständen in der [110]- und der [100]-Richtung entspricht eine Oberflächengitterkonstante von 3,99 Å (NICISS). Dies gilt sowohl für die unterschiedlichen Präparationen als auch für die temperaturabhängige Messung (NICISS). Für die ausgeheilte und die beiden warm zerstäubten Oberflächen lieferte auch die I(E)-LEED-Rechnung ein übereinstimmendes Ergebnis. Bei der ausgeheilten Oberfläche ist sowohl der Abstand zwischen erster und zweiter Lage als auch zwischen zweiter und dritter Lage um $(0,9 \pm 1,0)$% im Vergleich zum Volumenwert kontrahiert. Bei den warm zerstäubten Oberflächen dagegen ist der Abstand zwischen erster und zweiter Lage um $(3,9 \pm 1,0)$%, der zwischen zweiter und dritter Lage um $(5,4 \pm 1,0)$% kontrahiert. Es gibt keine signifikanten Veränderungen des Lagenabstands zwischen erster und zweiter Lage in dem Temperaturbereich $(T = 300 - 775)$K.

Die Oberflächen nach den drei Präparationen konnten mit dem Rastertunnelmikroskop atomar und chemisch aufgelöst abgebildet werden. Wie zu erwarten war, sind die Terrassen wesentlich größer als bei der (113)-Oberfläche und unrekonstruiert. Die Stufenkanten verlaufen entlang der [110]-Richtung. Die Periodizität in der [110]- und der [100]-Richtung ist groß (LEED).

Für die ausgeheilte Oberfläche ergibt sich eine Oberflächen-Debye-Temperatur (Atomschwingung senkrecht zur Oberfläche) für Gold von (136 ± 6)K in [100]-Richtung. Für die warm zerstäubten Oberflächen erhöht sich die Debye-Temperatur lediglich im Rahmen der Fehlergrenzen.

6.3 Charakterisierung von Legierungskristallen mittels NICISS

Ausgehend von einem Programmpaket, das für einelementige Kristalle entwickelt wurde, ist dieses für zweielementige Legierung erweitert worden. Dazu wurde eine neue Messdatenaufnahme- und dementsprechende Datenverarbeitungsmethode entwickelt. Wesentliche Veränderungen bei der Datenverarbeitung waren die erstmalig reproduzierbare Auswertung von Verlustenergiespekten (transformierte Flugzeitspektren) und die Einführung der Chi-Quadrat-Methode als Parameteroptimierungverfahren, mit der zum ersten Mal eine Berechnung von statistischen Fehlern der Modellparameter möglich ist. Beide Punkte sind in der vF-Methode vereinigt.

Die vF-Methode wird nachfolgend mit der eI-Methode verglichen. Sie sind beide in Abschnitt 3.2.3 beschrieben.

Für die vF-Methode ist die Bestimmung der Primärenergie der Ionen wichtig. Apparaturbedingt war die Bestimmung nicht exakt möglich, sodass in Bezug auf die Modellparameter deren Abhängigkeit von der Energie bestimmt wurde. Quintessenz ist, dass der Lagenabstand zwischen erster und zweiter Lage sowie die Modellparameter Atomabstand und Schwingungsamplitude im Rahmen der statistischen Fehler bei Energien, die sich um 5 % unterscheiden, gleich sind. Nur bei dem Gewichtungsfaktor, der den Anteil des Teilfits mit Palladium als erstem Streupartner an der Summe der Teilfits angibt, muss die Unsicherheit mit $\pm 0{,}25$ angegeben werden, falls die statistischen Abweichungen kleiner sein sollten.

Der jeweils ermittelte Atomabstand ist bei beiden Methoden der gleiche.

Dem Gewichtungsfaktor, der in gewissen Grenzen die chemische Anordnung der Legierungskomponenten beschreibt, kann bei der eI-Methode nur bedingt vertraut werden. Der Gewichtungsfaktor, der mit der vF-Methode ermittelt wurde, ist verlässlicher. Trotzdem sollte die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung mit anderen Analysemethoden verifiziert werden.

Beim Gewichtungsfaktor zeigt sich am deutlichsten der Unterschied zwischen den beiden Analysemethoden. Bei der eI-Methode wird der Palladiumanteil aufgrund des nicht berücksichtigten Goldanteils, der dem Peak überlagert ist, zu hoch abgeschätzt.

