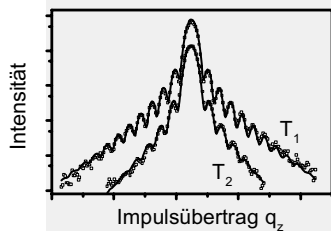
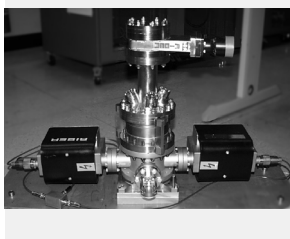
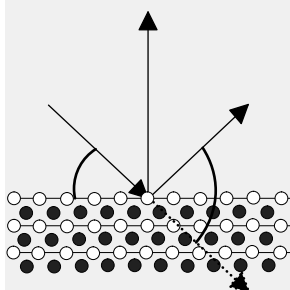


Wachstum, Struktur und Ordnungsverhalten dünner CuAu-Legierungsfilme

Eine röntgenographische Untersuchung



Christian Ern
Stuttgart, April 2001



Max-Planck-Institut
für Metallforschung
in Stuttgart



Institut für Theoretische
und Angewandte Physik



Wachstum, Struktur und Ordnungsverhalten dünner CuAu-Legierungsfilme

Eine röntgenographische Untersuchung

Von der Fakultät für Physik der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr.rer.nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von Christian Ern aus Wuppertal

Hauptberichter: Prof. Dr. H. Dosch

Mitberichter: Prof. Dr. J. Wrachtrup

Eingereicht am 10. April 2001

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 2001

Institut für theoretische und angewandte Physik der Universität Stuttgart

2001

Summary

Introduction

The fascinating feature of phase transitions in general is not only their everyday occurrence. It is rather the fact that important macroscopic properties of systems change due to the collective behaviour of the microscopic constituents although they interact only with a small number of their neighbours. This change may happen in an intriguing way like at critical opalescence of a binary mixture of liquids. Or it may have some pleasant consequences like cooling a drink with an ice cube by benefiting from the latent heat involved in the melting process.

Phase transitions in reduced dimensions, i. e. in thin films or in the presence of a surface or interface, have attracted more and more interest in recent years. E. g. the surface of a system significantly disturbs the translational invariance and it can change the behavior of the constituents, especially at or close to the surface in a qualitative way. Since almost every interaction of a system with its surrounding is mediated by its surface or an interface, the knowledge of its properties is essential for many applications. In particular there is an increasing demand for thin films in the production of semiconductor based micro chips, storage media, and electro-optical devices. The more the dimension of these systems is reduced, the more the surface near properties play important roles for the technological application.

CuAu-alloys as model systems

Alloys of Cu and Au have proven to be well suited model systems for studies of the class of discontinuous phase transitions since the early years of the past century. Here the phase transition from an ordered $L1_0$ or $L1_2$ state to a disordered fcc state takes place at moderate temperatures (400°C) (see Fig. 1). The precise knowledge of the bulk phase diagram suggests to use these alloys for studies of surface-near transitions, too.

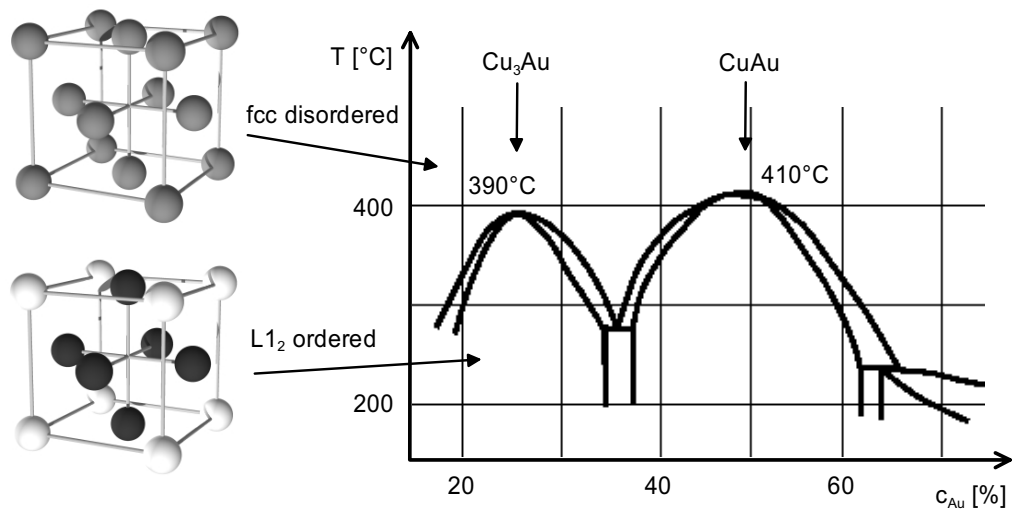


Figure 1: Structure and phase diagram of Cu_3Au

Most of the experimental work of the past 30 years on this alloy was concerned with the ordering behaviour at the surface. It differs from the bulk behaviour in a way that depends on the stoichiometry of the system, the orientation of the surface, and on the component of the order under consideration ^{1,2}.

This deviation from the bulk behaviour is not only restricted to the outermost layer of the system. It can involve mesoscopic areas in the vicinity

¹V. S. Sundaram *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 1136 (1973)

²T. M. Buck *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 43 (1983)

of the surface and lead to a depth dependence of the order in the system. Numerous authors have discussed this depth dependence from a theoretical point of view³, but the amount of experimental data is small. One reason is the lack of experimental methods which are capable of measuring the order parameter of an extended part of a system but also provide a sufficient depth resolution. X-ray diffraction on thin films can have this properties.

X-ray diffraction on thin film alloy systems

X-rays have proven to be an ideally suited tool for the determination of the character of surface or surface near thermodynamic phenomena⁴. The combination of this technique with thin film systems has two essential benefits. First, today thin alloy films can be prepared with a high perfection. There is no need for further treatments of the samples and they can remain under UHV conditions throughout. Different stoichiometries and orientations can easily be achieved and even various chemical or mechanical forces of the substrate can be realized.

Second, in an x-ray experiment the interference between the two surfaces or interfaces of the film system give rise to a characteristic oscillating intensity pattern which is shown in the rhs. of Fig. 2. This pattern allows to retrieve the underlying real space profile for structural properties like thickness, roughness etc. in the case of fundamental Bragg reflections. On the other hand super lattice reflections will show the same oscillating shape, too. In this case the intensity does not depend on the structural profile of the film system but on the profile of the order parameter. Thus, every change of this

³for a review see S. Dietrich in *Phase Transitions and Critical Phenomena* vol. 12, ed. C. Domb and J. L. Lebowitz, Academic Press 1988

⁴H. Dosch, *Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces*, Springer Tracts in Modern Physics, vol. 126, Springer (1992)

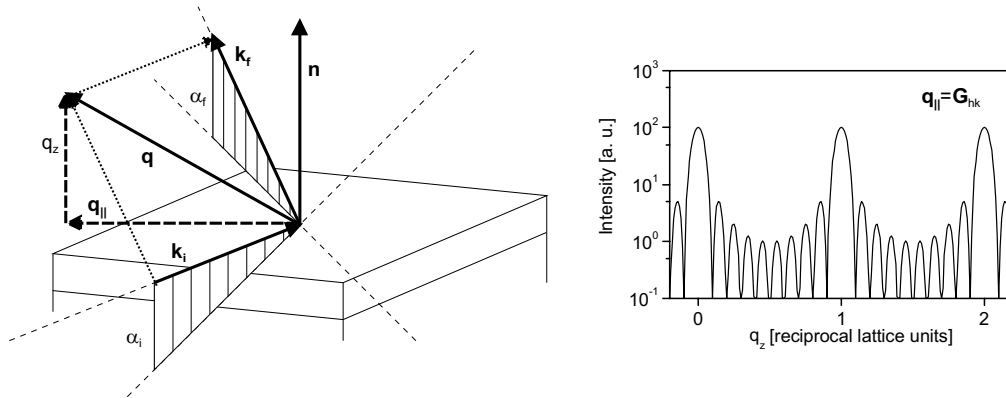


Figure 2: Scattering geometry and intensity distribution along the z -axis for a thin film system

profile will lead to a change of the reciprocal space profile of super lattice intensities.

Sample preparation and characterization

Samples of different stoichiometry (Cu_3Au and CuAu) have been grown by means of molecular beam epitaxy (MBE) on $\text{SrTiO}_3(001)$ and $\text{Al}_2\text{O}_3(11-20)$ substrates. In the latter case a $\text{Nb}(110)$ buffer layer was used to reduce the lattice mismatch between the alloy film and the substrate.

In $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ and $\text{CuAu}(001)$ films no signals of smooth surfaces were found in the x-ray characterization experiments. Moreover the alloys did not have a coherent *fcc* lattice structure from the bottom to the top which is essential for the experiments concerning the order parameter profiles. More experiments with different substrate materials or growth techniques are necessary for the growth of (001) films.

For $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ films of thicknesses from 100\AA to 300\AA on $\text{Nb}/\text{Al}_2\text{O}_3$ high crystal qualities and smooth surfaces on either side have been found.

For a 200Å thick film the x-ray reflectivity measurements reveal a smooth surface of the binary alloy on an even more smooth Nb buffer. The surface roughnesses of substrate, buffer and film can be fitted with 1Å, 3Å, and 8Å, respectively. Samples of this type were then used to determine the ordering profiles across the thin film.

To check for the influence of the neighbouring Nb on the ordering behaviour of the alloy film a Nb cap layer was grown on one of the samples. The aim of this experiment was to achieve symmetric boundary conditions in contrast to asymmetric conditions in the case of alloy films with one free surface.

Experimental details and results

The experiments on the temperature dependence of the order parameter profiles were carried out at the C1 beamline at the *Hamburger Synchrotron Strahlungslabor* (HASYLAB). As sample environment mobile UHV chambers were used which can be mounted on the six circle diffractometer. They are equipped with a heating station for temperatures up to 800°C measured by a thermocouple springloaded against the back of the sample.

To obtain information about the structural and ordering profiles the $(11\bar{1})$ fundamental reflection and the (001) super structure reflection of a 180Å Cu_3Au film were scanned in a direction perpendicular to the sample's surface. Fig. 3 a) shows a sketch of the reciprocal space. Bragg reflections and Bragg rods are depicted as circles and lines with fundamental and super structure reflections as full and open symbols, respectively. In Fig. 3 b) (001) Bragg profiles for different temperatures below T_0 are drawn. The profiles do not only show a temperature dependence of the intensity but also of the shape, indicating a change in the underlying order parameter profile. Almost the same behaviour was found in the case of the Nb capped alloy film, although

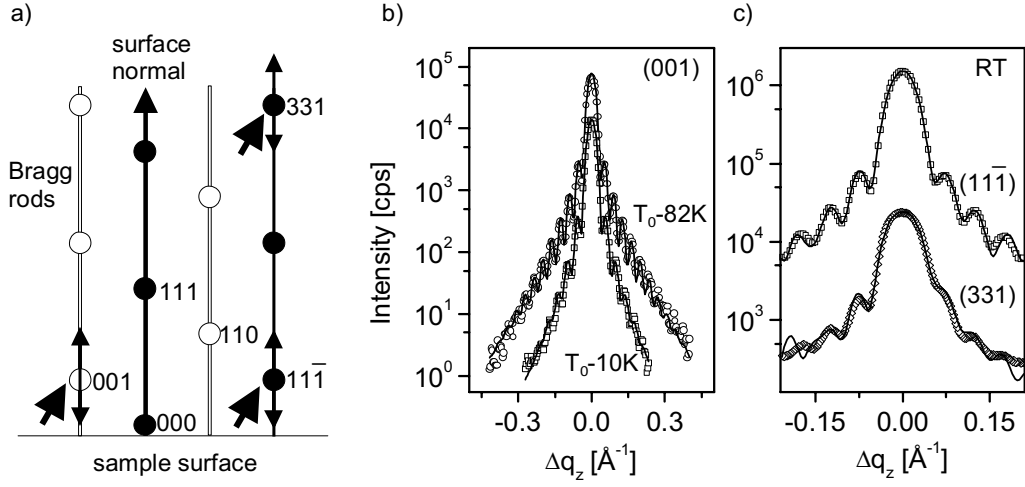


Figure 3: Sketch of the reciprocal space of a $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ film (a), intensity profiles of the (001) super lattice reflection for different temperatures in a 180\AA film (b) and of the $(11\bar{1})$ and (331) fundamental reflections at room temperature in a Nb capped 140\AA film (c)

details of the temperature dependence are changed.

To study the structural influence of the buffer as well as the Nb cap scans of different fundamental reflections were performed in another experiment at the W1 beamline at HASYLAB. The recorded intensity patterns show an increasing asymmetry with growing momentum transfer perpendicular to the surface q_z . The profiles of the $(11\bar{1})$ and (331) reflection are drawn in Fig. 3 c). The reason for this asymmetric shape can be found in a distortion of the lattice spacing normal to the (111) lattice planes.

Discussion and future prospects

The intensity distributions were fitted with a numerically Fourier transformed real space model depicted in Fig. 4 a). For room temperature the fitted order

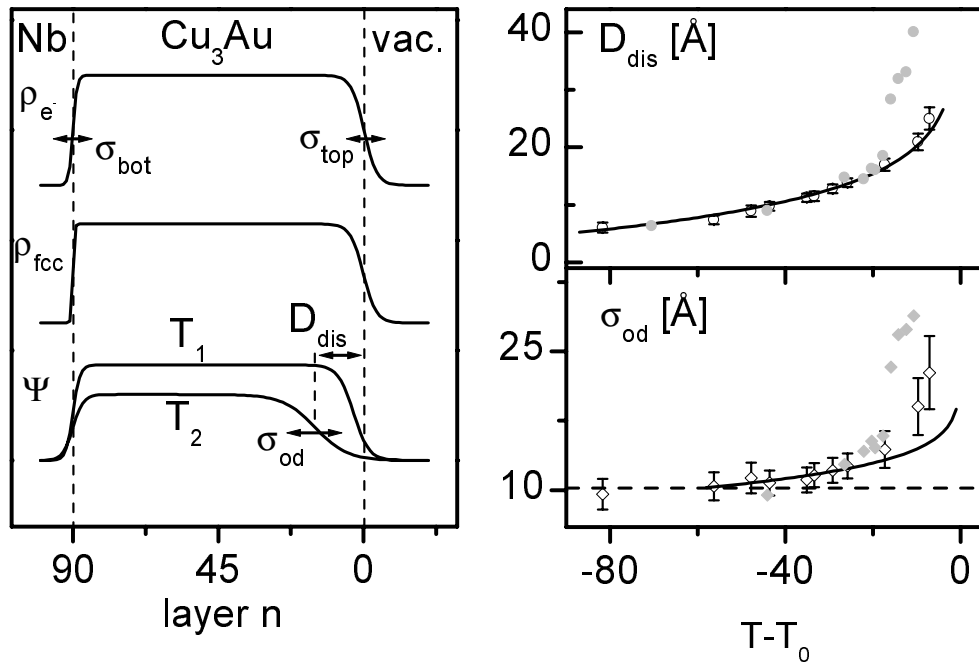


Figure 4: Left: fitted real space profiles of the electron density ρ_{e^-} , the *fcc* lattice structure ρ_{fcc} and the order parameter Profile Ψ for room temperature T_1 and close to the phase transition T_2 . Right: results for the thickness of the disordered layer D_{dis} (top) and the width of the interface σ_{od} (bottom). Open symbols indicate data for the free surface, closed gray symbols data for the capped film.

parameter profile coincides with the structural profile (mid curve in Fig. 4 a) as well as the electron density profile (upper curve in Fig. 4 a) obtained from x-ray reflectivity measurements. This allows to determine which side of the asymmetric order parameter profile lies at which surface of the alloy film. From the intensity profiles at higher temperatures it can be deduced that the thickness of the ordered part of the film decreases and that the asymmetry of the order profiles grows with increasing temperature while the shape at

the Nb buffer side of the film remains constant. This indicates that only the free surface is affected by the surface induced disorder.

The thickness of the disordered layer D_{dis} (see upper graph of Fig. 4 b) grows logarithmically with the reduced temperature $t = (T - T_0)/T_0$ and the amplitude of this growth law equals the bulk correlation length ξ_{bulk} as predicted by mean field theory⁵. In contrast the width σ_{od} of the interface dividing the system into an ordered and a disordered part (see lower graph of Fig. 4 b) behaves different from this prediction. Due to the finite interfacial tension Σ ⁶ of this interface its growth is more pronounced. It strongly increases as the inner part of the system starts to disorder, i. e. the energy difference between the ordered and the disordered state and, thus, the interfacial Energy is lowered⁷. Although renormalization group theory predicts a similar behaviour some discrepancies of these predictions and the different measured quantities can be found.

In the case of the Nb capped Cu_3Au film the growth of the disordered layer again takes place at the upper film surface. Up to 20K below the phase transition temperature T_0 it follows the same law as in the free surface sample (grey symbols in the upper graph of Fig. 4 b). The growth of the interfacial width σ_{od} (grey symbols in the lower graph of Fig. 4 b) is even more pronounced than in the other case. Hence, at T_0 -20K the whole 140Å film is dominated by the order parameter profile at the cap side. This results in a dramatic change in the behaviour of the interfacial position and width.

Apparently the Nb buffer and the Nb cap do not provide symmetric boundary conditions. They affect the ordering behaviour of the thin alloy film in a different way. The buffer layer seems to stabilize the order since no evidence for a change in the ordering profile at the buffer interface of the

⁵R. Lipowsky, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1575 (1982)

⁶D. S. Fisher and D. A. Huse, *Phys. Rev. B* **32**, 247 (1985)

⁷C. Ern *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1926 (2000)

Cu₃Au film is found. In contrast at the cap interface still the disordered phase emerges. The difference in the behaviour between the capped and the uncapped film is only a subtle change of the stiffness of the interface dividing the ordered from the disordered phase.

One probable reason for this can be found in the strain distribution induced by the buffer and the cap layer. It was obtained by means of a fitting routine based on an iterative algorithm introduced by Gerchberg and Saxton. This algorithm can be used to retrieve the relative positions of the lattice planes from Bragg profiles without any guess model⁸. The result of such analysis is that the sign of the Cu₃Au lattice distortion in z -direction is different at the buffer and cap interface. It can not be distinguished which of the interfaces shows the compression but this difference is likely to cause the different thermodynamic behaviour.

In conclusion it has been shown that x-ray scattering experiments on thin films allow to obtain depth resolved profiles of the order parameter and of certain structural properties. For thin Cu₃Au(111) films some details of the ordering profiles follow mean field predictions but others do not. Moreover the behaviour is not described correctly by renormalization group theory. A Nb cap on top of the alloy film does not provide symmetric boundary conditions since the strain caused in the Cu₃Au alloy differs from the one induced by the Nb buffer. The experiments on the order parameter profiles in this system illuminate the subtle difference in which different strain contributions affect the order.

⁸I. Vartanyants *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3121 (2000)

Abkürzungsverzeichnis

OP	Ordnungsparameter
LRO	langreichweitige Ordnung (long range order)
SRO	kurzreichweitige Ordnung (short range order)
MF	mean field
MC	Monte Carlo
RG	renormalization group
HASYLAB	Hamburger Synchrotronstrahlungslabor
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
NSLS	National Synchrotron Light Source
XRD	Röntgenbeugung (x-ray diffraction)
GID	Röntgenbeugung unter streifendem Einfall (grazing incidence diffraction)
CTRD	asymptotische Braggstreuung (crystal truncation rod diffraction)
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen (low energy electron diffraction)
RHEED	Beugung hochenergetischer Elektronen unter streifendem Einfall (reflection high energy electron diffraction)
AES	Auger Elektron Spektroskopie
EDX	Röntgenfluoreszenzspektroskopie (energy dispersive x-ray analysis)
RBS	Ionenrückstreuung (Rutherford backscattering)
AFM	Raster-Kraftmikroskop (atomic force microscope)
cps	Zählereignisse pro Sekunde (counts per second)

Verzeichnis der Symbole und Konstanten

fcc	kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur (face centered cubic)
bcc	kubisch raumzentrierte Kristallstruktur (body centered cubic)
sc	einfach kubische Kristallstruktur (simple cubic)
$L1_0$	CuAu-Kristallstruktur
$L1_2$	Cu ₃ Au-Kristallstruktur
Ψ	Ordnungsparameter
Ψ_1	Ordnungsparameter an der Oberfläche
$\Psi_{\alpha,\beta,\gamma,\delta}$	Ordnungsparameterkomponenten
β_1	kritischer Exponent des Oberflächen-Ordnungsparameters
β_s	kritischer Exponent der Überschussordnung an einer Oberfläche
ξ_{bulk}	Volumenkorrelationslänge
ξ_{\perp}	Korrelationslänge senkrecht zu einer Oberfläche
ξ_{\parallel}	Korrelationslänge parallel zu einer Oberfläche
ν_{\perp}	kritischer Exponent der Korrelationslänge ξ_{\perp}
ν_{\parallel}	kritischer Exponent der Korrelationslänge ξ_{\parallel}
δ	Realteil der Abweichung des Brechungsindex' von 1
β	Imaginärteil der Abweichung des Brechungsindex' von 1
r_e	klassischer Elektronenradius $2,81 \cdot 10^{-15}\text{m}$
k_B	Bolzmannkonstante $1,380622 \cdot 10^{-23}\text{J/K} = 8,6181 \cdot 10^{-5}\text{eV/K}$

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Der Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang in CuAu-Legierungen	4
2.1	Phasendiagramm und Gitterstruktur	5
2.2	Ordnungsparameter	7
2.3	Ordnungsverhalten im Volumen	11
2.4	Einfluss der Oberfläche	13
2.4.1	Ordnungsverhalten an einer (001)-Oberfläche	14
2.4.2	Ordnungsverhalten an einer (110)-Oberfläche	46
2.4.3	Ordnungsverhalten an einer (111)-Oberfläche	53
2.5	Fazit	64
3	Mean Field-Theorie und kritische Benetzung in binären Legierungsfilmen	67
3.1	Mean Field-Theorie des Ordnungsverhaltens an Oberflächen .	67
3.2	Kritische Benetzung in binären Legierungen	74
3.2.1	Kritische Benetzung und oberflächeninduzierte Unordnung	74
3.2.2	Effektive Potentiale für die fluktuierende Grenzfläche .	77
3.2.3	Kapillarwellenparameter ω	79

3.2.4	Simulationen und Experimente	81
3.3	Einfluss der Realstruktur	85
3.3.1	Dünne Filme	85
3.3.2	Einfluss der Substrat-Grenzfläche	89
3.3.3	Einfluss der Rauigkeit	90
4	Röntgenstreuung an dünnen Legierungsfilmern	92
4.1	Braggstreuung an dünnen Filmen	94
4.1.1	Idealisiertes System	94
4.1.2	Thermische Einflüsse	101
4.1.3	Realstruktureigenschaften und Ordnungsparameter- profile	102
4.2	Röntgenreflektivität	113
5	Probenherstellung und Charakterisierung	119
5.1	Versuchsaufbauten	119
5.1.1	MBE-System	119
5.1.2	Röntgendiffraktometer	128
5.2	Cu ₃ Au(001)- und CuAu(001)-Legierungsfilme auf SrTiO ₃ (001)	132
5.2.1	SrTiO ₃ -Substrate	133
5.2.2	Herstellung der Legierungsfilme	134
5.2.3	Charakterisierung der Legierungsfilme	137
5.3	Cu ₃ Au(111)-Legierungsfilme auf Nb(110)/Al ₂ O ₃ (11 $\bar{2}$ 0)	141
5.3.1	Al ₂ O ₃ -Substrate	143
5.3.2	Nb-Pufferschichten	144
5.3.3	Herstellung der Legierungsfilme	147
5.3.4	Charakterisierung der Legierungsfilme	150
5.4	Probennachbehandlung	158
5.4.1	Reinigung und Dickenreduktion durch Sputtern	158
5.4.2	Proben mit symmetrischen Randbedingungen	162

5.4.3	Temperaturstabilität	162
6	Synchrotronexperimente	167
6.1	Versuchsaufbau und -ablauf	168
6.1.1	Experimentierplätze	168
6.1.2	Probenumgebung und Temperaturregelung	171
6.1.3	Streugeometrie	172
6.2	Messergebnisse	176
6.2.1	Temperaturabhängigkeit der Braggprofile eines Cu ₃ Au(111)-Films mit freier Oberfläche	176
6.2.2	Temperaturabhängigkeit der Braggprofile eines Cu ₃ Au(111)-Films mit Nb-Deckschicht	179
6.2.3	q_z -Abhängigkeit der Fundamentalreflexprofile eines Cu ₃ Au(111)-Films	181
7	Auswertung und Diskussion	185
7.1	Ordnungsverhalten des Cu ₃ Au(111)-Films mit freier Oberfläche	185
7.1.1	Modell für das Ordnungsparameterprofil	185
7.1.2	Fitfunktionen	188
7.1.3	Ordnungsparameterprofile	194
7.1.4	Position $D_{\text{dis}}(T)$ und Breite $\sigma_{\text{od}}(T)$ der Ordnungs- Unordnungs-Grenzfläche	197
7.1.5	Diskussion	200
7.2	Ordnungsverhalten des Cu ₃ Au(111)-Films mit Nb-Deckschicht	204
7.2.1	Fitfunktionen	205
7.2.2	Ordnungsparameterprofile	206
7.2.3	Position $D_{\text{dis}}(T)$ und Breite $\sigma_{\text{od}}(T)$ der Ordnungs- Unordnungs-Grenzfläche	209
7.2.4	Diskussion	212
7.3	Strukturprofile	214

7.3.1	Algorithmus zur Datenauswertung	214
7.3.2	Fitfunktionen	215
7.3.3	Phasen- und Strukturprofile	217
7.3.4	Diskussion	217
8	Zusammenfassung und Ausblick	220
A	Auflösung	223
	Literaturverzeichnis	228
	Abbildungsverzeichnis	241
	Danksagung	251
	Lebenslauf	252

Kapitel 1

Einleitung

Phasenübergänge stellen eines der bedeutendsten und gleichzeitig interessantesten Kapitel der Thermodynamik dar. Die Faszination an diesem Thema basiert auf der Tatsache, dass makroskopische Eigenschaften, wie der Aggregatzustand eines Systems oder die Magnetisierung eines Ferromagneten von dem kollektiven Verhalten der mikroskopischen Konstituenten bestimmt werden, obwohl diese u. U. nur mit einigen wenigen ihrer Nachbarn wechselwirken.