Auch die Bestimmung der Schwingungsamplitude der Atome und die daraus abgeleitete Debye-Temperatur wird durch die Methodenauswahl beeinflusst. Der nicht berücksichtigte Untergrund im Palladiumsignal bei der eI-Methode führt zu kleineren Oberflächen-Debye-Temperaturen bei den Palladiumatomen ([110]-Richtung).

Zusammenfassend ergibt sich, dass die vF-Methode bei Legierungseinkristallen vorzuziehen ist.

Literaturverzeichnis

[1] LEIBFRIED, G., In: Flügge, S., Hg., *Handbuch der Physik*, Bd. VII/1, Kristallphysik I, Springer-Verlag, Berlin, 1955, 260–266.

[2] MARQUARDT, D. W., J. Soc. Indust. Appl. Math., **11** (1963), 431–441.

[3] LINDHARD, J., Mat. Fys. Dan. Vid. Selsk, **34** (1965), 1–64.

[4] NAGASAWA, A., MATSUO, Y. UND KAKINOKI, J., J. Phys. Soc. Japan, **20** (1965), 1881–1885.

[5] SMITH, D. P., J. Appl. Phys., **38** (1967), 340–347.

[6] LUDWIG, R., *Methoden der Fehler- und Ausgleichsrechnung*. Friedr. Vieweg & Sohn GmbH, Braunschweig, 1969.

[7] HULTZSCH, E., *Ausgleichsrechnung mit Anwendungen in der Physik*. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig, zweite Aufl., 1971.

[8] MOSS, R. L. UND WHALLEY, L., Advan. Catal., **22** (1972), 115–189.

[9] GRUNDNER, M., HEILAND, W. UND TAGLAUER, E., Appl. Phys., **4** (1974), 243–248.

[10] JACKSON, D. P., Surf. Sci., **43** (1974), 431–440.

[11] DAVIS, L. E., MACDONALD, N. C., PALMBERG, P. W., RIACH, G. E. UND WEBER, R. E., *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Physical Electronics Industries, Eden Prairie, 2. Aufl., 1976.

[12] HAGSTRUM, H. D., *Low energy de-excitation and neutralizion processes near surfaces*. In: Tolk, N. H., Tully, J. C., Heiland, W. und White, C. W., Hg., *Inelastic ion-surface collisions*, Academic Press, New York, 1977, 1–26.

[13] HEILAND, W. UND TAGLAUER, E., *Neutralization and inelastic energy losses in low-energy ion scattering*. In: Tolk, N. H., Tully, J. C., Heiland, W. und White, C. W., Hg., *Inelastic ion-surface collisions*, Academic Press, New York, 1977, 27–46.

[14] JABLONSKI, A., OVERBURY, S. H. UND SOMORJAI, G. A., Surf. Sci., **65** (1977), 578–592.

[15] BEHM, R. J., CHRISTMANN, K., ERTL, G. UND VAN HOVE, M. A., Surf. Sci., **88** (1979), L59–L66.

[16] DE WITT, A. G. J., BRONCKERS, R. P. N. UND FLUIT, J. M., Surf. Sci., **82** (1979), 177–194.

[17] PENDRY, J. B., J. Phys. C: Solid St. Phys, **13** (1980), 937–944.

[18] ABRAHAM, F. F. UND BRUNDLE, C. R., J. Vac. Sci. Technol., **18** (1981), 506–519.

[19] AONO, M., OSHIMA, C., ZAIMA, S., OTANI, S. UND ISHIZAWA, Y., Jpn. J. Appl. Phys., **20** (1981), L829–L832.

[20] BIERSACK, J. P. UND ZIEGLER, J. F., *The Stopping and Range of Ions in Solids*. In: Ryssel, H. und Glawischnig, H., Hg., *Ion Implantation Techniques*, Springer-Verlag, Berlin, 1982.

[21] EHRENBERG, A. S. C., *A Primer in Data Reduction*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1982.

[22] LANG, E., Dissertation, Universität Erlangen, 1982.

[23] KUK, Y., FELDMAN, L. C. UND SILVERMAN, P. J., J. Vac. Sci. Technol., **A1** (1983), 1060–1061.

[24] PANZER, G. UND EGERT, B., *Ionenrückstreu-Spektroskopie*. In: Grabke, H. J., Hg., *Oberflächenanalytik in der Metallkunde*, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e. V., Oberursel, 1983.

[25] WILLERDING, B., Dissertation, Universität Osnabrück, 1984.

[26] ENGELMANN, G., TAGLAUER, E. UND JACKSON, D. P., Surf. Sci., **162** (1985), 921–927.

[27] ERTL, G. UND KÜPPERS, J., *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 2. Aufl., 1985.

[28] GAUTHIER, Y., JOLY, Y., BAUDOING, R. UND RUNDGREN, J., Phys. Rev. B, **31** (1985), 6216–6218.

[29] GOLDSTEIN, H., *Klassische Mechanik*. AULA-Verlag, Wiesbaden, achte Aufl., 1985.

[30] RATHMANN, D., EXELER, N. UND WILLERDING, B., J. Phys. E, **18** (1985), 17–19.

[31] WOHLFART, A., Siemens Components, **23** (1985), 148–152.

[32] MÖLLER, J., Dissertation, Universität Osnabrück, 1986.

[33] MÖLLER, J., SNOWDON, K. J., HEILAND, W. UND NIEHUS, H., Surf. Sci., **178** (1986), 475–482.

[34] NIEHOF, A., Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 1986.

[35] SCHRÖTER, W., LAUTENSCHLÄGER, K.-H. UND BIBRACK, H., *Taschenbuch der Chemie*. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/Main, 12. Aufl., 1986.

[36] VAN HOVE, M. A., WEINBERG, W. H. UND C.-M-CHAN, *Low-Energy Elektron Diffraction*. Springer Verlag, Berlin, zweite Aufl., 1986.

[37] HETTERICH, W., Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 1987.

[38] HETZENDORF, G. UND VARGA, P., Nucl. Inst. & Meth., **B 18** (1987), 501–503.

[39] PENN, D. R., Phys. Rev. B, **35** (1987), 482–486.

[40] PRESS, W. H., FLANNERY, B. P., TEUKOLSKY, S. A. UND VETTERLING, W. T., *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, Cambridge, erste Aufl., 1988.

[41] TANUMA, S., POWELL, C. J. UND PENN, D. R., Surf. Int. Anal., **11** (1988), 577–589.

[42] TAYLOR, J. R., *Fehleranalyse*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, erste Aufl., 1988.

[43] KUCHLING, H., *Einführung in die Festkörperphysik Taschenbuch der Physik*. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/Main, 12. Aufl., 1989.

[44] NÄRMANN, A., Dissertation, Universität Osnabrück, 1989.

[45] ROUS, P. J. UND PENDRY, J. B., Surf. Sci., **219** (1989), 355–372.