Mit wachsendem Interesse wurden in der Vergangenheit vor allem Phasenübergänge in Systemen betrachtet, deren Geometrie durch die Gegenwart einer oder auch mehrerer Grenzflächen eingeschränkt ist. Eine solche Grenzfläche stört in erheblichem Maße die Translationsinvarianz und kann dadurch die thermodynamischen Eigenschaften eines Systems an oder in der Nähe dieser Grenzfläche stark beeinflussen. Dieses Interesse ist nicht nur prinzipieller Natur. Da nahezu jede Wechselwirkung eines Systems mit seiner Umwelt durch die Oberfläche oder Grenzfläche vermittelt wird, ist die Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften an diesem Ort für eine Anwendung oft ausschlaggebend.

Für die Klasse der diskontinuierlichen Phasenübergänge stellen Legierun-

gen aus Cu und Au ideale Modellsysteme dar. Ihr Volumenverhalten beim Übergang der geordneten zur ungeordneten Phase wird seit langem intensiv erforscht und ist wohlbekannt. Auch hier konzentrieren sich die experimentellen wie theoretischen Studien der vergangenen 30 Jahre vor allem auf das Ordnungsverhalten an der Oberfläche. Wie sich dabei herausstellte, weist dieses erhebliche Unterschiede zum Volumen auf. Diese Abweichung wiederum kann darüberhinaus von der Stöchiometrie des Systems, von der Orientierung der Oberfläche und von der Komponente der Ordnung abhängen, die betrachtet wird.

Das dem Volumen gegenüber veränderte Verhalten ist nicht nur auf die erste Atomlage des untersuchten Systems beschränkt. Es kann sich durchaus über mesoskopische Bereiche in der Nähe der Oberfläche erstrecken und zu einer Abhängigkeit der Ordnung von der Tiefe führen. Eine Vielzahl theoretischer Untersuchungen haben sich mit dieser Tiefenabhängigkeit und ihrem Verhalten bei Annäherung an die Phasenübergangstemperatur beschäftigt. Demgegenüber stehen nur wenige Experimente, die Aufschluss darüber geben. Dies liegt vor allem daran, dass nur wenige experimentelle Methoden, die sich zur Untersuchung des Ordnungszustandes eines Systems eignen, einerseits den gesamten relevanten Bereich in der Nähe der Oberfläche erfassen und gleichzeitig eine genügende Tiefenaufösung besitzen.

Eine Methode, die dies zu leisten vermag, ist die Röntgenstreuung an Dünnsystemen. Röntgenstreuexperimente erlauben einen einfachen Zugang zur Messung des Ordnungsgrades eines kristallinen Systems. Die Intensität, die bei Einstellung der Braggbedingung für einen Überstruktureflex der geordneten Phase gemessen werden kann, ist gerade proportional zum Quadrat des Ordnungsparameters Ψ , der den Ordnungsgrad des Systems beschreibt. Ein Filmsystem kann in einem solchen Experiment über seine gesamte Dicke kohärent mit einem Röntgenstrahl ausgeleuchtet werden. Sind die beiden Oberflächen hinreichend planparallel, führen sie zu Interferenz-

mustern in der gebeugten Intensität, aus denen sich das zu Grunde liegende Realraumprofil entlang der Filmnormalen rekonstruieren lässt. Dies kann im Fall eines fundamentalen Braggreflexes das Profil der unterliegenden Gitterstruktur sein, oder aber, bei Überstrukturefflexen der geordneten Phase, das Ordnungsparameterprofil.

Das Studium des Ordnungsverhaltens dünner Filme eröffnet darüber hinaus noch weitere Möglichkeiten. So kann die Auswirkung der Beschränkung des Systems in einer Dimension auf den Phasenübergang untersucht werden. Außerdem lassen sich durch die Wahl des Substrats oder die Aufbringung einer Deckschicht chemische oder mechanische Randbedingungen schaffen, die von denen der freien Oberfläche abweichen.

Im folgenden Kapitel werden die bisher gewonnenen Erkenntnisse in Bezug auf das Ordnungsverhalten von CuAu-Legierungen - insbesondere an Oberflächen verschiedener Orientierung - zusammengefasst. In Kap. 3 sollen theoretische Konzepte vorgestellt werden, die zur Beschreibung dieses Verhaltens herangezogen werden können, und ihre Vorhersagen für die Tiefenabhängigkeit des Ordnungsparameters werden dargelegt. Die experimentelle Methode der Röntgenstreuung an Dünnschichtsystemen wird in Kap. 4 beschrieben. Dabei werden insbesondere Details bei der Anwendung auf binäre Legierungen betont.

Kapitel 5 beschreibt die Herstellung der Proben im Metall-Epitaxie-System am MPI in Stuttgart. Den Experimenten zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameterprofile und zur Messung struktureller Eigenschaften der Proben, die am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) durchgeführt wurden, ist Kap. 6 gewidmet, deren Auswertung und Diskussion Kap. 7. Kap. 8 schließt mit einer Zusammenfassung und gibt einen Ausblick auf zukünftige Experimente.

Kapitel 2

Der Ordnungs-Unordnungs- Phasenübergang in CuAu-Legierungen

Legierungen aus Cu und Au lassen sich in idealer Weise zum Studium von Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergängen nutzen, da sie ein beispielhaftes Verhalten für diskontinuierliche Phasenübergänge aufweisen. Sie werden bereits seit langer Zeit ausgiebig studiert und das Phasendiagramm ist sehr gut bekannt. Sie eignen sich hervorragend für Röntgen- und Elektronenbeugungsexperimente, da die beteiligten Atomsorten nicht nur stark streuen (29 bzw. 79 Elektronen), sondern mit 50 Elektronen Differenz auch einen erheblichen Streukontrast bieten. Das wohlverstandene Volumenverhalten macht das System CuAu zu einem idealen Modell für Untersuchungen, in welcher Weise sich das Vorhandensein einer oder mehrerer Grenzflächen oder Oberflächen auf das thermodynamische Verhalten eines Systems auswirkt.

Im Folgenden soll das Verhalten von CuAu-Legierungen beim Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang beleuchtet werden. Die unterschiedlichen beteiligten Phasen und Gitterstrukturen sollen erläutert und der Begriff des

Ordnungsparameters definiert werden. Anschließend werden die verschiedenartigen Auswirkungen von Oberflächen niedriger Indizierung ((111), (110) und (001)) auf das Ordnungsverhalten zusammengefasst, wie sie in zahlreichen Experimenten und Simulationen untersucht wurden.

2.1 Phasendiagramm und Gitterstruktur

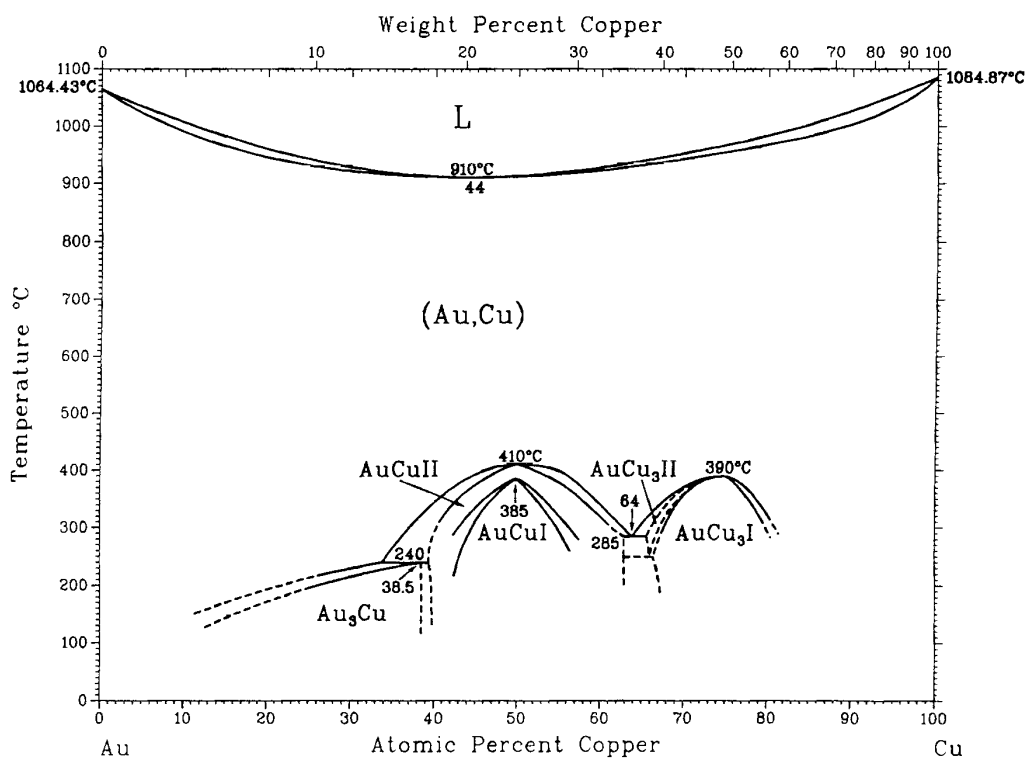


Abbildung 2.1: Phasendiagramm von Cu und Au (aus [1])

Cu und Au sind in jeder beliebigen Konzentration miteinander mischbar und ihre Legierungen liegen in *fcc*- oder *fcc*-verwandten Gitterstrukturen vor. In der Umgebung der Stöchiometrien Cu₃Au, CuAu und Au₃Cu kön-

nen sich geordnete Überstrukturen bilden, bei denen Cu- und Au-Atome auf bestimmten Plätzen des zu Grunde liegenden *fcc*-Gitters sitzen (siehe Abb. 2.2). Erste Experimente zur Bestimmung dieser Gitterstruktur im geordneten wie im ungeordneten Zustand stammen aus den 20er und 30er Jahren des 20. Jahrhunderts [2, 3, 4]. Im Falle von CuAu wurde eine weitere geordnete Phase mit langperiodischen Modulationen der Gitterkonstanten gefunden [4].

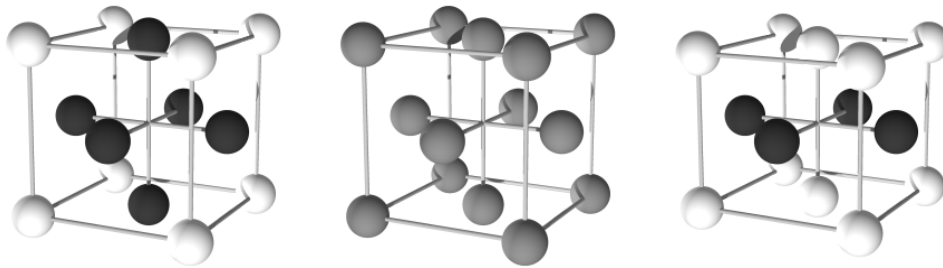


Abbildung 2.2: Gitterstruktur von Cu_3Au in der geordneten $L1_2$ Phase (links), von CuAu in der geordneten $L1_0$ Phase (rechts) und der ungeordneten Phase (Mitte). Weiße Kugeln stellen Goldatome, schwarze Kupferatome und graue eine entsprechend der Stöchiometrie gemischte Besetzung dar.

Außer im Falle des geordneten CuAu , das aus abwechselnden reinen Gold- und reinen Kupfer-Ebenen besteht und senkrecht zu diesen Ebenen eine tetragonale Verzerrung aufweist, sind alle Phasen kubisch. Im ungeordneten Zustand handelt es sich hierbei um kubisch flächenzentrierte (*fcc*-) Gitter, deren Plätze räumlich und zeitlich gemittelt entsprechend der Stöchiometrie mit Cu- und Au-Atomen besetzt sind. Im Falle von Cu_3Au und Au_3Cu liegen die geordneten Zustände in einer $L1_2$ -Ordnung vor, bei CuAu in einer tetragonal verzerrten $L1_0$ -Ordnung. Hierbei sind ein oder drei ($L1_2$) bzw. zwei ($L1_0$) der vier einfach kubischen Untergitter von Gold-, der Rest von Kupferatomen besetzt (Abb. 2.2).

2.2 Ordnungsparameter

Um Aussagen über den Ordnungsgrad eines Systems machen zu können, muss man zunächst eine Größe einführen, die diese Ordnung beschreibt. Dies kann z.B. Beispiel die Magnetisierung in einem Magneten sein, die Dichtedifferenz in einem Fluid an der flüssig-gas Phasengrenze oder die Besetzungszahl bestimmter Plätze eines Kristallgitters mit einer Atomsorte, wie im vorliegenden Fall. Besteht ein System aus N Atomen der Sorten A und B mit den Konzentrationen x_A und x_B und Ny_A Gitterplätzen für A-Atome und Ny_B Gitterplätzen für B-Atome, so ist das System bei idealer Stöchiometrie dann maximal geordnet, wenn alle A-Plätze mit A- und alle B-Plätze mit B-Atomen besetzt sind. Ist $r_i, i = \alpha, \beta$ der Anteil der i -Gitterplätze, die mit der richtigen Atomsorte besetzt sind, so lässt sich ein (Bragg-Williams-) Ordnungsparameter Ψ definieren, für den gilt [5]

$$\Psi = (r_\alpha - x_A)/y_B = (r_\beta - x_B)/y_A \quad (2.1)$$

Bei dieser Wahl des Ordnungsparameters ist die Strukturamplitude eines Überstrukturreflexes in einem Streuexperiment direkt proportional zum Ordnungsparameter eines Legierungssystems, auch bei nicht idealer Stöchiometrie. Somit lässt sich Ψ einfach aus einem Streuexperiment bestimmen. Bei der $L1_0$ - und $L1_2$ -Struktur reicht es jedoch nicht aus, einen skalaren Ordnungsparameter wie in (2.2) anzugeben. Da vier gleichwertige Untergitter vorhanden sind und nur eines bzw. zwei davon mit einer bestimmten Spezies besetzt werden muss, gibt es vier äquivalente Möglichkeiten, das Kristallgitter mit Atomsorten zu füllen, um einen vollständig geordneten Zustand zu erreichen (siehe Abb. 2.3). Entsprechend nutzt man zur Beschreibung des Ordnungszustandes einen 4-komponentigen (Landau-Lifschitz-) Ordnungsparameter. Beschreibt x_i mit $i = 1, 2, 3, 4$ und $0 \leq x_i \leq 1$ die jeweilige Besetzung der Untergitter mit Au-Atomen, so lassen sich die vier Ordnungs-

parameterkomponenten hieraus als

$$\begin{aligned}
 \Psi_\alpha &= x_1 - x_2 - x_3 + x_4 \\
 \Psi_\beta &= x_1 - x_2 + x_3 - x_4 \\
 \Psi_\gamma &= x_1 + x_2 - x_3 - x_4 \\
 \Psi_\delta &= x_1 + x_2 + x_3 + x_4
 \end{aligned}
 \tag{2.2}$$

zusammensetzen. Die Stöchiometrie des Systems ist in $\Psi_\delta = 4x_{\text{Au}}$ enthalten, $\Psi = (\Psi_\alpha, \Psi_\beta, \Psi_\gamma)$ bildet den Ordnungsparameter, der mit $(1, 1, 1)$, $(-1, -1, 1)$, $(-1, 1, -1)$ und $(1, -1, -1)$ die vier äquivalenten voll geordneten Zustände der $L1_2$ -Struktur darstellt. Bei einer voll geordneten $L1_0$ -Struktur kann nur eine der drei Ordnungsparameterkomponenten $(\Psi_\alpha, \Psi_\beta, \Psi_\gamma)$ den Maximalwert 1 erreichen.

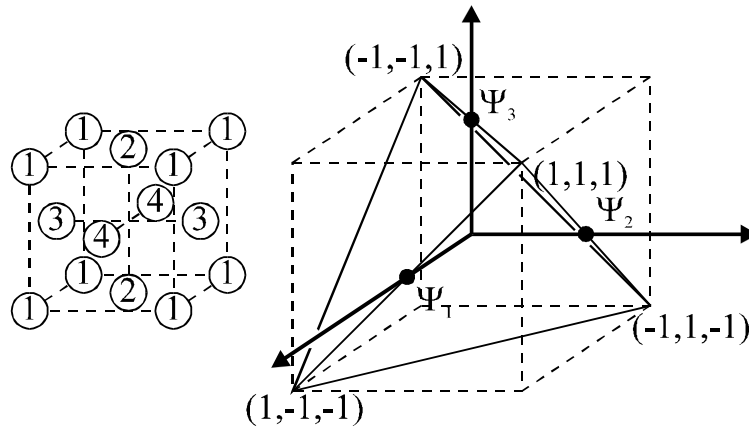


Abbildung 2.3: Die vier Untergitter (links) und der Ordnungsparameterraum (rechts) des mehrkomponentigen Ordnungsparameters in der $L1_2$ -Struktur. Das durch die durchgezogenen Linien begrenzte Tetraeder enthält alle möglichen Ordnungszustände. Die voll geordneten Zustände liegen an den Eckpunkten des Tetraeders.

Diese Konstruktion des Ordnungsparameters Ψ spiegelt die in Abb. 2.2 und 2.3 sichtbare Schichtfolge in der Gitterstruktur wieder. Im $L1_2$ -Gitter

folgt auf eine $\text{Cu}_{0,5}\text{Au}_{0,5}$ -Netzebene in den (001)-artigen Richtungen eine reine Cu-Ebene. Ist beispielsweise $\Psi_\gamma = \pm 1$, so ist diese Schichtfolge in (001)-Richtung perfekt realisiert. Die Verteilung der Cu- und Au-Atome auf die Untergitter 1 und 2 (siehe Abb. 2.3 links) hängt jedoch wiederum von Betrag und Vorzeichen der beiden anderen Komponenten ab. Das L1_0 -Gitter besteht aus reinen Au- und Cu-Schichten. Ist eine der Ordnungsparameterkomponenten ± 1 , so liegt diese Schichtstruktur in der zugehörigen Richtung vor. Die übrigen Komponenten können dann nicht von 0 verschieden sein. In realen Volumenkristallen liegen die verschiedenen Ordnungszustände nebeneinander vor, wobei sie durch Antiphasengrenzen (anti phase boundaries, APBs) getrennt sind. In einem Volumenexperiment sind diese Ordnungsparameterkomponenten äquivalent, und wiederum reicht ein skalarer Ordnungsparameter aus. Wird jedoch die Symmetrie des Systems gebrochen, z. B. durch das Vorhandensein einer Oberfläche, so kann dies auch zu einer Symmetriebrechung der Ordnungsparameterkomponenten führen.

In einem Streuexperiment kann durch Wahl eines geeigneten Braggreflexes zwischen den verschiedenen Komponenten selektiert werden. Der Strukturfaktor für einen Fundamentalreflex mit lediglich geraden oder lediglich ungeraden Millerindizes wird von Ψ_4 bestimmt

$$f_{hkl} = \Psi_4 f_{\text{Au}} + (4 - \Psi_4) f_{\text{Cu}} \quad h, k, l \text{ ungemischt}, \quad (2.3)$$

und damit von der Stöchiometrie des Systems. Die Überstrukturefflexe können jeweils einer der drei verbleibenden Ordnungsparameterkomponenten

$$f_{hkl} = \begin{cases} \Psi_\gamma (f_{\text{Au}} - f_{\text{Cu}}) & \text{für } h, k, l \text{ gemischt, } h + k \text{ gerade} \\ \Psi_\beta (f_{\text{Au}} - f_{\text{Cu}}) & \text{für } h, k, l \text{ gemischt, } h + l \text{ gerade} \\ \Psi_\alpha (f_{\text{Au}} - f_{\text{Cu}}) & \text{für } h, k, l \text{ gemischt, } k + l \text{ gerade} \end{cases} \quad (2.4)$$

zugeordnet werden. Auf Grund der verschiedenen Empfindlichkeit auf Antiphasen-Domänengrenzen in verschiedene Raumrichtungen kann sich eine

stark anisotrope Intensitätsverteilung der Überstrukturreflexe ausbilden, wie Abb. 2.4 zeigt [6].