[46] SOTTO, M. UND BOULLIARD, J. C., Surf. Sci., **214** (1989), 97–110.
[47] DERKS, H., Dissertation, Universität Osnabrück, 1990.
[48] HÖFNER, C., Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 1990.
[49] QUINN, J., LI, Y. S., TIAN, D. UND JONA, F., Phys. Rev. B, **42** (1990), 11348–11351.
[50] BRONSTEIN, I. N. UND SEMENDJAJEW, K. A., *Taschenbuch der Mathematik*. B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 25. Aufl., 1991.
[51] CRAMPIN, S. UND ROUS, P. J., Surf. Sci. Lett., **244** (1991), L137–L142.
[52] FLORES, F., In: Gras-Marti, A., Urbassek, H. M., Arista, N. R. und Flores, F., Hg., *Interaction of Charged Particles with Solids and Surfaces*, Plenum Press, New York, 1991, 3–37.
[53] HETTERICH, W., Dissertation, Universität Osnabrück, 1991.
[54] MADELUNG, O., Hg., *Landolt-Börnstein, New Series IV/5a*. Springer-Verlag, Berlin, 1991.
[55] NÄRMANN, A., HEILAND, W., MONREAL, R., FLORES, F. UND ECHENIQUE, P. M., Phys. Rev. B, **33** (1991), 2003–2018.
[56] NIEHUS, H., Appl. Phys. A, **53** (1991), 388–402.
[57] SPITZL, R. C., Dissertation, Forschungszentrum Jülich GmbH, 1991.
[58] TAGLAUER, E., *Ion Scattering Spectroscopy*. In: Czanderna, A. W. und Hercules, D. M., Hg., *Ion Spectroscopies For Surface Analysis*, Plenum Publishing Corporation, 1991, 363–416.
[59] BIEDERMANN, A., Diplomarbeit, Inst. f. Allg. Physik, TU Wien, 1992.
[60] JIANG, Q. T., GUSTAFSSON, T., HÄBERLE, P. UND ZEHNER, D. M., Phys. Rev. B, **45** (1992), 14256–14263.
[61] PERKIN ELMER, *Technical Manual 10-155 CMA*. Physical Electronics Division, 6509 Flying Cloud Drive, Eden Prairie, MN 5344.
[62] SPECS, *Technical Manual EA 10 Plus*. Voltastraße 5, D-13355 Berlin.
[63] CROMMIE, M. F., LUTZ, C. P. UND EIGLER, D. M., Nature, **363** (1993), 524–527.
[64] KITTEL, C., *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, München, 10. Aufl., 1993.
[65] NIEHUS, H., HEILAND, W. UND TAGLAUER, E., Surf. Sci. Rep., **17** (1993), 213–303.
[66] SCHLEBERGER, M., Dissertation, Universität Osnabrück, 1993.
[67] SCHMID, M., STADLER, H. UND VARGA, P., Phys. Rev. Lett., **70** (1993), 1441–1444.
[68] WIESENDANGER, R. UND GÜNTHERODT, H.-J., Hg., *Scanning Tunneling Microscopy III*. Springer-Verlag, Berlin, 1993.
[69] GÜNTHERODT, H.-J. UND WIESENDANGER, R., Hg., *Scanning Tunneling Microscopy I*. Springer-Verlag, Berlin, zweite Aufl., 1994.
[70] HENZLER, M. UND GÖPEL, W., *Oberflächenphysik des Festkörpers*. B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart, zweite Aufl., 1994.
[71] MIKHAILOV, S. N., ELFRINK, R. J. M., JACOBS, J.-P., VAN DEN OETELAAR, L. C. A., SCANLON, P. J. UND BRONGERSMA, H. H., Nucl. Inst. & Meth., **B 93** (1994), 149–155.

[72] BRIGGS, D. UND SEAH, M. P., *Practical Surface Analysis*, Bd. I. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2. Aufl., 1995.

[73] CHIAROTTI, G., Hg., *Landolt-Börnstein, New Series III/24c*. Springer-Verlag, Berlin, 1995.

[74] RAUCH, T., Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 1995.

[75] BARBIERI, A. UND VAN HOVE, M. A., *Symmetrized Automated Tensor LEED package, Version 4.1*.

[76] BÖNIG, L., LIU, S. UND METIU, H., Surf. Sci., **365** (1996), 87–95.

[77] FARIAS, D., TRÖGER, H., PATTING, M. UND RIEDER, K. H., Surf. Sci., **352-354** (1996), 155–160.

[78] HOUSSIAU, L. UND BERTRAND, P., Nucl. Inst. & Meth., **B 118** (1996), 467–472.

[79] HUCK, M., Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 1996.

[80] MORAITIS, G., MOKRANI, A., DEMANGEAT, C. UND M'PASSI-MABIALA, B., Surf. Sci., **364** (1996), 396–408.

[81] SCHLATHÖLTER, T., Dissertation, Universität Osnabrück, 1996.

[82] SCHMID, M., HEBENSTREIT, W. UND VARGA, P., Phys. Rev. Lett., **76** (1996), 2298–2301.

[83] WACHTER, A., BOHNEN, K. P. UND HO, K. M., Surf. Sci., **346** (1996), 127–135.

[84] WALDFRIED, C., MCILROY, D., ZHANG, J., DOWBEN, P. A., KATRICH, G. A. UND PLUMMER, E. W., Surf. Sci., **363** (1996), 296–302.

[85] WOUDA, P. T., NIEUWENHUYS, B. E., SCHMID, M. UND VARGA, P., Surf. Sci., **359** (1996), 17–22.

[86] ERCOLESSI, F. UND TOSATTI, E., Surf. Rev. Lett., **4** (1997), 1109–1113.

[87] FARIAS, D., PATTING, M. UND RIEDER, K. H., Surf. Sci., **385** (1997), 115–122.