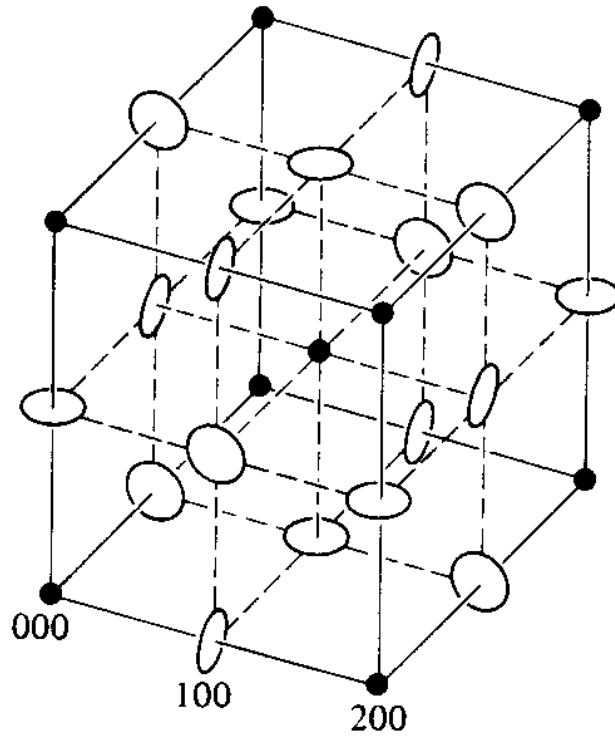


Abbildung 2.4: Prinzipielle Intensitätsverteilung bei einer L₁₂-Struktur. Schwarze Kugel stellen Fundamentalreflexe, weiße Scheiben Überstrukturreflexe dar (aus [6]).

2.3 Ordnungsverhalten im Volumen

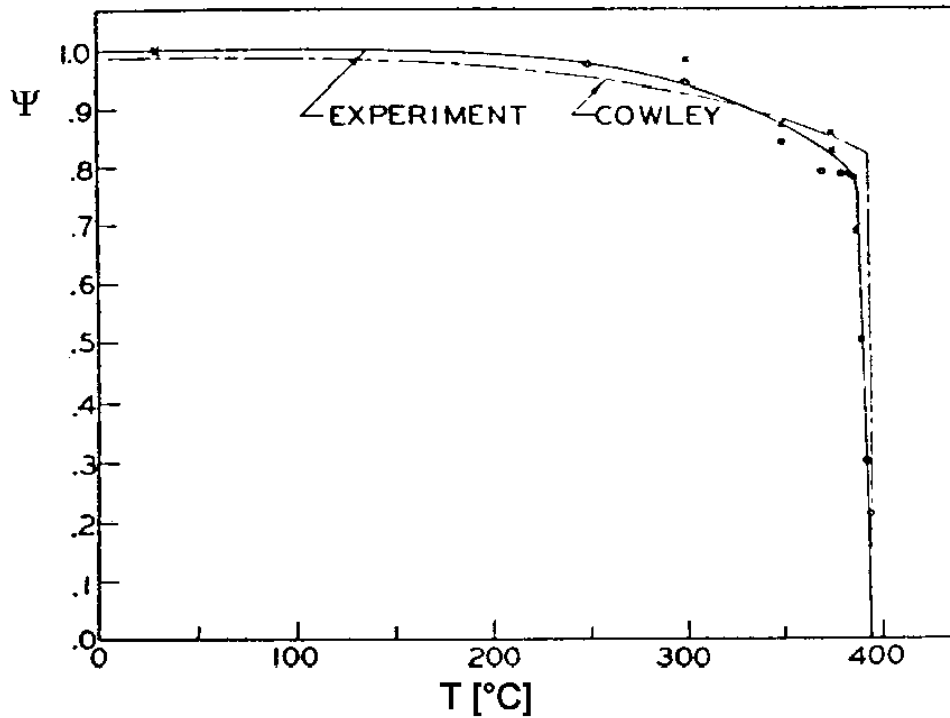


Abbildung 2.5: Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters in einer Cu_3Au -Volumenprobe (aus [7]).

Der Phasenübergang vom geordneten in den ungeordneten Zustand erfolgt diskontinuierlich [8, 9, 7]. Nahe unterhalb der Phasenübergangstemperatur beginnt die Ordnung im System in geringem Maße abzunehmen, um dann bei T_0 abrupt zu verschwinden (siehe Abb. 2.5). Mit dem Verlust der Ordnung geht auch eine diskontinuierliche Änderung der Gitterkonstante einher, die einen um etwa 0,125% vergrößerten Wert im ungeordneten Zustand gegenüber dem geordneten annimmt (siehe Abb. 2.6), und ebenso eine Diskontinuität in der thermischen Expansion [10].

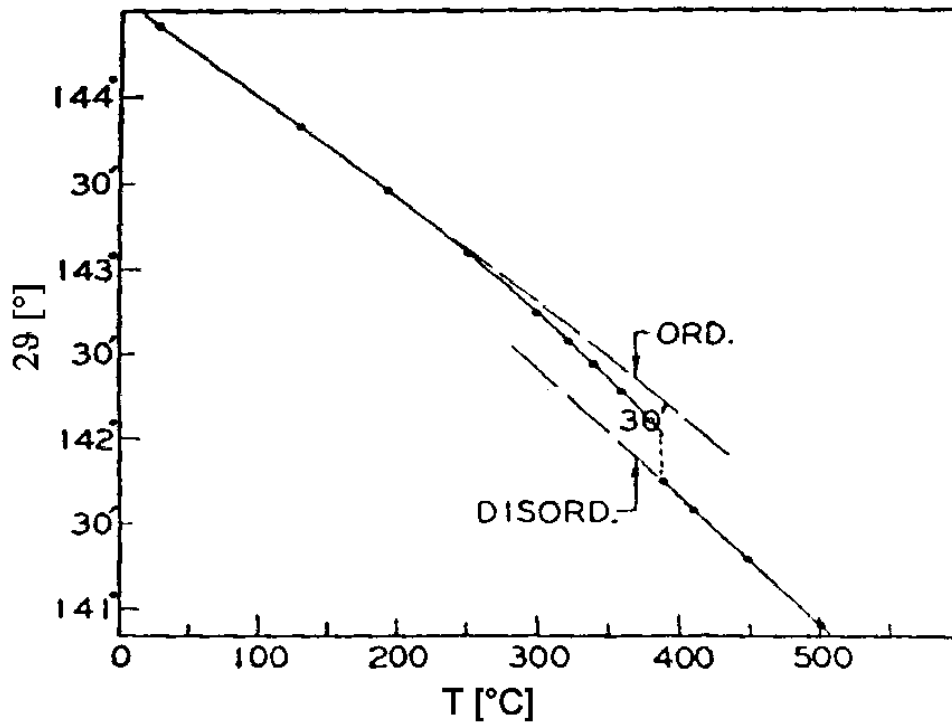


Abbildung 2.6: Änderung der Gitterkonstanten (hier in Einheiten des (400)-Braggwinkels) mit der Temperatur in der Nähe des Phasenübergangs (aus [7]).

Oberhalb der Phasenübergangstemperatur T_0 besteht nur kurzreichweitige Ordnung (SRO, short range order) auf der Skala der Volumenkorrelationslänge ξ_{bulk} [9, 11]. In einem Streuexperiment führt dies zu diffusen Beiträgen in der aufgenommenen Intensitätsverteilung. Die genaue Vermessung dieser Beiträge zum Streusignal erlaubt, die kurzreichweitige Ordnung zu charakterisieren und damit z. B. die Volumenkorrelationslänge zu bestimmen. Für Cu_3Au ergeben sich hierbei Werte von etwa ein bis zwei Gitterkonstanten bei Temperaturen von 20K-170K oberhalb T_0 [9, 12, 13, 14] (volle Symbole in Abb. 2.7). Reichert et al. [15] konnten zeigen, dass diese Größe mit der

Zerfallslänge eines Segregationsprofils an der $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Oberfläche identifiziert werden kann (siehe Abschnitt 2.4.1). Abb. 2.7 zeigt die Ergebnisse für diese Länge für verschiedene Temperaturen oberhalb der Phasenübergangstemperatur T_0 . Beim Phasenübergang wächst sie auf etwa $7,1\text{\AA}$ an.

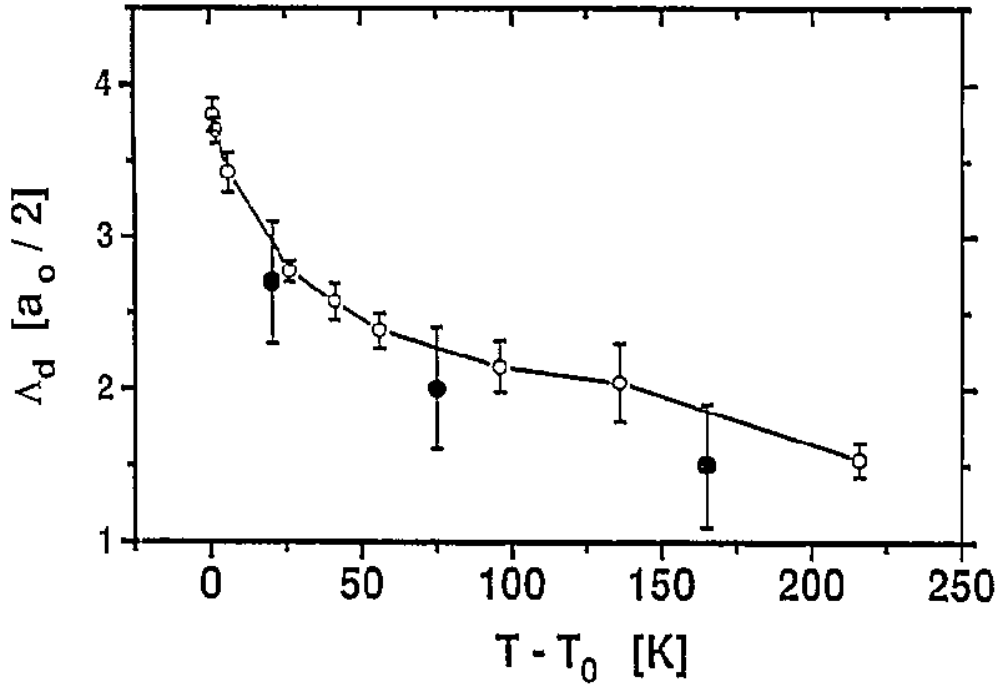


Abbildung 2.7: Zerfallslänge des Segregationsprofils an einer $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Oberfläche (offene Symbole) und die Volumenkorrelationslänge ξ_b von Cu_3Au (volle Symbole, nach [9]) in Einheiten des (001) -Netzebenenabstandes $a_0/2$ gegen die Temperatur (aus [15])

2.4 Einfluss der Oberfläche

Die Auswirkungen der Störung der Translationsinvarianz eines kristallinen Systems durch seine Oberfläche sind sehr zahlreich und oft eng miteinander verknüpft. Die reduzierte Anzahl von Nachbaratomen in der Oberfläche

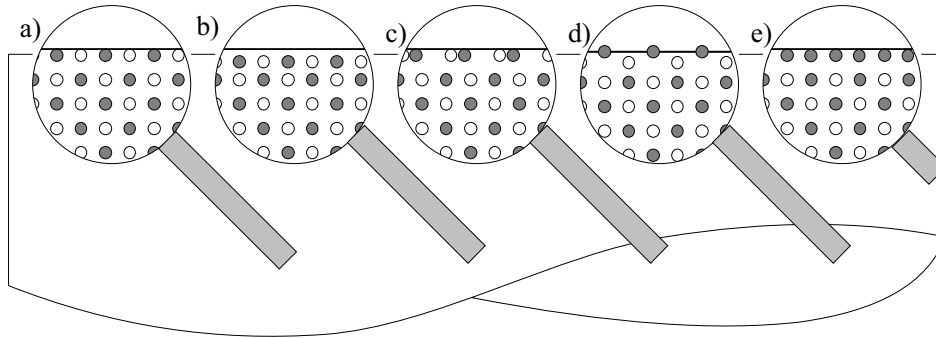


Abbildung 2.8: Die verschiedenen möglichen Einflüsse einer Oberfläche auf Struktur und Zusammensetzung: a) ungestörtes System, b) Relaxation, c) Rekonstruktion, d) Rippling und e) Segregation

kann die geordnete Phase unterhalb der Phasenübergangstemperatur destabilisieren, die Segregation einer Atomsorte an die Oberfläche kann jedoch wiederum Ordnung stabilisieren, wie z.B. in CuPd-Legierungen [16], zu Gitterverzerrungen wie Relaxation oder Buckling führen und damit wiederum das Ordnungsverhalten erheblich beeinflussen. Darüberhinaus kann auch das dynamische Ordnungsverhalten in starkem Maße verändert werden [17], was allerdings hier nicht eingehend diskutiert werden soll. Im Folgenden werden bisher erzielte Ergebnisse experimenteller wie theoretischer Untersuchungen zur (statischen) Ordnung nach Oberflächenorientierung und gegebenenfalls nach der betroffenen Ordnungsparameterkomponente geordnet vorgestellt.

2.4.1 Ordnungsverhalten an einer (001)-Oberfläche

Die weitaus meisten Experimente und Simulationen sind für $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Oberflächen durchgeführt worden. Hier weist der geordnete L_{1_2} -Zustand eine lagenweise Konzentrationsvariation auf, bei der sich reine Cu- und gemischte

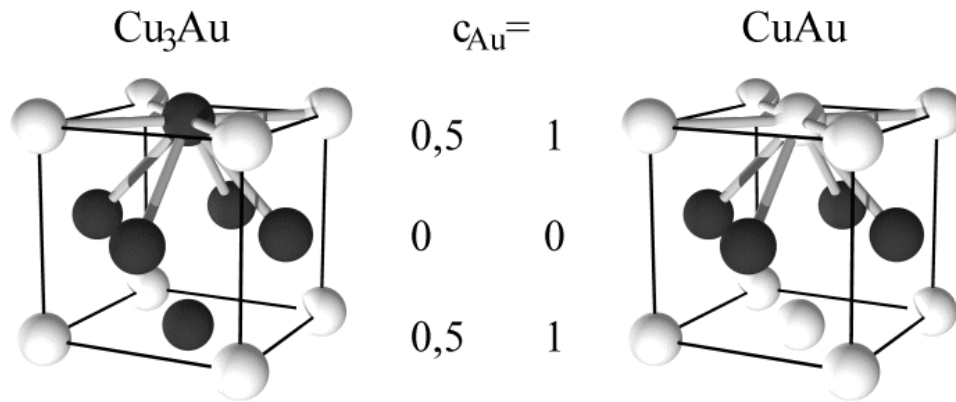


Abbildung 2.9: Nächste Nachbarn eines Atoms in der (001)-Oberfläche (dicke Verbindungen) für Cu_3Au mit $\Psi = (1, 1, 1)$ (links) und CuAu mit $\Psi = (0, 0, 1)$ (rechts). Die Einheitszelle ist mit dünnen Linien angedeutet (vgl. Abb. 2.2), in der Mitte die Au-Konzentration in der jeweiligen Lage. Die Abbildung zeigt die Au-reiche der beiden möglichen Terminierungen.

Cu-Au-Lagen abwechseln (siehe Abb. 2.9 links). Bei einer CuAu-L1_0 -Struktur mit $\Psi_\gamma = 1$ folgen in (001)-Richtung reine Cu- und reine Au-Ebenen aufeinander (siehe Abb. 2.9 rechts). In beiden Fällen fehlen den Oberflächenatomen vier der zwölf nächsten Nachbarn, jeweils vier befinden sich in der selben und der darauffolgenden Lage. Eine für das oberflächennahe Ordnungsverhalten wesentliche Eigenschaft der (001)-Fläche ist die Brechung der Symmetrie zwischen den im Volumen äquivalenten Ordnungsparameterkomponenten. Die lagenweise Konzentrationsoszillation, d. h. das Abwechseln Au-reicher und Au-ärmerer Lagen, entspricht einer der drei Komponenten Ψ_γ . Sie ist gegenüber den beiden anderen dadurch ausgezeichnet, dass die zugeordnete Schichtstruktur entlang der Oberflächennormalen liegt. Die beiden anderen Komponenten Ψ_α und Ψ_β entsprechen Schichtstrukturen entlang der Oberfläche. Die im folgenden zitierten Experimente und Simulationen zeigen

entsprechend abweichende Verhaltensweisen der einzelnen Ordnungsparameterkomponenten.

Ordnungsparameterkomponenten Ψ_α und Ψ_β

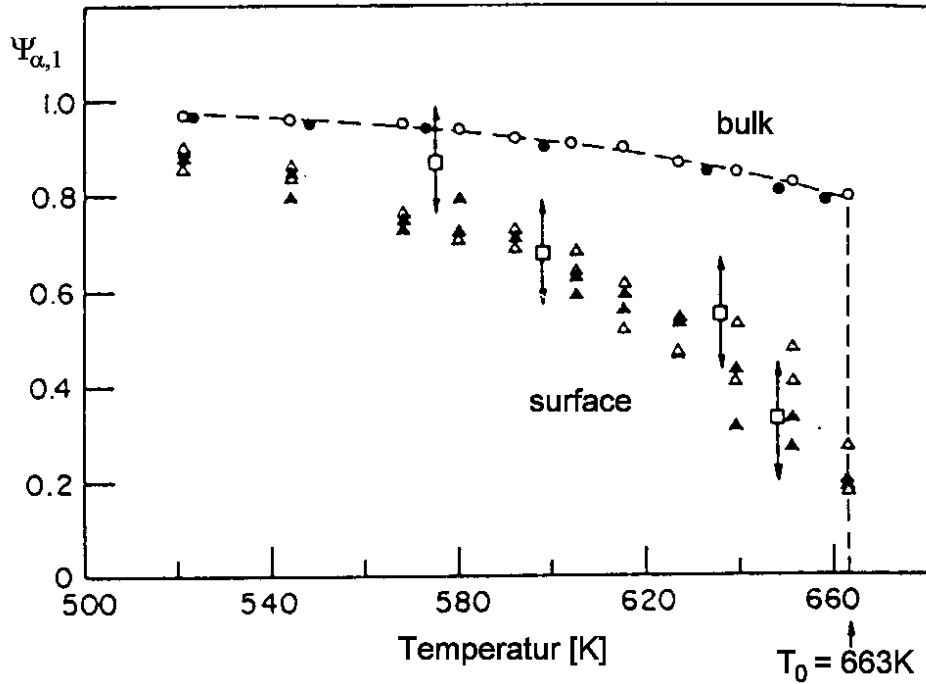


Abbildung 2.10: Oberflächenordnungsparameter $\Psi_{\alpha/\beta,1}$ von $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ nach MC-Simulationen (Dreiecke) und LEED-Experimenten (Quadrate mit Fehlerbalken) gegen die Temperatur im Vergleich zu MC- (offene Kreise [18]) und experimentellen (volle Kreise [19]) Volumendaten (aus [20]).

Eine erste Untersuchung des Verhaltens der oberflächennahen Ordnung stammt von Sundaram et al. [20, 21]. Hierbei wurden sowohl erste Monte Carlo- (MC-)Simulationen als auch Elektronenbeugungsexperimente durchgeführt. Wegen der geringen Energie der Elektronen (LEED, low energy electron diffraction) und ihrer starken Wechselwirkung mit dem Probenmaterial

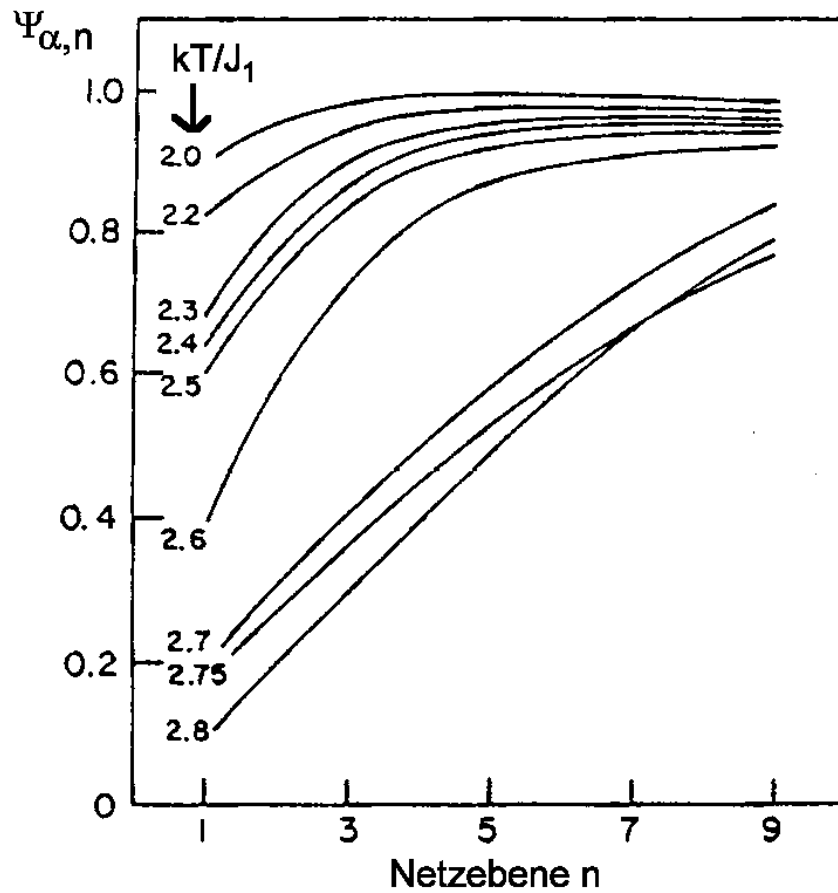


Abbildung 2.11: Ordnungsparameterprofile an einer $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Oberfläche für verschiedene Temperaturen in Einheiten der Kopplungskonstante J_1 bei gemischter CuAu-Terminierung (aus [20]).

wird dabei eine starke Oberflächensensitivität auf nur wenige Atomlagen erreicht. Die Intensität eines $(10L)$ -Überstruktursignals ist damit proportional zum Quadrat des Ordnungsparameters an der Oberfläche $\Psi_{\alpha,1} = \Psi_{\alpha}(z = 0)$ bzw. $\Psi_{\beta,1} = \Psi_{\beta}(z = 0)$ des untersuchten Systems. Die Bestimmung der

Abhängigkeit dieses Signals von der Temperatur hat gezeigt, dass der Ordnungsparameter in den oberflächennahen Atomlagen im Gegensatz zum Volumen kontinuierlich zerfällt. Abb. 2.10 zeigt die MC- und LEED-Ergebnisse im Vergleich zu Volumendaten aus MC-Simulationen von Fosdick [18] und Experimenten von Feder et al. [19]. Für die MC-Simulationen wurden beide möglichen Oberflächenterminierungen, CuAu und Cu (volle bzw. offene Symbole in Abb. 2.10), verwandt. In beiden Fällen zeigen sich vergleichbare Ergebnisse für die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters. Die wenigen experimentell ermittelten Datenpunkte in der Nähe der Phasenübergangstemperatur lassen keine genauere Quantifizierung dieses Verhaltens zu. Die Ergebnisse der MC-Simulationen legen jedoch nahe, dass das kontinuierliche Verhalten auch nachfolgende Atomlagen betrifft (siehe Abb. 2.11).

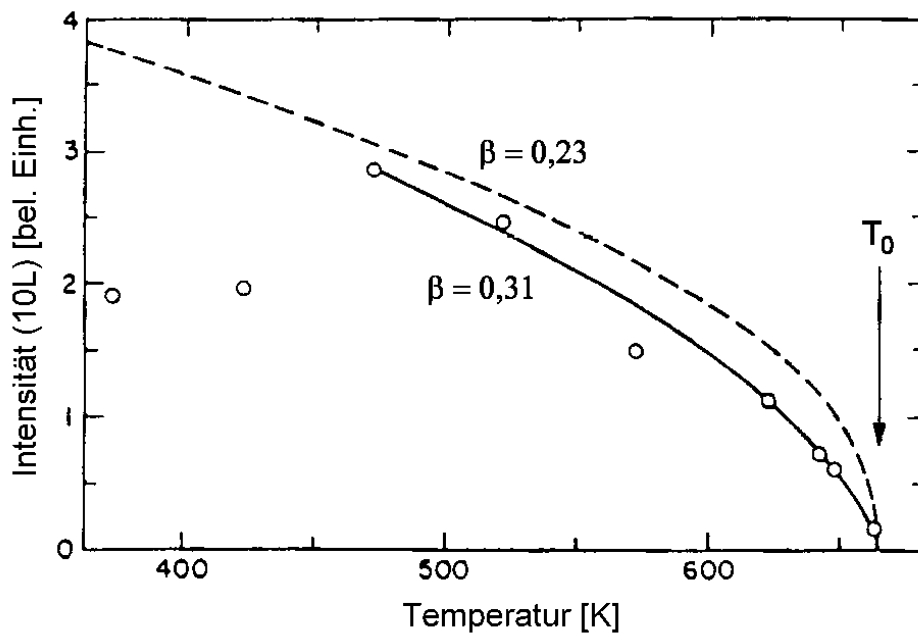


Abbildung 2.12: Intensität eines Überstruktursignals einer $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Oberfläche gegen die Temperatur (Kreise) mit einer Anpassung nach einem Potenzgesetz $I \propto \Psi_{\alpha,1}^2 \propto t^{\beta_1}$ mit $\beta_1 = 0,31$ (aus [22]).

Erste quantitative Ergebnisse zum Verhalten dieser Ordnungsparameterkomponenten wurden von McRae et al. veröffentlicht [22]. Auch hierbei zeigten die LEED-Intensitäten der Überstruktureflexe und damit der Ordnungsparameter ein kontinuierliches Verhalten, das mit einem Potenzgesetz $\Psi_{\alpha,1} \propto t^{\beta_1}$ mit dem Exponenten $\beta_1 = 0,31$ beschrieben werden kann. Abb. 2.12 zeigt die Datenpunkte mit einer entsprechenden Anpassung.

Neben diesem Streubeitrag der langreichweitigen Ordnung (LRO, long range order) konnte ein diffuser, lorentzförmiger Anteil des Streusignals separiert werden. Dessen Intensität nimmt mit Annäherung an die Phasenübergangstemperatur ab (siehe Abb. 2.13 a)) und die Breite im Impulsraum wird geringer. D. h. die dieser Breite entsprechende Längenskala im Realraum divergiert. Sie kann mit einem Potenzgesetz $t^{-\nu_{||}}$ mit $\nu_{||} = 0,5$ unterhalb T_0 $\nu_{||} = 1,1$ oberhalb T_0 angepasst werden. Offensichtlich ist dieser diffuse Streubeitrag nicht mit der Volumenkorrelationslänge ξ_{bulk} verknüpft, die bei dem vorliegenden Phasenübergang 1. Ordnung endlich bleiben sollte (siehe Kapitel 2.3). (Dieser Aspekt soll am Ende des folgenden Kapitels eingehender diskutiert werden. Er wird jedoch der Vollständigkeit halber erwähnt, um die Analyse der Daten transparenter zu machen.)

Alvarado et al. [23] konnten zeigen, dass sich bei Elektronenbeugung mit spinpolarisierten Elektronen (SP-LEED, spin polarized low energy electron diffraction) auch das Signal des spekulären $(00L)$ -Reflexes eignet, um Informationen über die Ordnungsparameterkomponenten parallel zur Oberfläche zu erhalten. Der Asymmetriefaktor A_{SO} (Abb. 2.14), der die Differenz der Intensitäten bei verschiedenen Spinpolarisationen darstellt ($A_{SO} = (I_{\uparrow\uparrow} - I_{\uparrow\downarrow}) / (I_{\uparrow\uparrow} + I_{\uparrow\downarrow})$), zeigte die selbe Temperaturabhängigkeit wie der zum Vergleich vermessene $(10L)$ -Überstruktureflex (Abb. 2.15). Er bietet jedoch den Vorteil, dass er auf Grund seiner Konstruktion eine bessere Trennung des Streusignals vom Untergrund sowie eine einfache Eliminierung thermischer Einflüsse auf das Streusignal erlaubt. Beide Streusignale weisen eine kontinu-

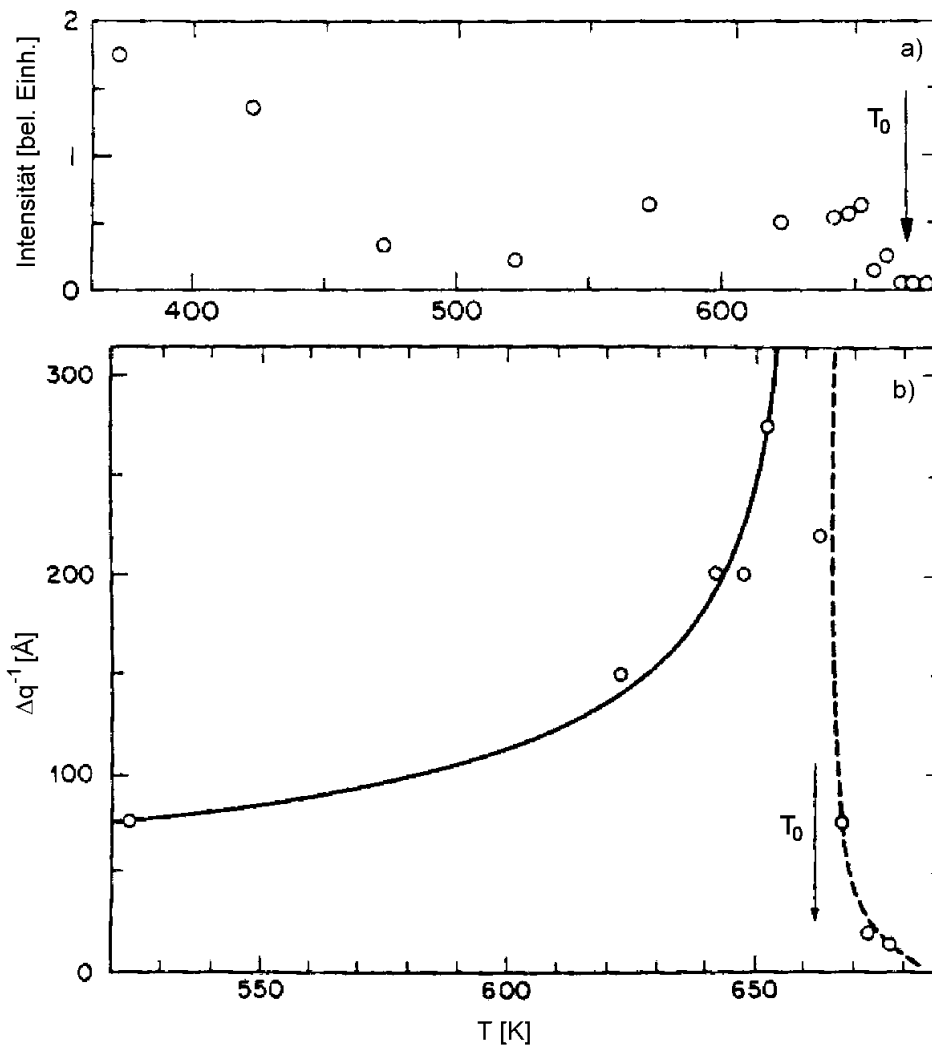


Abbildung 2.13: Intensität (a) und Breite (b) des diffusen Streuanteils einer $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Oberfläche. Die Breite kann mit einem Potenzverhalten $\propto t^{\beta_1}$ (durchgezogene Kurven in b)) angepasst werden (aus [22]).

ierliche Abnahme der Ordnung an der Oberfläche mit einem (über mehrere Experimente gemittelten) Exponenten von $\beta_1 = 0,77$ nach.

Dies stellt eine erhebliche Abweichung von den Ergebnissen dar, die in

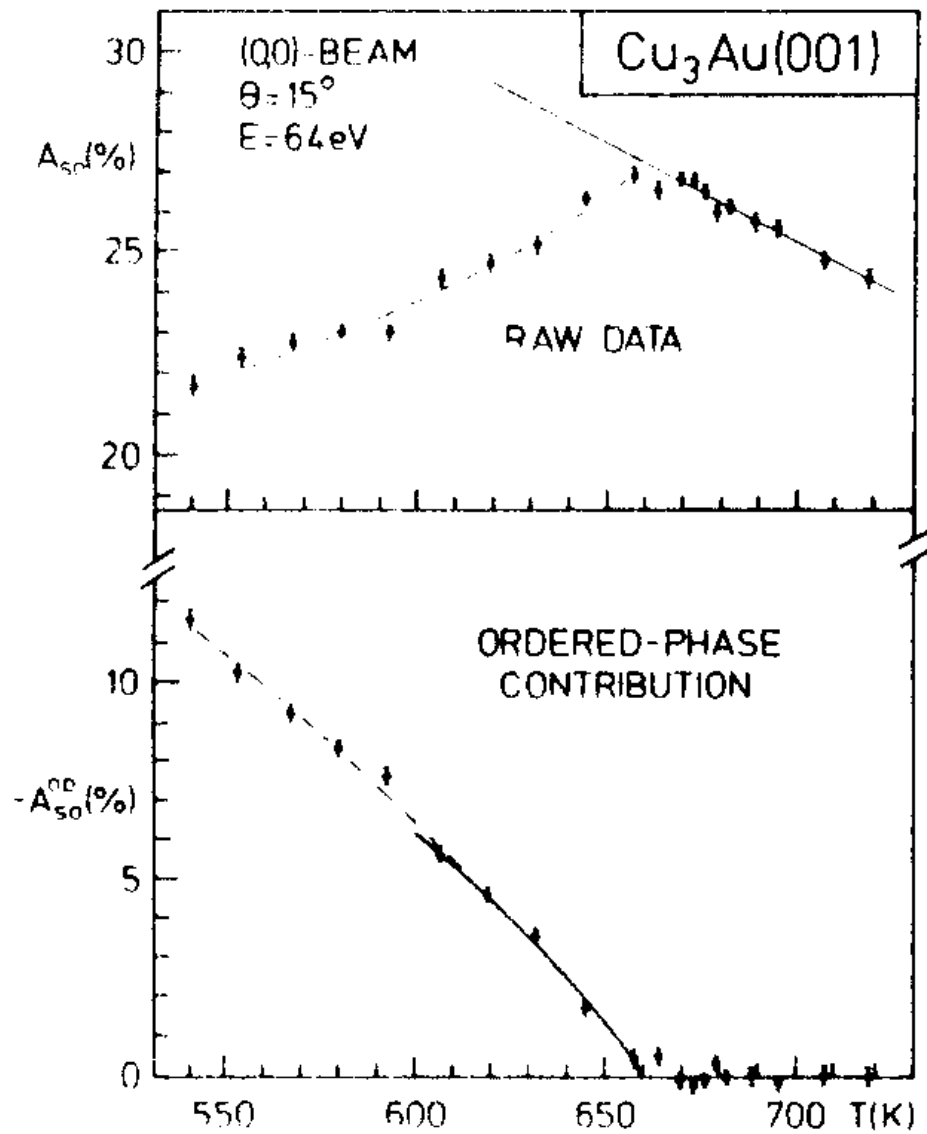


Abbildung 2.14: Asymmetriefaktor A_{SO} (Symbole) vor (oben) und nach (unten) Abzug des Untergrunds (durchgezogene Linie im oberen Bild). Die durchgezogene Linie unten zeigt eine Anpassung gemäß $t^{0,73}$ (aus [23]).

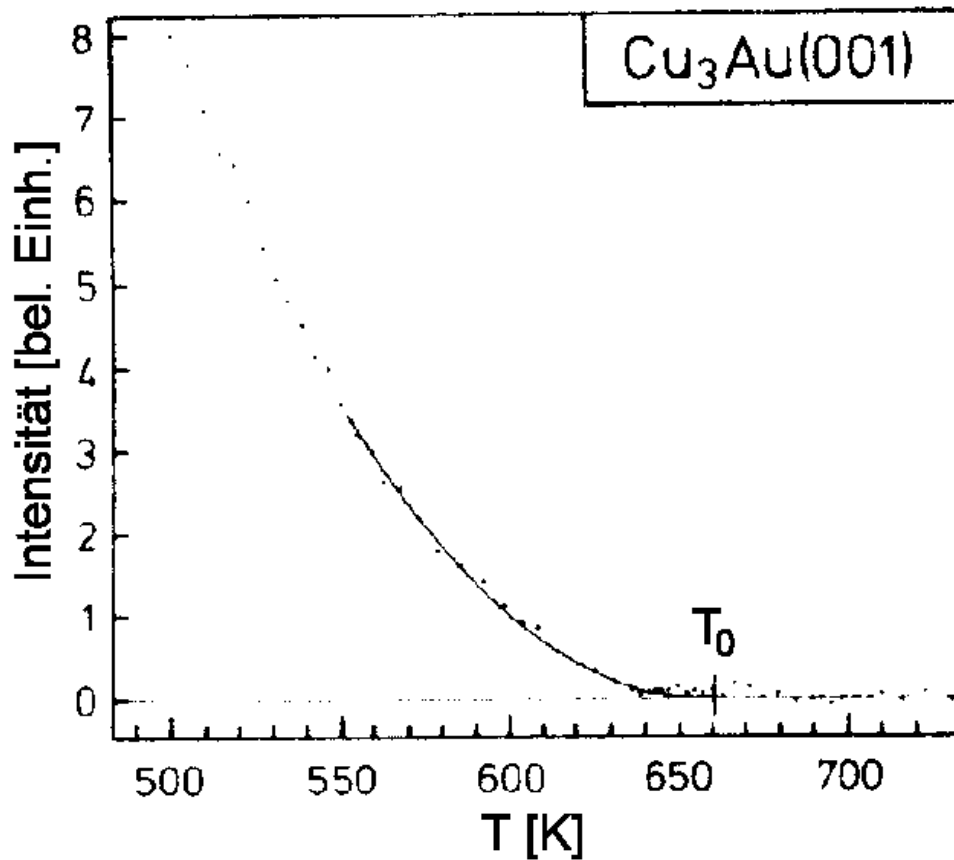


Abbildung 2.15: Intensität eines Überstrukturreflexes (Punkte) mit einer Anpassung (durchgezogene Linie) gemäß $t^{0,67}$ (aus [23]).

dem Experiment von McRae und Malic [22] gefunden wurden. Eine mögliche Ursache hierfür mag sein, dass bei den SP-LEED-Experimenten eine höhere Dichte von Messwerten in der Nähe der Phasenübergangstemperatur erzielt wurde, wie die Autoren vorschlagen. Ein diffuser Anteil am Streusignal konnte hier jedoch nicht aufgelöst werden. Bei der Auflösung des Streuexperiments im Impulsübertrag, die sich aus der angegebenen Mindestgröße der geordneten Domänen von etwa 80\AA schließen lässt, ist allerdings fraglich, ob diese von der LRO-Streuung zu unterscheiden gewesen wären. McRae und Malic

hatten für die der diffusen Streuung zu Grunde liegende Korrelationslänge Werte von $\geq 500\text{\AA}$ angegeben.

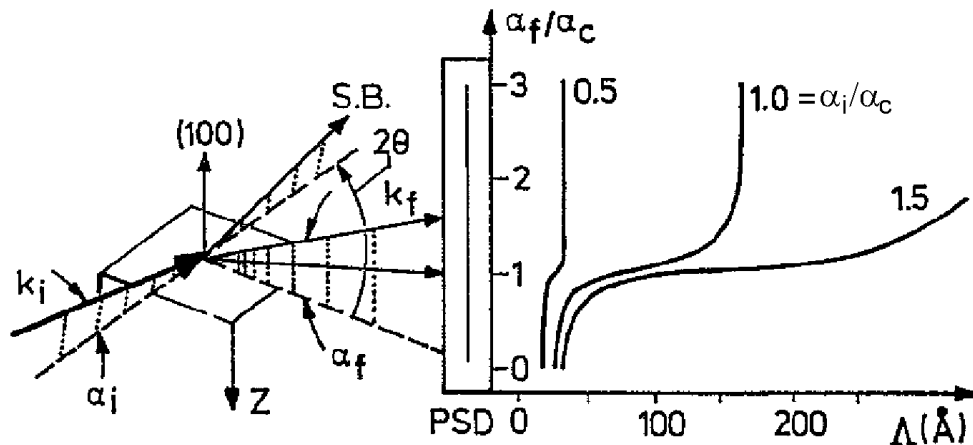


Abbildung 2.16: Schema der Streuung unter streifendem Einfall und Abhängigkeit der Streutiefe Λ von Ein- und Ausfallswinkel α_i bzw. α_f (aus [24]).

Um den Widerspruch der Ergebnisse der verschiedenen Elektronenstreuungsexperimente aufzulösen und Informationen über das Ordnungsverhalten auch aus tieferen Regionen unterhalb der Oberfläche zu erhalten, wurden Röntgenstreuungsexperimente in der Geometrie des streifenden Einfalls durchgeführt. Bei dieser Methode wird die Eindringtiefe des Röntgenstrahls in die Probe unter Ausnutzung der optischen Eigenschaften (siehe Kapitel 4.2) des zu untersuchenden Mediums durch die Wahl geringer Ein- und Ausfallswinkel eingestellt. Abb. 2.16 zeigt eine schematische Darstellung dieser Methode. Der einfallende Röntgenstrahl \mathbf{k}_i trifft unter einem streifenden Winkel α_i (typischerweise mrad) auf die Probe, wird z. T. reflektiert (S.B. (specular beam) in Abb. 2.16) und kann an Netzebenen, deren Normalen parallel zur Oberfläche liegen, unter einem Winkel 2θ gestreut werden. Das gemessene Streusignal stammt aus einem oberflächennahen Bereich, in den die Röntgenwelle evaneszent, d. h. exponentiell gedämpft, eindringt. Jedem Ausfalls-

winkel bzgl. der Oberfläche α_f kann für festen Einfallswinkel α_i eine typische Streutiefe Λ zugeordnet werden. Dies ist die Länge, bis zu der die Amplitude der Röntgenwelle auf $1/e$ abgefallen ist. Auf diese Weise kann mittels eines ortsempfindlichen Detektors (PSD, position sensitive detector in Abb. 2.16) ein ganzes Streutiefenprofil aufgenommen werden. Der rechte Teil von Abb. 2.16 zeigt die entsprechende Verteilung für Einfallswinkel $\alpha_i/\alpha_c = 0, 5, 1, 0$ und $1, 5$, die von einigen wenigen 10\AA bei Ein- und Ausfallswinkeln unterhalb des kritischen Winkels α_c bis zu mehreren 1000\AA reicht.

Dosch et al. [25, 24] konnten hiermit zeigen, dass das Verhalten der Ordnungsparameterkomponenten Ψ_α bzw. Ψ_β im oberflächennahen Bereich, d. h. bei einer geringen Streutiefe (hier 30\AA), kontinuierlich ist, wohingegen bereits bei einer Streutiefe von 300\AA ein stark diskontinuierliches Verhalten offenbar wird (Abb. 2.17).

Die Abnahme der Intensität I_Λ des Überstruktursignals kann für alle verwandten Streutiefen Λ durch ein Potenzgesetz $I_\Lambda(t) \propto |t|^{2\beta_\Lambda}$ bezüglich der reduzierten Temperatur t beschrieben werden (siehe Abb. 2.18), das ab einer Onset-Temperatur t_{as} einsetzt. Der Exponent β_Λ wächst dabei linear mit der reziproken Streutiefe Λ^{-1} (Abb. 2.19).

Diese "Tiefenabhängigkeit" verdeutlicht Abb. 2.20. Das Streusignal, das bei einer bestimmten Streutiefe detektiert wird, ergibt sich aus dem Überlapp der evaneszenten Welle mit dem tiefenabhängigen Profil des Ordnungsparameters. Wird die in Abb. 2.20 skizzierte Form des Profils durch eine Stufenfunktion $\Theta(z)$ idealisiert, deren Stufe sich logarithmisch mit der reziproken reduzierten Temperatur von der Oberfläche entfernt,

$$\Psi_\alpha(z, t) = \Theta(z - \xi_{\text{bulk}} \cdot \ln|1/t|), \quad (2.5)$$

so zeigt die zu erwartende Intensität eines Überstruktureflexes gerade eine solche Abhängigkeit des Exponenten von der Streutiefe

$$I_\Lambda(t) \propto \left| \int_0^\infty e^{-z/\Lambda} \cdot \Theta(z - \xi_{\text{bulk}} \cdot \ln|1/t|) \right|^2 = |t|^{2\xi_{\text{bulk}}/\Lambda}. \quad (2.6)$$

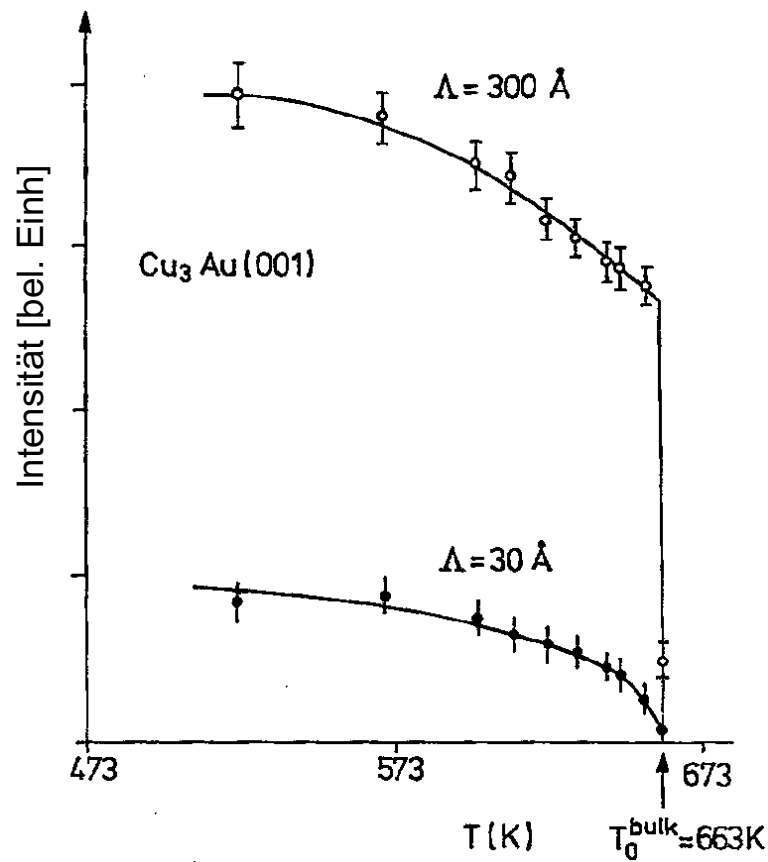


Abbildung 2.17: Temperaturabhängigkeit der Überstruktursignale für zwei verschiedene Streutiefen Λ (aus [24]).