[88] FORSTHUBER, S., Diplomarbeit, Inst. f. Allg. Physik, TU Wien, 1997.

[89] GRUBER, E. L. D., Diplomarbeit, Inst. f. Allg. Physik, TU Wien, 1997.

[90] PIASZENSKI, G., Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 1997.

[91] SCHMID, M., *Scriptum zur Vorlesung „Experimentelle Methoden der Oberflächenphysik“*. TU Wien, 1997.

[92] ASCHOFF, M., PIASZENSKI, G., SPELLER, S. UND HEILAND, W., Surf. Sci., **402-404** (1998), 770–773.

[93] BARETZKY, B., *persönliche Mitteilung (Experimente mit der Electron-Microprobe)*. MPI für Metallforschung, Stuttgart, 1998.

[94] BÖMERMANN, J., Dissertation, Universität Osnabrück, 1998.

[95] BRONGERSMA, H. H., CARRERE-FONTAINE, M., CORTENRAAD, R., DENIER VAN DER GON, A. W. , SCANLON, P. J., SPOLVERI, I., CORTIGIANI, B., BARDI, U., TAGLAUER, E., REITER, S., LABICH, S., BERTRAND, P., HOUSSIAU, L., SPELLER, S., PARASCANDOLA, S., ÜNLÜ-LACHNITT, H. UND HEILAND, W., Nucl. Inst. & Meth., **B 142** (1998), 377–386.

[96] HOHEISEL, M., Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 1998.

[97] LAMPARTER, P., *persönliche Mitteilung (Ergebnisse aus hochaufgelösten Röntgenbeugungsmessungen)*. MPI für Metallforschung, Stuttgart, 1998.

[98] PLATZGUMMER, E., SPORN, M., KOLLER, R., FORSTHUBER, S., M.SCHMID, HOFER, W. UND VARGA, P., Surf. Sci., **419** (1999), 236–248.

[99] RAUCH, T., Dissertation, Universität Osnabrück, 1999.

[100] RAUCH, T., *Programm: kugeln*, Beschreibung in [99].

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Arbeitsgruppe Oberflächenphysik im Fachbereich Physik der Universität Osnabrück und zum Teil an der Technischen Universität Wien. An dieser Stelle danke ich allen, die zum Gelingen dieser Doktorarbeit beigetragen haben.

Insbesondere gilt mein Dank:

Prof. Dr. W. Heiland, Universität Osnabrück, und Prof. Dr.-Ing. W. Söte, Fachhochschule Osnabrück, für die Bereitschaft, sich als Betreuer an dem Assistentenprogramm für niedersächsische Fachhochschulen zu engagieren, die letztlich die Vorausetzung für diese Arbeit war.

Prof. Dr. Heiland für die vielen anregenden Diskussionen und die stets optimistische Sicht, selbst bei verzwickten Problemen.

Prof. Dr.-Ing. W. Söte für seine zahlreichen, unbürokratischen Unterstützungen, durch die sehr gute Arbeitsbedingungen entstanden.

Prof. Dr. P. Varga für die Möglichkeit zweier Forschungsaufenthalte an der Technischen Universität Wien.

Der Arbeitsgruppe in Wien für die hervorragende Zusammenarbeit während meiner Gastaufenthalte, insbesondere mit S. Forsthuber, E. und Dr. W. Hebenstreit, E. Platzgummer, Dr. M. Schmid und M. Sporn.

Den jetzigen und ehemaligen Mitinsassen von Raum 344 — A. Bachmann, „Dr. Joe Boe“ (ein prädestiniertes M-O...), M. Dirska (ein Allrounder...), M. Hoheisel (die personifizierte stoische Ruhe), J. Kuntze (besonders für die Durchführung der I(E)-LEED-Rechnungen) und G. Piaszenski (mein bester Diplomand...) — für die stete Offenheit und Hilfsbereitschaft, die ein gutes Raumklima schufen.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die Aufnahme und die angenehme Atmosphäre.

T. Heide, Priv. Doz. Dr. A. Närmann (speziell für die „Närmann function“), Dr. S. Speller und Dr. M. Schleberger für die Durchsicht des Manuskripts.

Den Mitarbeitern der Feinmechanischen Werkstatt, insbesondere Jürgen Guth, der Elektronik-Werkstatt und des Rechenzentrums.