Für sehr geringe Streutiefen ergeben sich dann Exponenten, die mit denen aus den zuvor beschriebenen SPLEED-Experimenten von Alvarado et al. [23] vergleichbar sind (siehe Abb. 2.19).

Aus Abb. 2.20 geht jedoch auch hervor, dass die Ergebnisse dieses Experiments nicht sensitiv auf die genaue Form des Ordnungsparameterprofils sind, da sich das Streusignal als dessen Laplace-Transformierte ergibt. Eine Rekonstruktion des Profils ist daher nicht möglich. Es zeigt sich al-

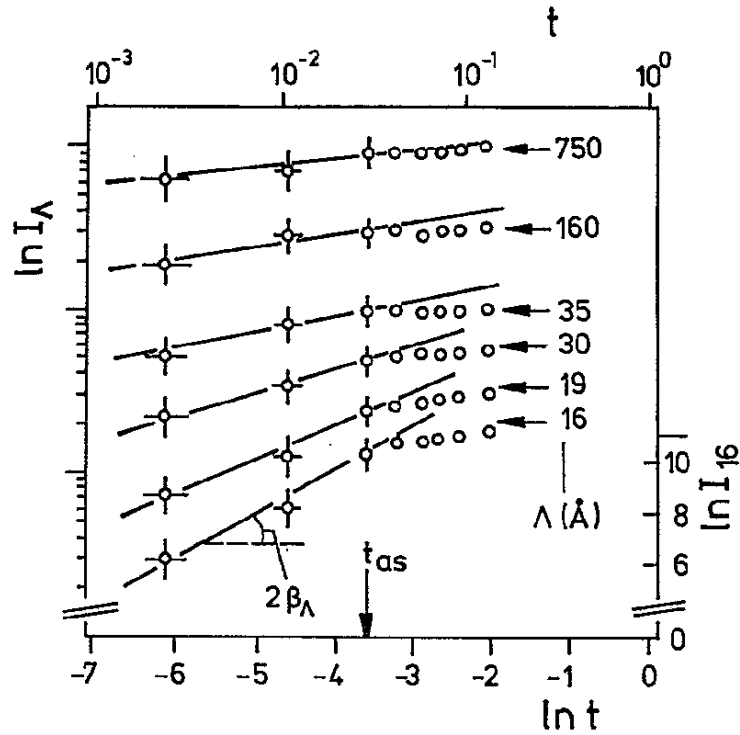


Abbildung 2.18: Doppellogarithmische Auftragung der Intensität für verschiedene Eindringtiefen Λ gegen die reduzierte Temperatur t (aus [24]).

lerdings erstmals eine Evidenz für ein logarithmisches Anwachsen der Dicke der Hochtemperaturphase an der Oberfläche unterhalb des Phasenübergangs. (Die Zusammenhänge dieses Verhaltens mit der kritischen Benetzung und die Vorhersagen der Theorie hierzu werden in Kapitel 3.2 diskutiert). Aus den Ergebnissen zur Streutiefenabhängigkeit des Exponenten β_Λ lässt sich nach (2.6) auch die Amplitude des logarithmischen Wachstumsgesetzes in (2.5) ableiten, die sich zu $13,1\text{Å}$ ergibt, und damit nahe bei bekannten Werten für die Volumenkorrelationslänge ξ_{bulk} ($7,1\text{Å}$ bei $T = T_0$ nach [15]) für Cu_3Au liegt.

Auch in diesem Experiment konnte ein diffuser Streubeitrag detektiert

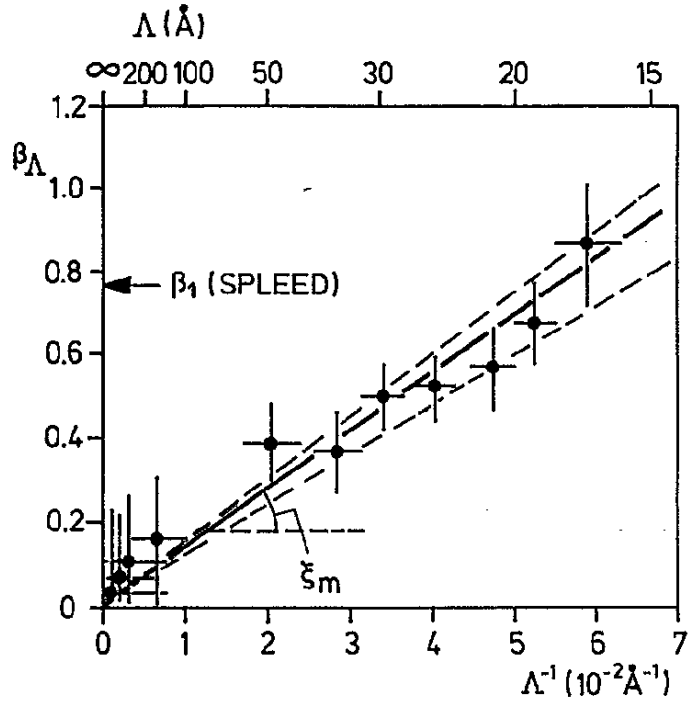


Abbildung 2.19: Der Exponent β_{Λ} gegen die reziproke Streutiefe Λ^{-1} (aus [24]).

werden, der in Abb. 2.21 zusammen mit dem LRO-Beitrag gezeigt ist. Aus der Halbwertsbreite im Winkelraum von über 1° und dem Impulsübertrag am (100)-Reflex ($|q_{(100)}| = 1,68 \text{Å}^{-1}$) kann die zugehörige Längenskala auf $\geq 180 \text{Å}$ im Realraum abgeschätzt werden. Auch hier kann dieser Streubeitrag nicht der Volumenkorrelationslänge ξ_{bulk} zugeordnet werden.

Untersuchungen der Ordnung in der Oberfläche mittels He-Streuung stammen von Mannori et al. [26]. Auch hier führt die starke Wechselwirkung zwischen dem untersuchten Material und den He-Atomen und deren geringer Energie (typ. meV) zu einer extremen Oberflächensensitivität auf lediglich eine Atomlage. In diesem Experiment wurde die Streuintensität eines funda-

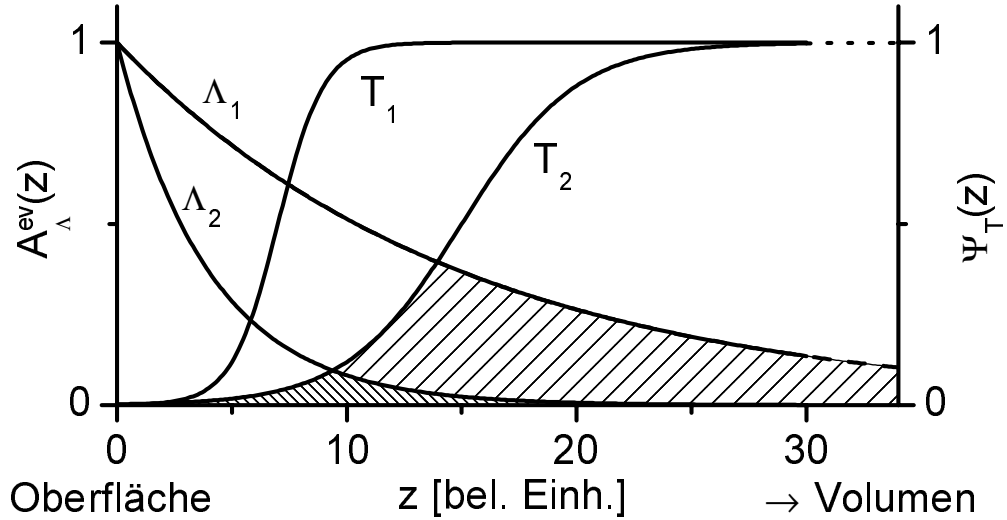


Abbildung 2.20: Überlapp der Amplitude der evaneszenten Welle $A_{\Lambda}^{ev}(z)$ (von der Oberfläche abfallende Exponentialkurve für zwei Streutiefen Λ_1 und Λ_2) und des Ordnungsparameterprofils $\Psi_T(z)$ (zum Volumen ansteigende tanh-Funktionen für zwei Temperaturen T_1 und T_2).

mentalen und eines Überstrukturreflexes einer $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Oberfläche vermessen. Die Temperaturabhängigkeit des Fundamentalsignals wurde genutzt, um die thermischen Debye-Waller-Faktoren zu bestimmen, die die Abnahme der Streuintensität mit wachsendem Impulsübertrag beschreiben (siehe Kapitel 4.1.2). Sind diese bekannt, können die Überstrukturdaten hierum korrigiert werden. Nach dieser Korrektur zeigt die Überstrukturintensität zwischen 400K und 600K eine Abnahme gemäß $t^{-2\beta_1}$ mit $\beta_1 = 0,45$ (siehe Abb. 2.22 (a)). Bei weiterer Steigerung der Temperatur von 600K bis über den Phasenübergang bei $T_0=663\text{K}$ konnte ein zusätzlicher Streubeitrag detektiert werden, der in seiner Breite von den auflösungsbedingten $0,055\text{\AA}^{-1}$ des Überstruktursignals abweicht. Nahe am Phasenübergang waren die beiden

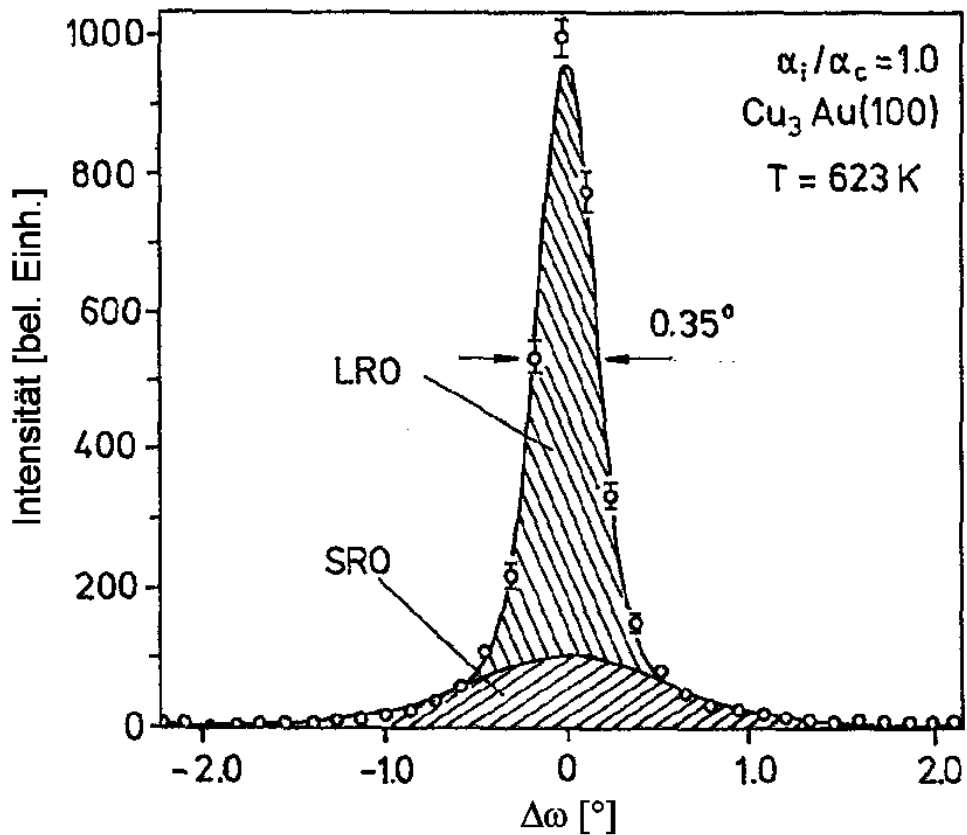


Abbildung 2.21: Angulare Intensitätsverteilung eines $\text{Cu}_3\text{Au}(100)$ -Reflex' in GID-Geometrie mit 2 Komponenten (aus [24]).

Signale auf Grund der abnehmenden Breite der zweiten, diffusen Komponente nicht mehr zu trennen. Diese geht nahe T_0 ebenfalls auf $\leq 0,055\text{\AA}^{-1}$ zurück, was einer Ausdehnung von mehr als 100\AA im Realraum entspricht. Außerhalb dieses engen Temperaturbereichs um T_0 ist die Breite der zweiten Komponente durch ein Potenzgesetz t^ν mit $\nu = 0,58$ beschreibbar (siehe Abb. 2.22 a).

Das Ordnungsverhalten von $\text{CuAu}(001)$ wurde mittels MC-Simulationen

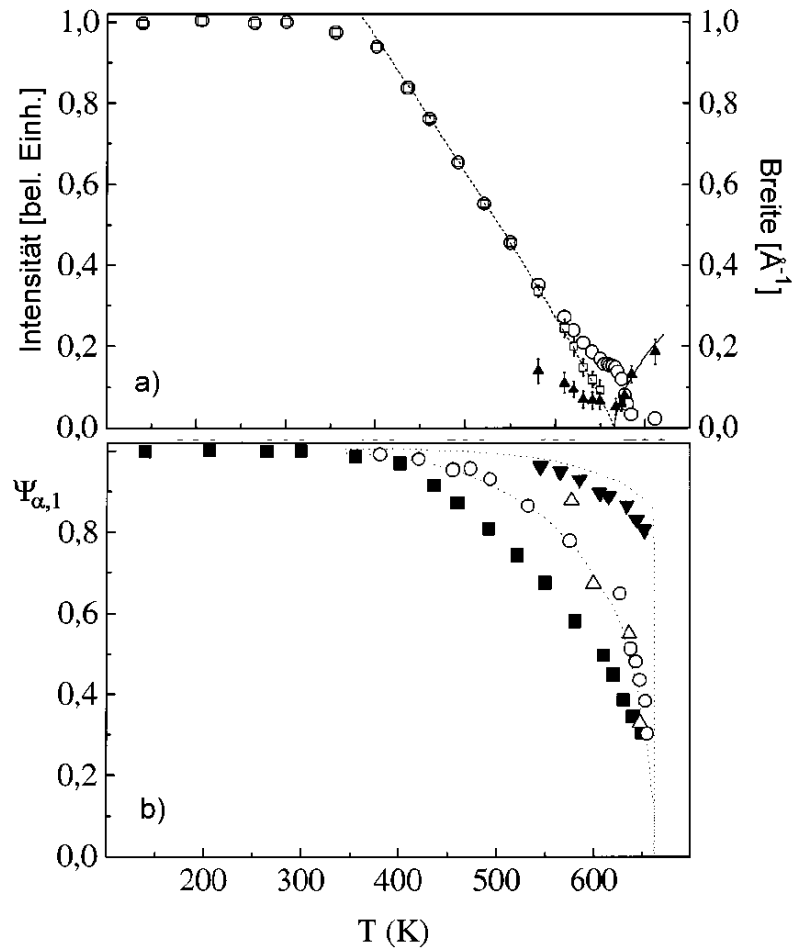


Abbildung 2.22: a) Überstruktursignal in einem He-Streuexperiment nach der Datenaufarbeitung (offene Kreise) und Anpassung nach $\Psi_{\alpha,1}^2 \propto t^{2 \cdot 0,45}$ (unterbrochene Linie), Breite des diffusen Streuteils (volle Symbole) mit Anpassung an $t^{-0,58}$ (durchgezogene Linie) und des LRO-Streubeitrages (offene Quadrate). b) Ordnungsparameter gegen die Temperatur (geschlossene Quadrate) im Vergleich zu anderen Oberflächen- und Volumenexperimenten (offene Dreiecke [20], offene Kreise [22], volle Dreiecke [19]) (aus [26]).

untersucht. Die detaillierteste Studie stammt von Schweika et al. [27]. Hier wurde ein CuAu-Kristall mit $D=40$ bis $D=200$ (001)-Netzebenen modelliert, der parallel zur Oberfläche aus $L \times L$ Gitterplätzen ($32 \leq L \leq 128$) mit periodischen Randbedingungen bestand. Der für die Simulation verwandte Ising-Hamiltonian

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j, \quad S_i = \pm 1 \quad (2.7)$$

berücksichtigt lediglich Wechselwirkungen zwischen Nächsten-Nachbar-Paaren i, j mit der (antiferromagnetischen) Kopplungskonstanten $J < 0$. Die Symmetriebrechung zwischen den möglichen geordneten Zuständen $\Psi = (1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1)$ wurde durch die Präparation des Startzustands vorgegeben.

Betrachtet man nun die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters $\Psi_{\alpha,1}$ in der Toplage des Systems ($n = 1$, siehe Abb. 2.23 a)), so zeigt sich bei der Volumenphasenübergangstemperatur $T_{c,b}$ keine qualitative Änderung, lediglich die Steigung nimmt in geringem Maße ab. Mit steigender Temperatur verringert sich $\Psi_{\alpha,1}$ kontinuierlich und das weitere Verhalten hängt stark von der Systemgröße ab. Aus der Extrapolation der Gittergröße auf ein (parallel zur Oberfläche) unendlich ausgedehntes System lässt sich eine Phasenübergangstemperatur für die Oberfläche $T_{c,s}$ abschätzen. Auch hier ist nicht nur die erste Lage des Systems betroffen. Vielmehr reicht die durch die Oberfläche induzierte Ordnung mehrere Atomlagen weit in das System hinein. Abb. 2.23 b) zeigt tiefenaufgelöste Profile des Ordnungsparameters für verschiedene Temperaturen oberhalb des Phasenübergangs. Es zeigt sich ein Übergangsbereich zwischen nahezu geordneter Oberfläche und bereits entordnetem Volumen. Dieser bildet eine Grenzfläche, die die beiden beteiligten Phasen voneinander trennt, und deren Breite σ_{od} genau wie Dicke D_{dis} des geordneten Bereichs stark mit der Temperatur variiert. Abb. 2.24 zeigt die Auftragung dieser beiden Größen gegen die reduzierte Temperatur t .

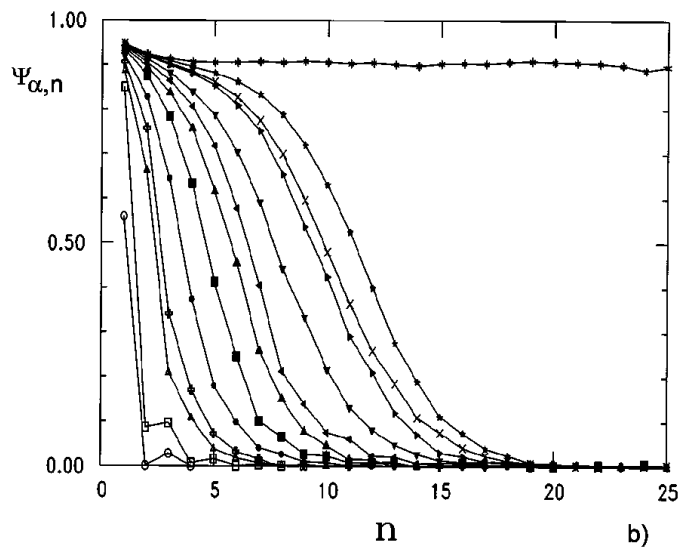
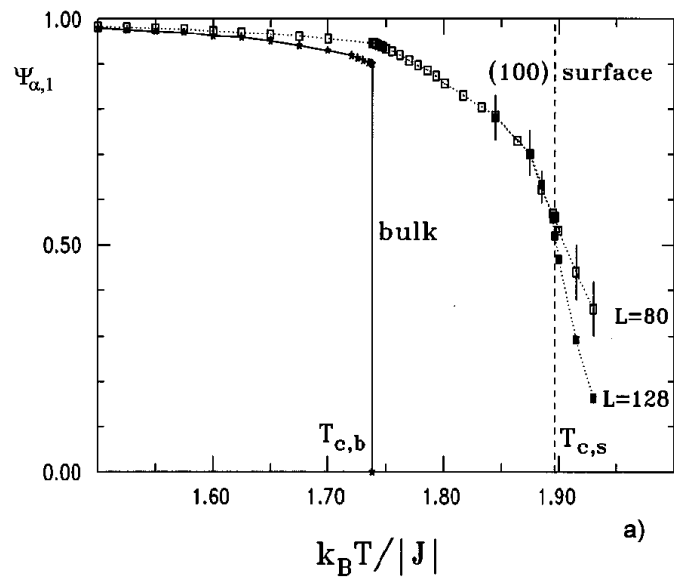


Abbildung 2.23: a) Temperaturabhängigkeit von $\Psi_{\alpha,1}$ (Quadrate) und $\Psi_{\alpha,bulk}$ (durchgezogene Linie). b) Ordnungsparameterprofile $\Psi_{\alpha}(n)$ für verschiedene Temperaturen in Einheiten der Kopplungskonstante J (aus [27]).

Die Ergebnisse zeigen asymptotisch ein logarithmisches Wachstum von D_{dis} und σ_{od}^2 bezüglich t .

Die Ergebnisse dieser Simulationen für die (001)-Oberfläche stehen im Widerspruch zu kürzlich durchgeführten Experimenten von Reichert et al. [28]. Hier hatte sich eine Stabilisierung der Ordnungsparameterkomponente Ψ_γ , d.h. eines Segregationsprofils senkrecht zur Oberfläche bis weit über die Phasenübergangstemperatur hinaus gezeigt. Offensichtlich wird durch die Segregation von Au an die Oberfläche diese Ordnungsparameterkomponente bevorzugt und unterdrückt die Ausbildung einer anderen. Das Auftreten der Segregation kann in dem besprochenen MC-Modell jedoch nicht nachvollzogen werden, da lediglich ein Wechselwirkungsparameter J verwandt und die für das Ordnungsverhalten ebenfalls relevante Wechselwirkung übernächster Nachbarn vernachlässigt wurde. Energetisch besteht in diesem Modell zwischen den möglichen Terminierungen des Systems, Cu, Au oder CuAu, also kein Unterschied. Desweiteren wird eine isotrope Kopplungskonstante angenommen, in der beispielsweise Auswirkungen der in geordnetem CuAu vorhandenen tetragonalen Verzerrung nicht berücksichtigt werden.

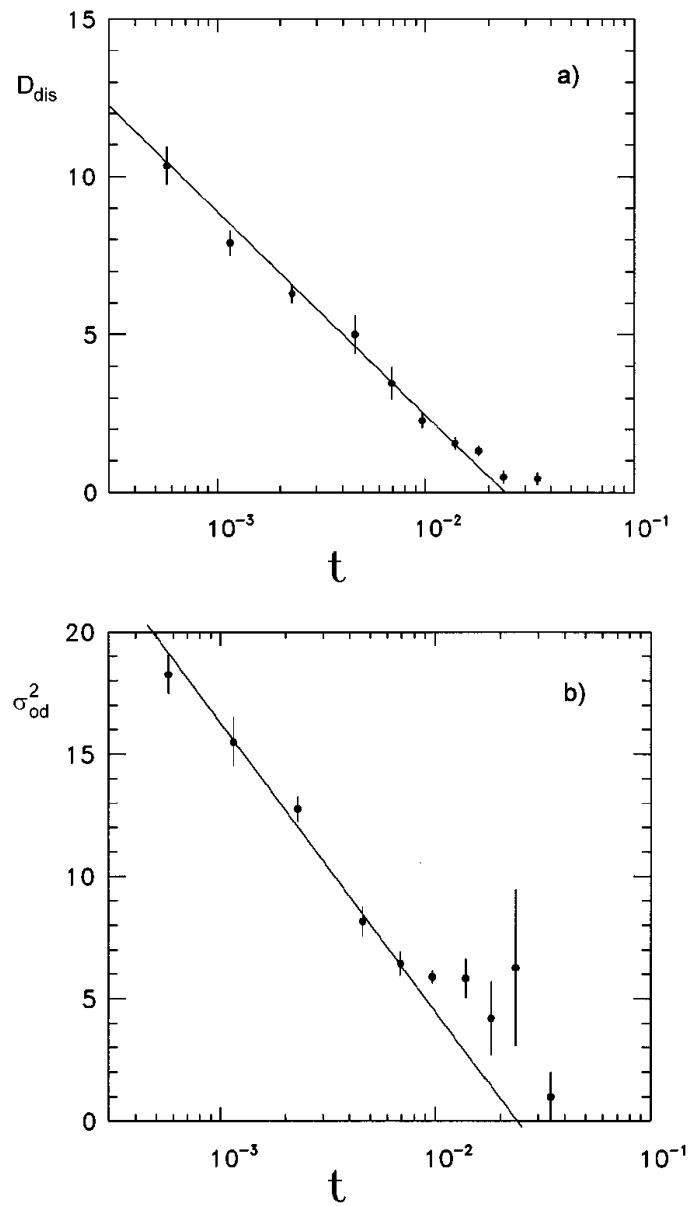


Abbildung 2.24: a) Dicke der entordneten Schicht D_{dis} und das Quadrat der Grenzflächenbreite σ_{od}^2 gegen die reduzierte Temperatur t (nach [27]).

Ordnungsparameterkomponente Ψ_γ

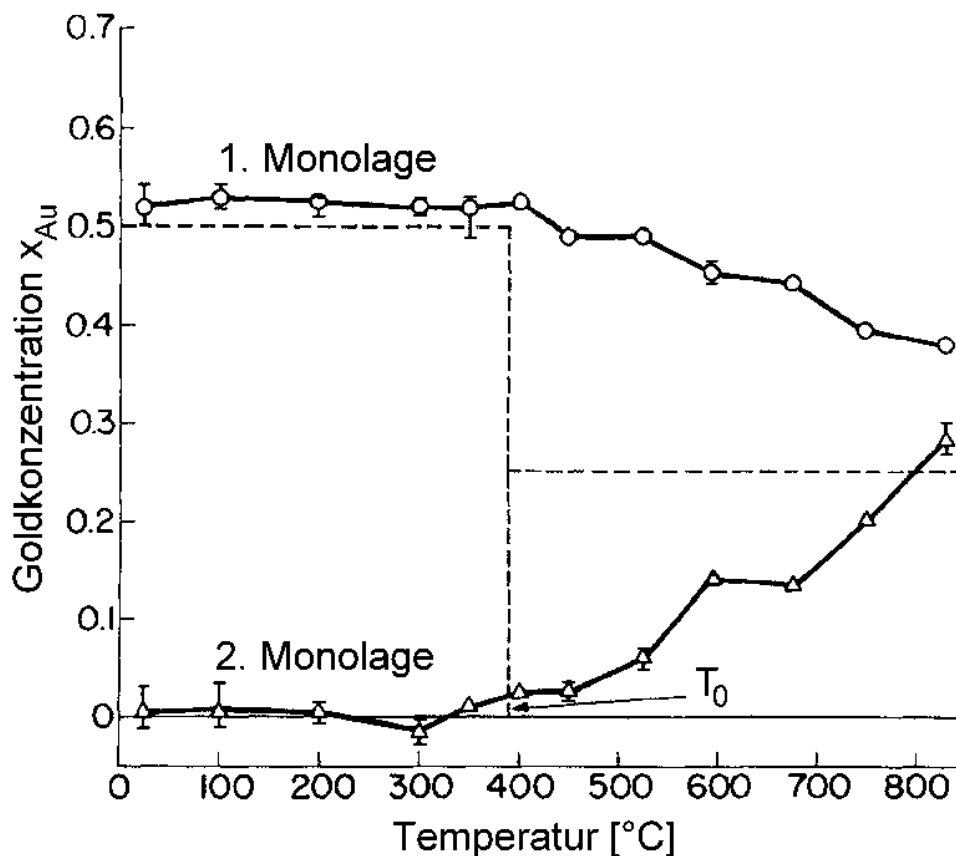


Abbildung 2.25: Au-Konzentration in den ersten zwei $Cu_3Au(001)$ -Monolagen gegen die Temperatur. Die unterbrochene Linie zeigt das hypothetische Volumenverhalten (aus [29]).

Erste Hinweise, dass auch die Ordnungsparameterkomponente senkrecht zur Oberfläche Ψ_γ ein vom Volumen abweichendes Verhalten aufweist, lieferten Untersuchungen von Buck et al. [29]. Dabei wurde mittels der Streuung niederenergetischer Ionen (LEIS, Low Energy Ion Scattering) die Zusammensetzung der ersten beiden Atomlagen bestimmt. Abb. 2.25 zeigt die Tempera-

turabhängigkeit der Au-Konzentration in der ersten und zweiten Monolage. Die (001)-Oberfläche wird von einer gemischten Cu-Au-Lage terminiert, der eine nahezu reine Cu-Lage folgt. Dieser Zustand bleibt bei der Phasenübergangstemperatur T_0 nahezu unverändert bestehen. Ein ähnliches Ergebnis zeigten LEED-Experimente von Jamison et al. [30]. Die hier vermessenen Fundamentalreflexe deuten ebenfalls auf keinerlei Änderung der Zusammensetzung in den ersten Atomlagen beim Phasenübergang hin.

Reichert et al. [31, 15] konnten das Segregationsverhalten der $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Oberfläche erstmals tiefenaufgelöst untersuchen. Hierzu wurde eine spezielle Röntgendiffraktions-Technik eingesetzt, sog. asymptotische Braggstreuung (CTRD, Crystal Truncation Rod Diffraction). Dabei wird das Streusignal zwischen zwei Braggreflexen parallel zur Oberflächennormalen vermessen (siehe Abb. 2.26 links). Auf Grund der Terminierung des Kristalls an der Oberfläche kann hier Intensität detektiert werden, deren Verlauf in starkem Maße von der realen Struktur der Oberfläche geprägt wird (siehe Kapitel 4). Der rechte Teil von Abb. 2.26 zeigt die Intensitätsverteilung entlang des $(20L)$ -Braggstabes. Um die Position des (201) -Überstrukturefflexes der geordneten Phase konnte oberhalb der Phasenübergangstemperatur ein lorenzförmiges Intensitätsprofil nachgewiesen werden, das parallel zur Oberfläche eine scharfe Struktur aufwies, also nicht von diffuser Streuung herrühren kann.

Wegen der Sensitivität an dieser Stelle des reziproken Raums auf die Ordnungsparameterkomponente Ψ_γ , die einer Schichtstruktur von abwechselnden Cu- und CuAu-Atomlagen entspricht, lässt sich darauf schließen, dass sich die erstmals von Buck et al. [29] nachgewiesene Beibehaltung der abwechselnden hohen und geringen Konzentration von Au in oberflächennahen Netzebenen oberhalb des Phasenübergangs weiter in den Kristall fortsetzt und exponentiell gedämpft ist (siehe Abb. 2.27). Die Reichweite dieser Konzentrationsoszillationen setzt sich 1K oberhalb des Phasenübergangs über mehr als 10

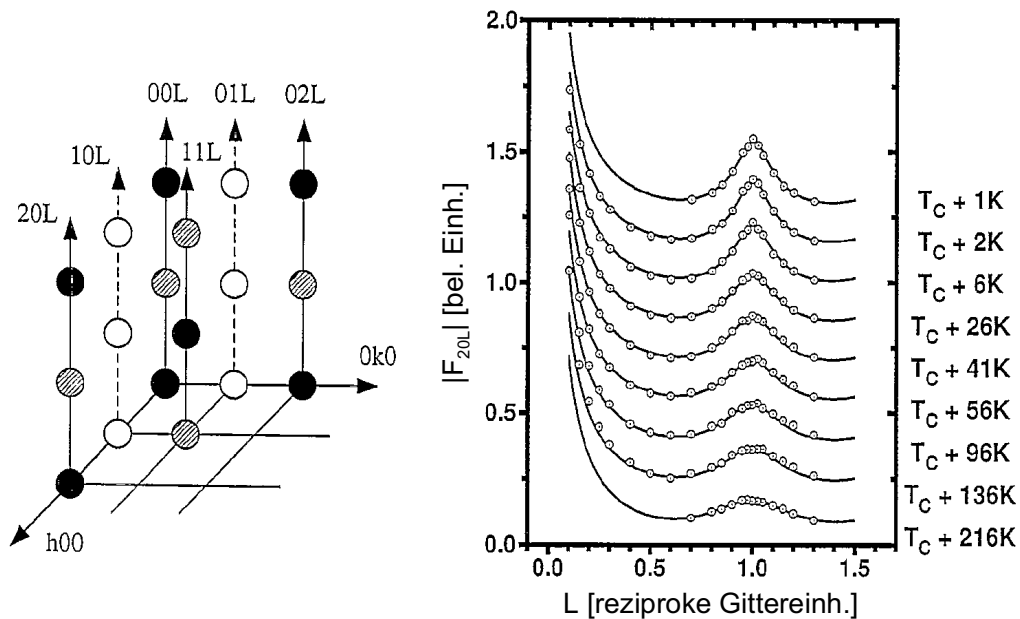


Abbildung 2.26: Links: Ausschnitt des reziproken Raums bei einer (001)-Oberfläche. Durchgezogene senkrechte Linien (Bragg-Stäbe) verbinden Fundamental- (schwarze Kreise) und Überstrukturreflexe der Ordnungparameterkomponente Ψ_γ (graue Kreise), unterbrochene Linien (reine Überstruktur-Bragg-Stäbe) verbinden Überstrukturreflexe der Ordnungparameterkomponenten Ψ_α und Ψ_β (weiße Kreise). Rechts: Datenpunkte (Symbole) und Fits (Linien) des Intensitätsverlaufs entlang des (20L)-Bragg-Stabs für verschiedene Temperaturen oberhalb der Phasenübergangstemperatur T_0 (nach Reichert et al. [15]).

Monolagen in den Kristall hinein fort und wird mit zunehmender Temperatur geringer. Vergleiche mit bekannten Werten für die Korrelationslänge ξ_{bulk} von Cu_3Au nahe der Phasenübergangstemperatur nach Cowley [9] zeigten eine Identität dieser mit der Zerfallslänge des Segregationsprofils.

Sowohl diese experimentellen Daten als auch Ergebnisse einer Studie des Segregationsverhaltens an einer $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Oberfläche im Rahmen der

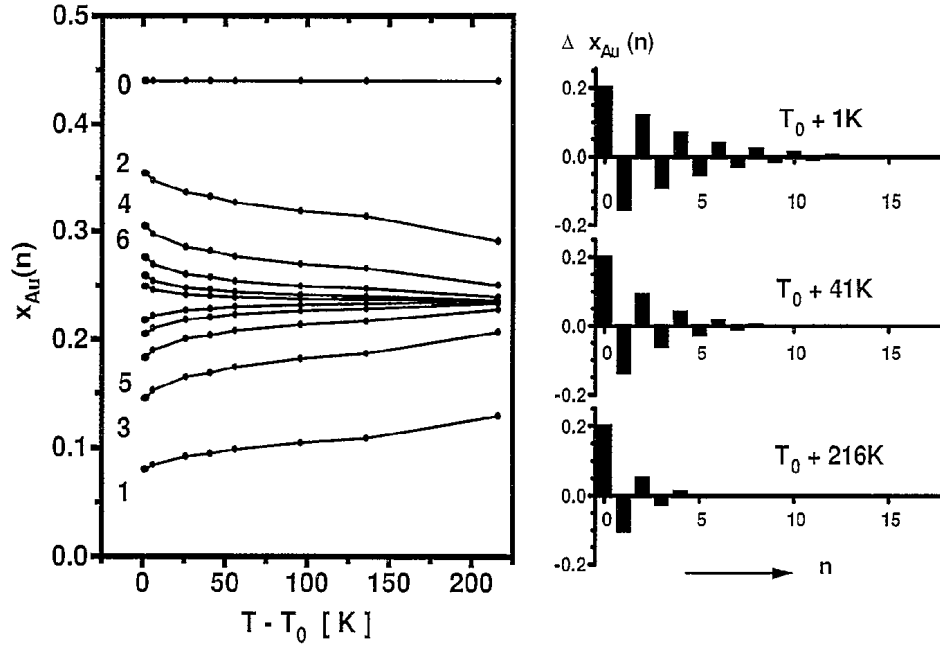


Abbildung 2.27: Links: Abhängigkeit der Au-Konzentration $x_{\text{Au}}(n)$ für die n -te Atomlage gegen die Temperatur. Rechts: Abweichung der Au-Konzentration Δx_{Au} von der Volumenstöchiometrie für aufeinanderfolgende Netzebenen n für drei Temperaturen oberhalb von T_0 (nach Reichert et al. [15]).

Mean Field-Theorie von Mecke und Dietrich [32] zeigen, dass sich die Temperaturabhängigkeit der Zerfallslänge mit einem Potenzgesetz $\xi \propto t_{sp}^{-\nu}$ mit $\nu = 0,5$ beschreiben lässt (siehe Abb. 2.28). Die reduzierte Temperatur $t_{sp} = (T - T_{sp})/T_{sp}$ bezieht sich hierbei auf die Spinodalttemperatur T_{sp} . Diese ist aus Experimenten (Ludwig et al. [33]) zu $T_0 - 34\text{K}$ und Theorie (Asta et al. [34] und Mecke und Dietrich [32]) zu $T_0 - 30\text{K}$ bzw. $T_0 - 36\text{K}$ abgeleitet worden.

Die (001)-Oberfläche von CuAu (siehe Abb. 2.9) zeigt in Bezug auf die Segregation ein zu Cu_3Au verwandtes Verhalten. Reichert et al. [28] haben

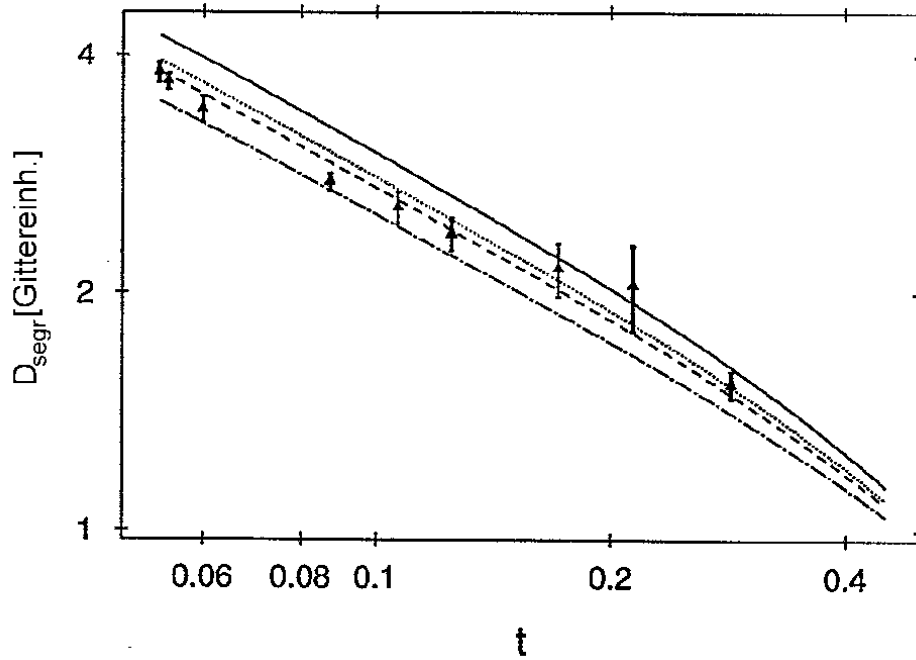


Abbildung 2.28: Zerfallslänge des Segregationsprofils (hier $\Lambda^{(-)}$) gegen die reduzierte Temperatur $t_{sp} = (T - T_{sp})/T_{sp}$ für verschiedene Verhältnisse von Nächster-Nachbar- zu Übernächster-Nachbar-Wechselwirkung α (Linien) im Vergleich zu den experimentell ermittelten Daten aus [15] (aus [32]).

nachgewiesen, dass auch hier die Segregation von Au an die freie Oberfläche ein oszillierendes Konzentrationsprofil implantiert. Auf Grund der Beschaffenheit der CuAu-L₁₀-Struktur (siehe Kapitel 2.2), die lediglich eine von Null verschiedene Komponente des Ordnungsparameters erlaubt, werden andere Ordnungsparameterkomponenten an der Oberfläche unterdrückt.

Mittels Monte Carlo-Simulationen von Cu₃Au(001)-Systemen konnten Hou und Azzaoui [35] bezüglich des Segregationsverhaltens die Ergebnisse von Buck et al. [29] und Reichert et al. [15] nachvollziehen. Bei den Simulationen wurden zunächst die Wechselwirkungsparameter für 3 bis 4 Koordina-

tionsschalen so angepasst, dass sich für ein Volumenmodell mit periodischen Randbedingungen in alle drei Richtungen die Cu_3Au entsprechenden Volumeneigenschaften wie Gitterparameter, elastische Konstanten etc. ergaben (aus [36]). Zur Simulation einer (001)-Oberfläche wurde dann eine Randbedingung aufgehoben, so dass das System aus 36 bis 40 Netzebenen mit jeweils 5×5 (hier weiterhin mit periodischen Randbedingungen) Konstituenten bestand. Bei dieser Konfiguration ändert sich die Konzentration von Au in der ersten und zweiten Lage bei Durchlaufen des Phasenübergangs nur geringfügig (siehe Abb. 2.29 a)).

Leider wird in dem zitierten Artikel nicht zwischen den einzelnen Ordnungsparameterkomponenten unterschieden. Es wird lediglich die Besetzung eines Untergitters, des ursprünglichen Au-Untergitters, gegen die Temperatur aufgetragen (siehe Abb. 2.29 rechts). Die hieraus ersichtliche kontinuierliche Abnahme ist sowohl mit der einsetzenden Unordnung parallel zur Oberfläche und unterhalb von T_0 , als auch mit der nur langsamen Abnahme der Au-Konzentration in der ersten Atomlage vereinbar. Die Abnahme der Ordnungsparameterkomponenten Ψ_α und Ψ_β führt zu einer Verteilung der Au-Atome auf die Untergitter 1 und 2 (siehe Abb. 2.3). Dieser Trend setzt sich auf Grund der leichten Au-Verarmung oberhalb des Phasenübergangs fort.

Hayoun et al. [37] haben vergleichbare Ergebnisse für ein größeres System von $16 \times 6 \times 6$ Einheitszellen erhalten. Die hier genutzte Monte Carlo-Simulation auf einem festen Gitter (RL-MC, Rigid Lattice Monte Carlo), die keine Relaxationen des Atomgitters erlaubt, zeigt gute Übereinstimmungen mit den experimentell ermittelten Daten von Buck et al. [29] und Reichert et al. [15]. Abb. 2.30 zeigt die Ergebnisse der Simulationen im Vergleich zu denen der beiden genannten Experimente für verschiedene Temperaturen oberhalb von T_0 . Auch hier werden keine Angaben zur Ordnung parallel zur Oberfläche gemacht.

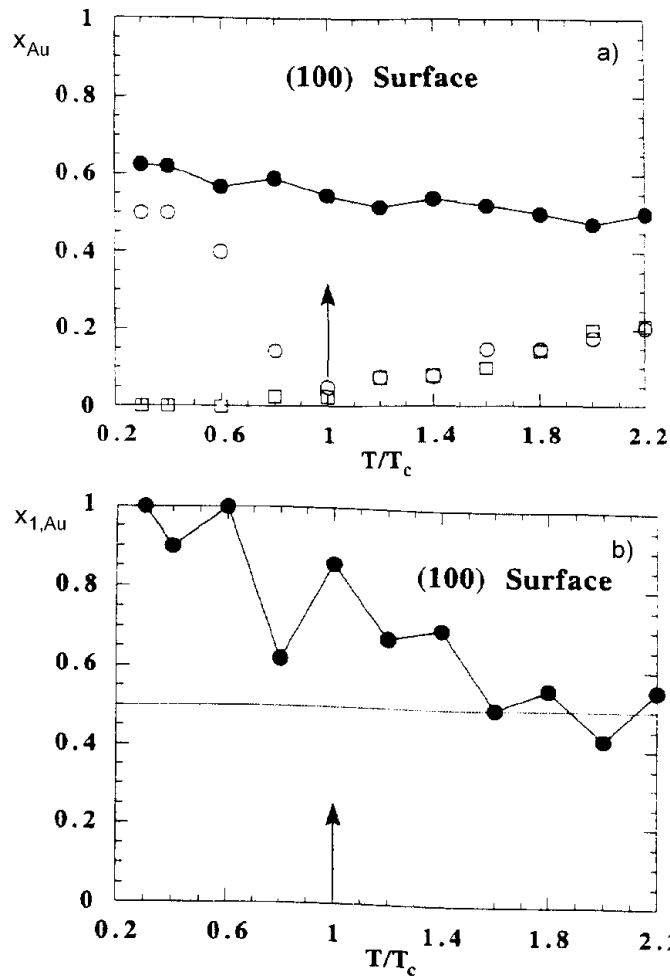


Abbildung 2.29: a) Au-Konzentration gegen die Temperatur für die erste (volle Kreise) und zweite (offene Symbole) Atomlage. Bei Letzterer für verschiedene Ursprungsconfigurationen (Quadrate: CuAu-Terminierung, Kreise: Cu-Terminierung). b) Au-Untergitterbesetzung der Toplage mit Au-Atomen gegen die Temperatur. In beiden Bildern ist die Phasenübergangstemperatur mit einem Pfeil gekennzeichnet (aus [35]).

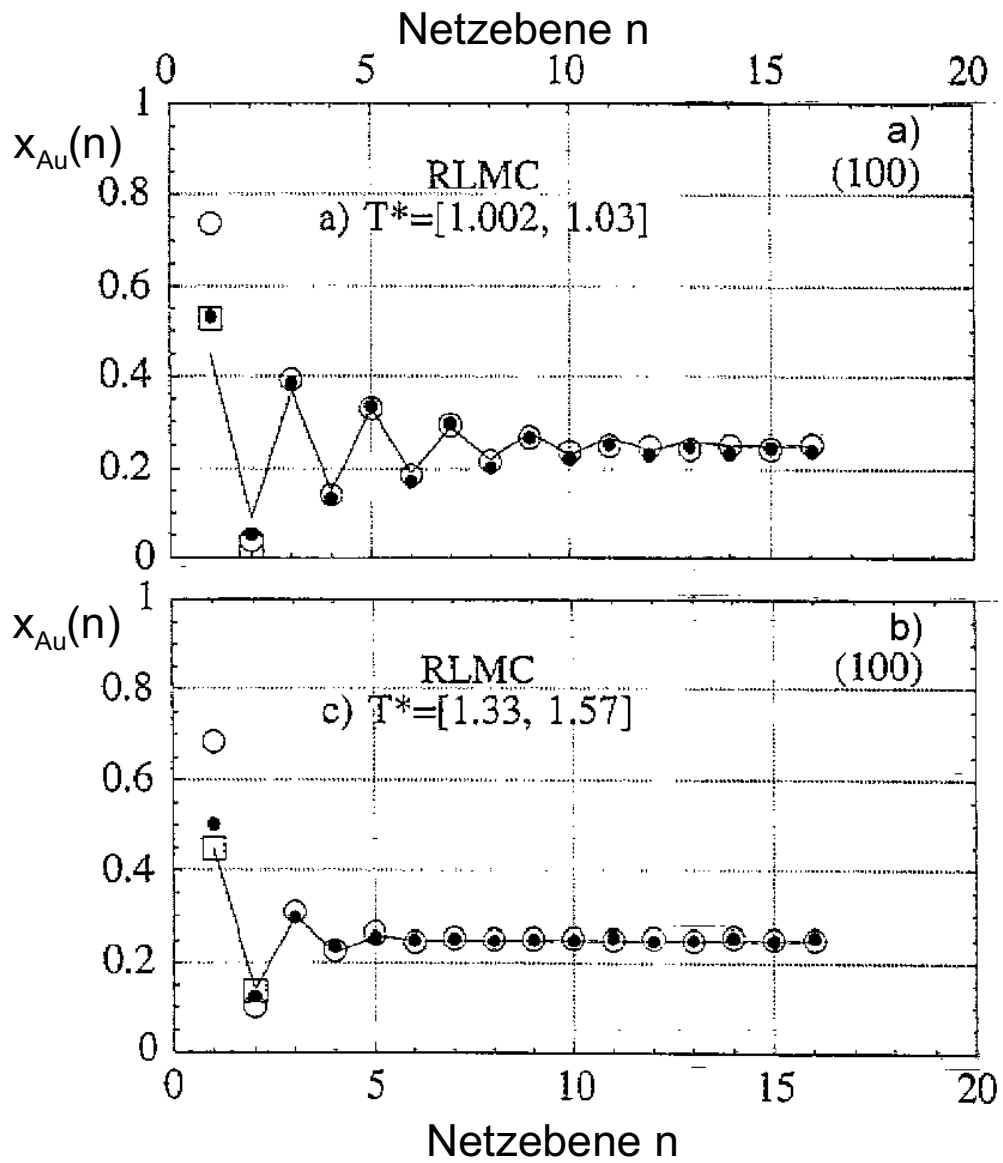


Abbildung 2.30: Ergebnis für das Segregationsprofil aus Rigid Lattice-Monte Carlo-Simulationen [37] (Kreise). Quadrate und Linien zeigen im Vergleich experimentelle Ergebnisse [29, 15].

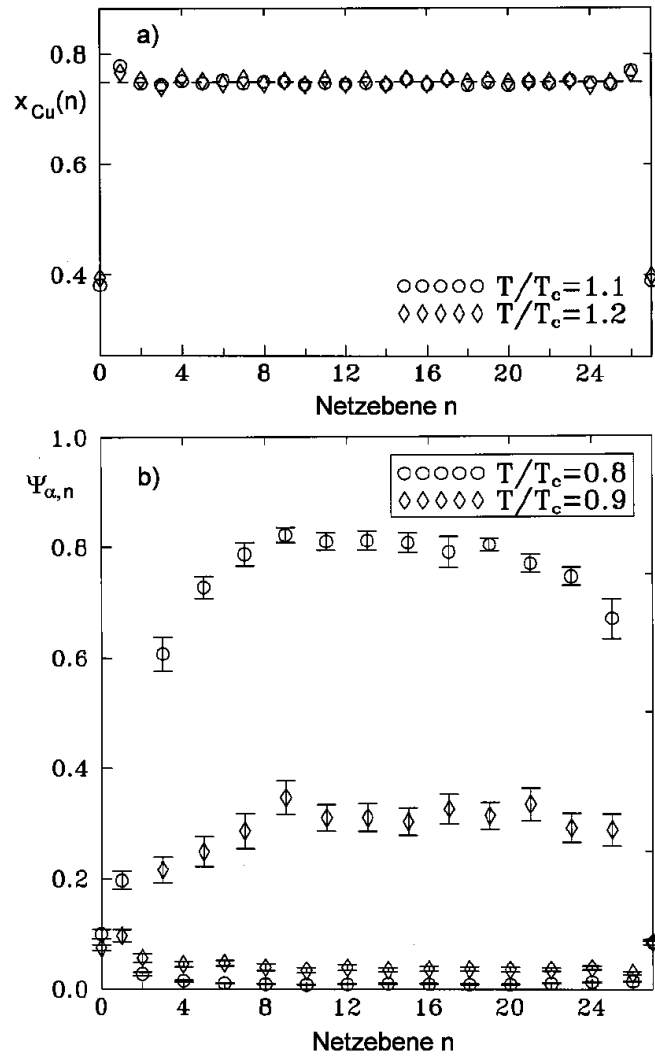


Abbildung 2.31: a) Cu-Konzentrationsprofil für zwei Temperaturen oberhalb von T_0 . b) Profil der Ordnungsparameterkomponente Ψ_α für zwei Temperaturen unterhalb von T_0 . In den geradzahligen Lagen ist diese nahezu 0, da keine Gitterplätze des ersten oder zweiten Untergitters der $L1_2$ -Struktur vorhanden sind (siehe (2.2) und Abb. 2.3) (aus [38]).

Genauere Aussagen hierzu finden sich bei Maidou und Polatoglou [38], die ebenfalls MC-Simulationen für $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ durchgeführt haben. Zwar zeigt sich hier unterhalb von T_0 eine generelle Abnahme der Ordnung entlang der Oberfläche (Ordnungsparameterkomponente Ψ_α), jedoch nimmt die Tiefe, über die sich der entordnete Bereich erstreckt bei Annäherung an den Phasenübergang nicht zu (siehe Abb. 2.31 b)). Allerdings lassen sich auf Grund der geringen Zahl der Netzebenen (27) auch keine genaueren Aussagen hierzu machen. Allgemein finden die Autoren eine Tendenz zur Segregation von Au an die Oberfläche, sowohl für Cu_3Au als auch für zwei weitere untersuchte Legierungen $\text{Cu}_{0,7}\text{Au}_{0,3}$ und $\text{Cu}_{0,8}\text{Au}_{0,2}$. Die experimentell bestimmte langreichweitige Oszillation des Konzentrationsprofils kann jedoch nicht nachvollzogen werden. Vielmehr wird diese bereits in der zweiten bis dritten Lage ausgedämpft (siehe Abb. 2.31 a)).

Dieses Ergebnis ändert sich, wenn keine Relaxation der Atompositionen an der Oberfläche erlaubt wird. Unter dieser Voraussetzung lassen sich die Ergebnisse der Experimente von Reichert et al. [15] und der Simulationen von Hayoun et al. [37] von den Autoren reproduzieren (siehe Abb. 2.32).

Offensichtlich sind die einzelnen Ordnungsparameterkomponenten bei einer Cu_3Au - oder $\text{CuAu}(001)$ -Oberfläche auf unterschiedliche Weise vom Einfluss der Oberfläche betroffen. Die Ordnung parallel zur Oberfläche (Ψ_α und Ψ_β) geht bereits unterhalb der Phasenübergangstemperatur kontinuierlich verloren. Die dritte Komponente bleibt bis über T_0 an der Oberfläche erhalten, da sie durch die Au-Segregation auf der Skala der Korrelationslänge implantiert wird. Eine u. U. auftretende oberflächeninduzierte Ordnung in $\text{CuAu}(001)$ wird dadurch unterdrückt.

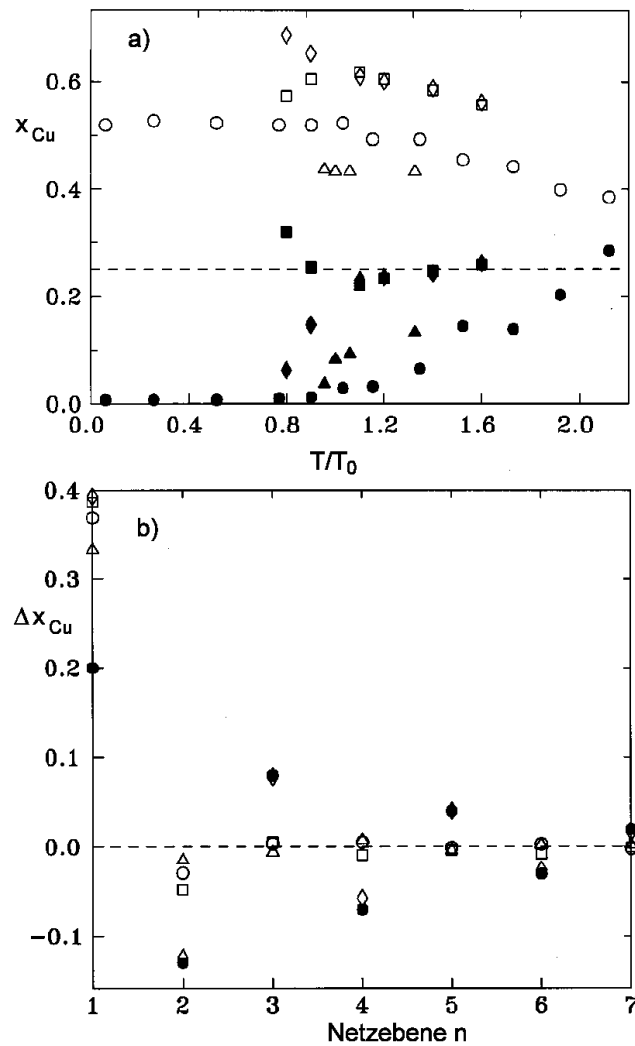


Abbildung 2.32: a) Au-Konzentration in der ersten (offene Symbole) und zweiten $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Lage (volle Symbole) gegen die Temperatur für verschiedene Modelle (Dreiecke, Quadrate, Rauten) im Vergleich zu experimentellen Daten aus [15]. b) Konzentrationsprofil bei $T = 1,1T_0$ (offene Symbole) im Vergleich zu experimentellen Daten aus [15] (volle Kreise) (aus [38]).

2.4.2 Ordnungsverhalten an einer (110)-Oberfläche

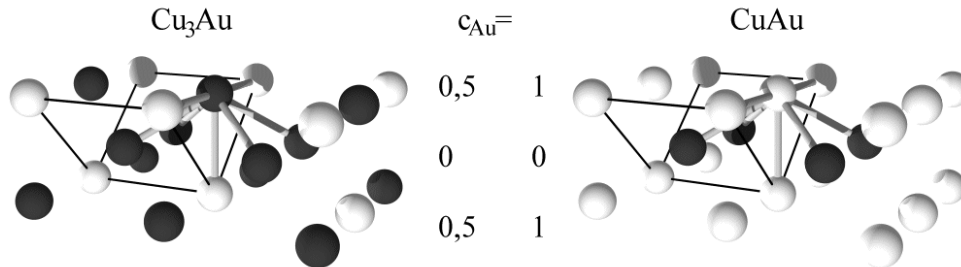


Abbildung 2.33: Nächste Nachbarn eines Atoms in der (110)-Oberfläche (dicke Verbindungen) für Cu_3Au mit $\Psi = (1, 1, 1)$ (links) und CuAu mit $\Psi = (0, 0, 1)$ (rechts). Die Einheitszelle ist im jeweils linken Teil mit dünnen Linien angedeutet (vgl. Abb. 2.2), in der Mitte die Au-Konzentration in der jeweiligen Lage. Die Abbildung zeigt die Au-reiche der beiden möglichen Terminierungen.

Die (110)-Oberfläche stellt eine sehr offene Struktur dar. Atome in der Toplage besitzen zwei nächste Nachbarn in der selben, vier in der folgenden und einen Nachbarn in der dritten Lage. Entsprechend fehlen jedem Oberflächenatom fünf nächste Nachbarn. Auf Grund der unterschiedlichen Zusammensetzung benachbarter Lagen mit 50% bzw. 100% Cu bei der L1_2 -Struktur gibt es wie bei (001)-Oberflächen zwei mögliche Terminierungen eines geordneten Systems, die mit einer reinen Cu-Lage oder die mit einer gemischten Lage. Die gemischten Lagen bestehen aus benachbarten Cu- und Au-Reihen entlang der (001)-Richtung. Abb. 2.33 zeigt die Terminierung mit der jeweils Au-reichen Lage.

Die Struktur und das Ordnungs- und Segregationsverhalten von Cu_3Au an (110)-Oberflächen ist bisher mit verschiedenen Elektronen- und Ionenstrommethoden sowie Elektronenspektroskopieverfahren untersucht worden. McRae et al. [39] haben die Zusammensetzung der oberen zwei Atomlagen

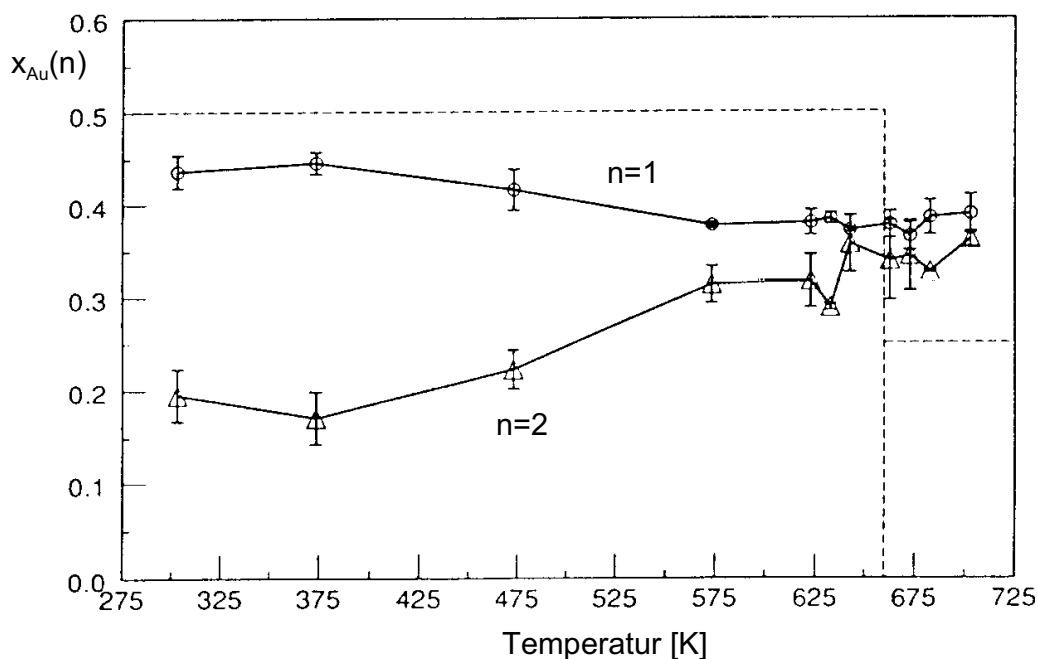


Abbildung 2.34: Au-Konzentration in der ersten ($n=1$) und zweiten ($n=2$) Atomlage einer $Cu_3Au(110)$ -Oberfläche gegen die Temperatur. Die unterbrochene Linie deutet das Volumenverhalten zweier benachbarter Ebenen an (aus [39])

mittels Streuung niederenergetischer Ionen (LEIS, Low Energy Ion Scattering) und die oberflächennahe Ordnung mittels LEED studiert. Abb. 2.34 zeigt die Au-Konzentration der ersten und zweiten Atomlage, die eine nur sehr schwache Temperaturabhängigkeit aufweist. Bereits 200K unterhalb des Phasenübergangs beginnt die Au-Konzentration in der zweiten Atomlage zu steigen, während sie in der oberen Lage langsam abnimmt. Nahe oberhalb und unterhalb des Phasenübergangs liegt sie in beiden Lagen etwas oberhalb des Volumenwertes bei ca. 0,35. Dies deutet darauf hin, dass die Ordnungparameterkomponente, die mit der Cu-CuAu-Schichtung entlang der Oberflächennormalen verknüpft ist (Ψ_γ bei einer (110)-Oberfläche, siehe Ka-

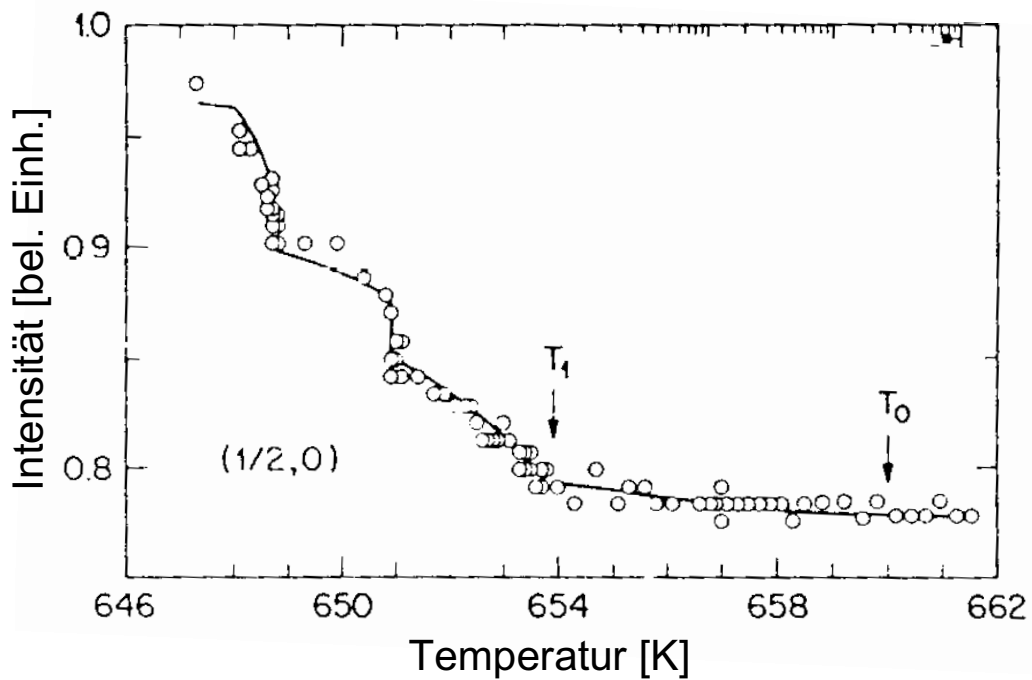


Abbildung 2.35: Intensität eines Überstrukturefflexes an einer $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ -Oberfläche gegen die Temperatur (aus [39])

pitel 2.2) an der Oberfläche nicht bis zum Volumenphasenübergang erhalten bleibt. Auch die übrigen Ordnungsparameterkomponenten zeigen ein vom Volumen abweichendes Verhalten (siehe Abb. 2.35). Die teils kontinuierliche, teils sprunghafte Abnahme der Streuintensität der untersuchten Überstrukturefflexe weist auf ein sehr komplexes Verhalten der Ordnung an der Oberfläche hin.

In RHEED- und AES-Untersuchungen von Huang und Cowley [40] konnte die nur geringe Variation der Konzentration von Au in der Toplage bestätigt werden, die in einem Temperaturbereich von 20°C bis 410°C von 0,4 auf 0,38 abnimmt (siehe Abb. 2.36). Nach diesen Autoren besitzt die zweite Lage im gesamten vermessenen Temperaturbereich einen Au-Anteil von 0,25. Unter-

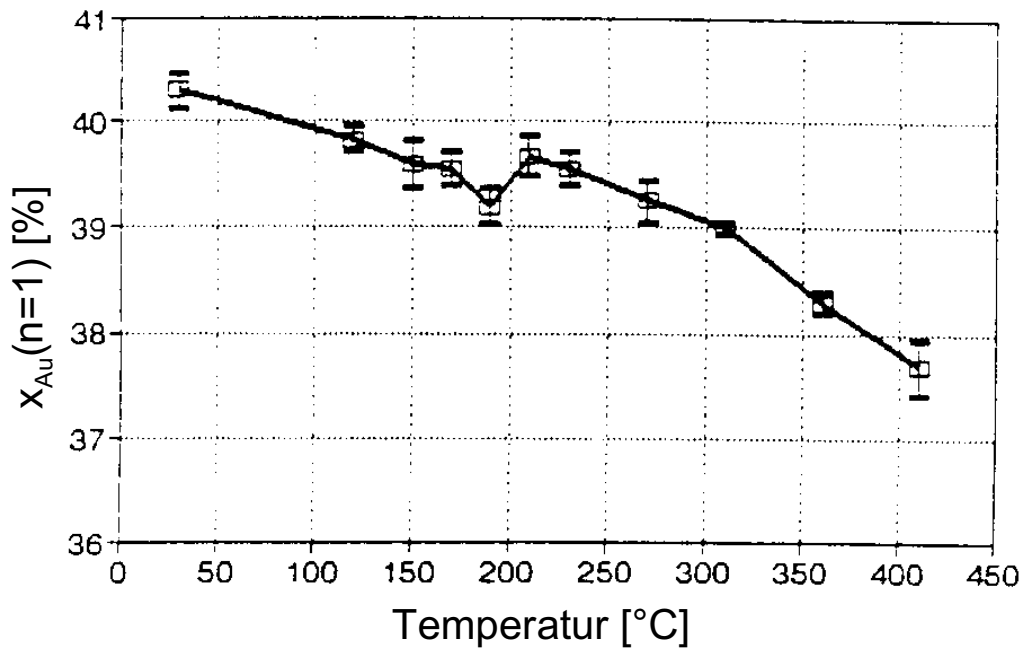


Abbildung 2.36: Temperaturabhängigkeit der Au-Konzentration an einer $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ -Oberfläche nach AES-Experimenten (aus [40])

halb von 190°C konnte neben der 2×1 -Überstruktur der geordneten Phase eine weitere 4×1 -Überstruktur gefunden werden. Diese wird als Ordnung der Au-Atome der zweiten Lage in Au-Reihen interpretiert, die jeweils durch drei reine Cu-Reihen getrennt werden.

LEED-Experimente von Hou et al. [41] haben die 4×1 -Überstruktur bestätigen können. Hier werden allerdings abwechselnde Cu- und Au-Doppelreihen in der Toplage entlang der (001)-Richtung als Ursache genannt, die sich an ein Modell nach STM-Beobachtungen von Niehus et al. [42] anlehnen (siehe Abb. 2.37).

Auch MC-Simulationen zeigen die Tendenz zur Segregation von Au an die $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ -Oberfläche. Hou und Azzaoui [35] konnten zeigen, dass sich

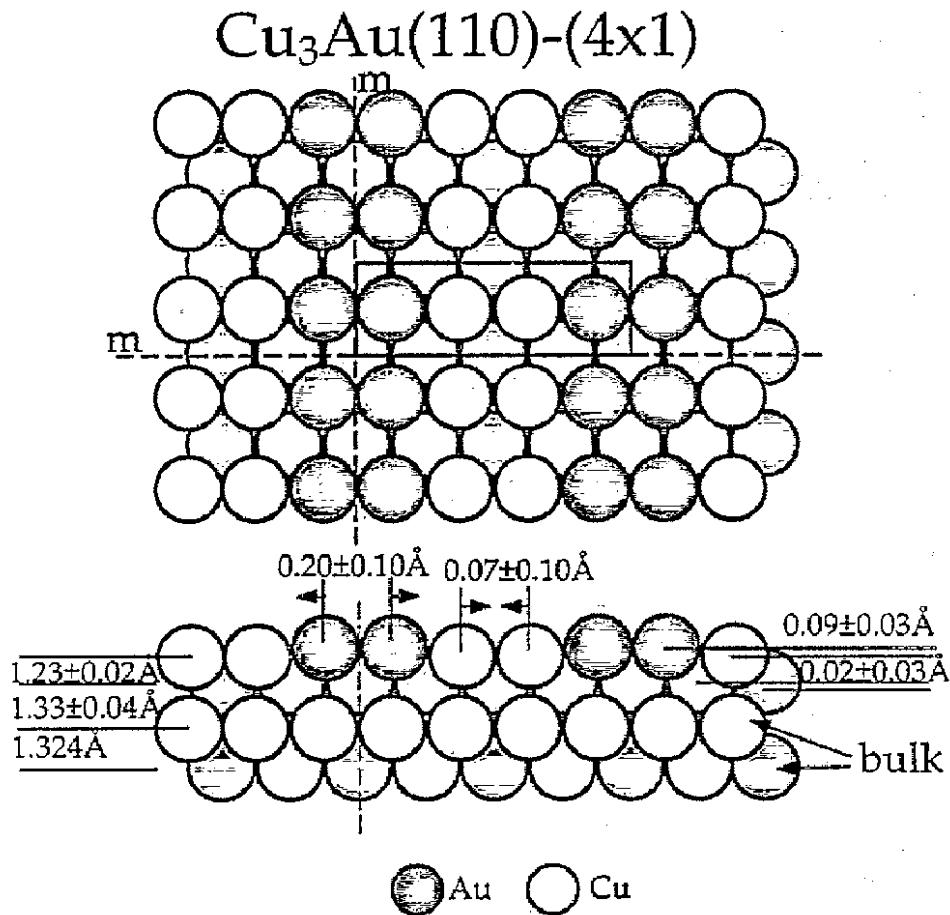


Abbildung 2.37: Modell für die 4×1 -Überstruktur einer (110)-Oberfläche (aus [41]), oben Aufsicht, unten Seitenansicht mit Atomabständen parallel und senkrecht zur Oberfläche.

die erhöhte Au-Konzentration an der Oberfläche nur sehr schwach mit der Temperatur ändert. Das in den oben beschriebenen Experimenten gefundene Verhalten der zweiten Lage konnte nicht bestätigt werden. Vielmehr springt bei T_0 die Au-Konzentration von 0 auf 0,25. Auch nimmt die Au-Untergitterbesetzung mit Au-Atomen an der Oberfläche bereits weit un-

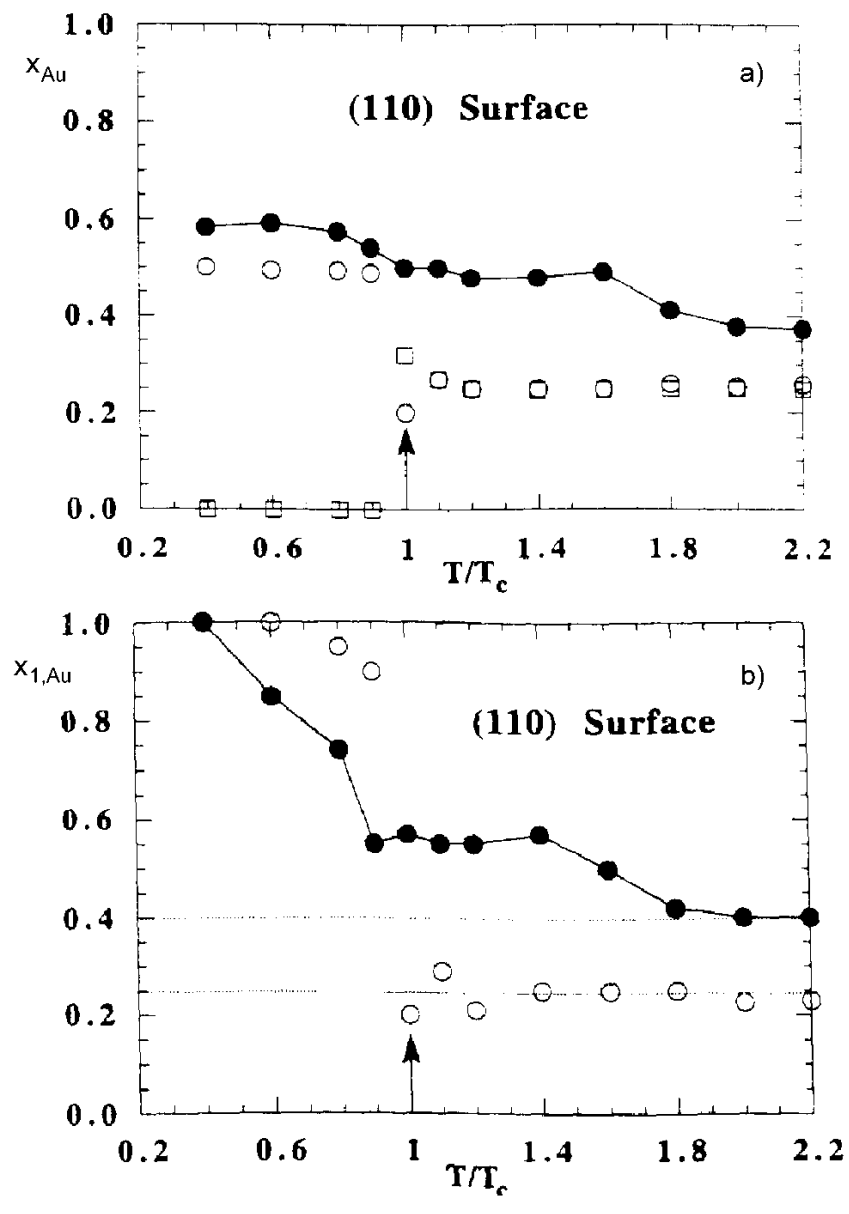


Abbildung 2.38: Konzentration (oben) und Au-Untergitterbesetzung (unten) in der oberen Atomlage (volle Symbole), (aus [35]).

ter der Phasenübergangstemperatur ab. Dies gilt, wenngleich weniger ausgeprägt, auch für die zweite Lage.

Auch die (110)-Oberfläche weist eine Tendenz zur Segregation von Au auf. Diese pflanzt sich eventuell auch bis in die zweite Atomlage fort. Experimentell ist das Vorkommen einer 4×1 -Überstruktur nachgewiesen, die genaue Struktur ist jedoch noch ungeklärt. Über das generelle Ordnungsverhalten lassen sich nur sehr wenige Aussagen machen. Offenbar geht die Ordnung im oberflächennahen Bereich schon unterhalb der Phasenübergangstemperatur verloren. Dies geschieht jedoch auf sehr komplexe Weise und scheint an der Oberfläche in mehreren Schritten abzulaufen.

2.4.3 Ordnungsverhalten an einer (111)-Oberfläche

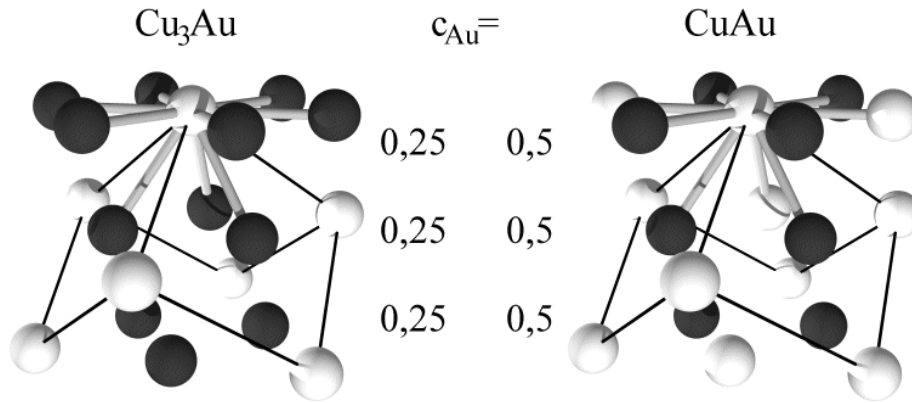


Abbildung 2.39: Nächste Nachbarn eines Atoms in der (111)-Oberfläche (dicke Verbindungen) für Cu_3Au mit $\Psi = (1, 1, 1)$ (links) und CuAu mit $\Psi = (0, 0, 1)$ (rechts). Die Einheitszelle ist mit dünnen Linien angedeutet (vgl. Abb. 2.2), in der Mitte die Au-Konzentration in der jeweiligen Lage.

Die (111)-Oberfläche stellt bei *fcc*-Systemen diejenige dar, die mit einer dichtest gepackten Atomlage abschließt (siehe Abb. 2.39). Den Oberflächenatomen fehlen jeweils drei Nachbaratome, von den verbleibenden neun liegen sechs in der Oberfläche und drei in der benachbarten Atomlage. Ordnet eine binäre A_3B -Legierung in der $L1_2$ -Struktur bzw. eine AB -Legierung in der $L1_0$ -Struktur, so entspricht (im Idealfall, d. h. ohne Segregation einer Atomsorte an die Oberfläche) die Stöchiometrie jeder Atomlage der mittleren Stöchiometrie des Systems. Anders als (001)- und (110)-Oberflächen bricht diese Oberfläche nicht die Symmetrie zwischen den verschiedenen Ordnungskomponenten. Jede der Komponenten entspricht einer abwechselnden Folge von Au-reichen und Au-armen (001)-artigen Netzebenen, deren Normalen einen Winkel von $54,74^\circ$ mit der Oberflächennormalen bilden. A priori ist also keine der Komponenten gegenüber den anderen ausgezeichnet.

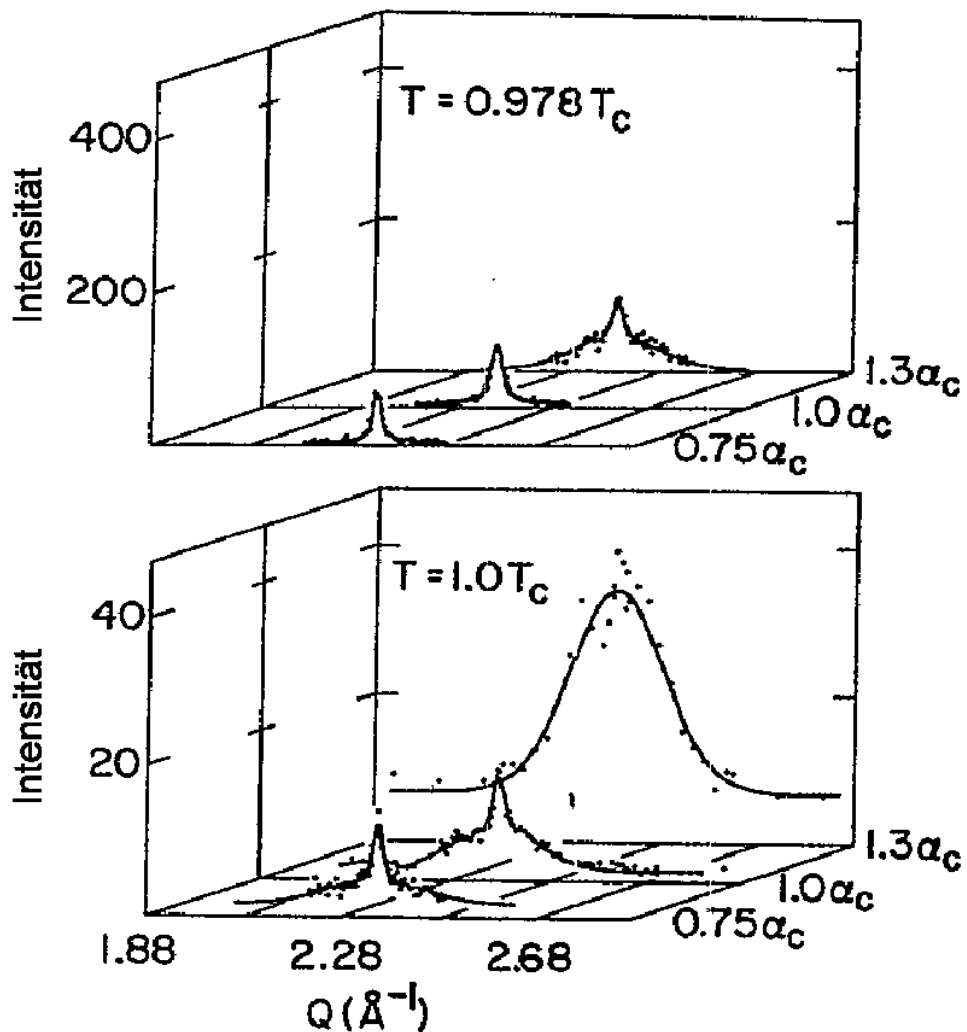


Abbildung 2.40: Temperaturabhängigkeit des $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ -Überstrukturreflexprofils in GID-Geometrie für verschiedene Temperaturen (aus Zhu et al. [43]).

Erste experimentelle Studien des Ordnungsverhaltens von Cu_3Au an einer (111)-Oberfläche gehen auf Zhu et al. zurück [43]. Dabei handelte es sich um Röntgenstreuexperimente unter streifendem Einfall, wie schon im

Falle der (001)-Oberfläche. In den Experimenten wurden epitaktisch gewachsene Filme in (111)-Orientierung mit einer Dicke von ca. 7000Å genutzt. In Abhängigkeit von der Temperatur wurden radiale Intensitätsprofile des in der Oberfläche liegenden ($1\bar{1}0$)-Überstruktureflexes für verschiedene Ein- und Ausfallswinkel und damit für verschiedene Streutiefen aufgenommen und auf die Intensität des ($2\bar{2}0$)-Fundamentalreflexes normiert. Dabei zeigten die Überstruktursignale für geringe Streutiefen ein anderes Verhalten als die für große Streutiefen. Die Ordnung im oberflächennahen Bereich nimmt danach langsamer ab als im Volumen. Darüberhinaus konnte noch verbleibende Ordnung an der Oberfläche nachgewiesen werden, obwohl das Innere des Films bereits vollständig entordnet war. Auf Grund nur weniger untersuchter Temperaturpunkte ließ sich jedoch keine explizite Temperaturabhängigkeit der Ordnung feststellen.

Auffällig ist, dass sich auch der Ordnungsparameter im Inneren des Films ("Volumen") nicht diskontinuierlich verhält. Die Gründe für dieses Verhalten werden in dem genannten Artikel jedoch nicht diskutiert. Neben den scharfen Braggreflexen, die die langreichweitige Ordnung des Systems widerspiegeln, konnte auch ein (im reziproken Raum) breiter verteiltes Streusignal gefunden werden. Dieses zeigt ebenfalls eine gaußförmige Intensitätsverteilung, die von der zu erwartenden lorentzförmigen Verteilung für diffuse Streubeiträge, die nahe der Phasenübergangstemperatur zu erwarten sind, abweicht. In einer nachfolgenden Veröffentlichung wurden diese Aspekte näher diskutiert [44]. Das Auftauchen der breiteren, gaußförmigen Komponente wird hierin Heterophasenfluktuationen zugeschrieben, also ungeordneten Clustern in der noch geordneten Matrix. Aus der Auswertung der Breite der gemessenen Intensitätsverteilungen ließ sich die Ausdehnung dieser Cluster zu 20-25Å sowohl parallel als auch senkrecht zur Oberfläche bestimmen.

Erste rein oberflächensensitive Messungen des Ordnungsparameters an einer (111)-Oberfläche wurden von Bonham und Flynn durchgeführt [45].

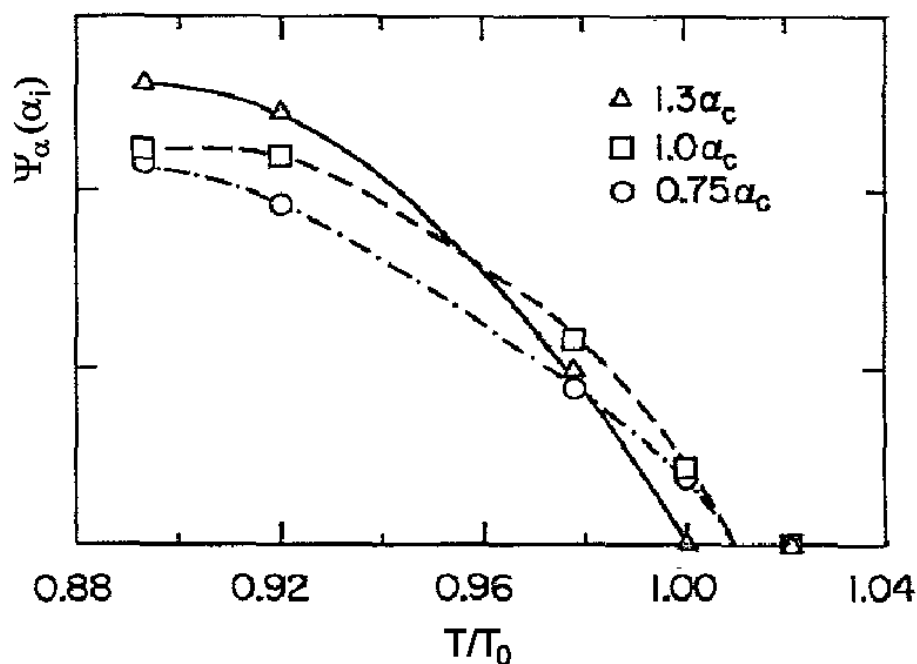


Abbildung 2.41: Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters Ψ_α für verschiedene Streutiefen (aus [43]).

Mittels Streuung hochenergetischer Elektronen unter streifendem Einfall (RHEED, reflection high energy electron diffraction) wurden die Intensitäten verschiedener Überstrukturereflexe temperaturabhängig aufgenommen. Auf Grund der starken Wechselwirkung der Elektronen mit dem zu untersuchenden Material und der streifenden Einfallsbedingung ist auch diese Methode sehr oberflächensensitiv. Die Autoren konnten zeigen, dass in dem beschriebenen Experiment die Tiefe, aus der die gemessenen Signale stammen, lediglich $1,1\text{\AA}$ beträgt. Die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters lässt sich wiederum mit einem Potenzgesetz $\Psi_1 = t^{\beta_1}$ bezüglich der reduzierten Temperatur $t = (T_0 - T)/T_0$ beschreiben. Der Exponent beträgt $\beta_1 = 0,52$.

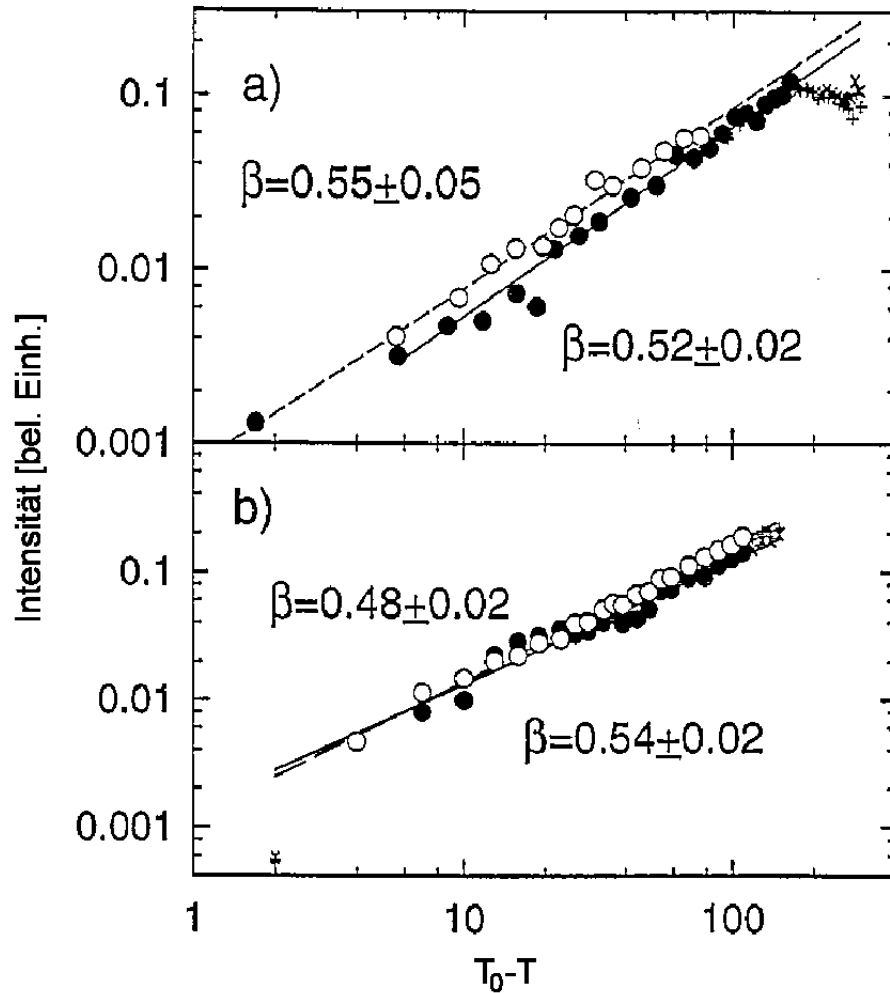


Abbildung 2.42: RHEED-Intensität der Überstruktursignale ($I \propto \Psi_\gamma$) in Abhängigkeit von der Temperatur (aus [45]).

Es wurden auch verschiedene Simulationenmethoden verwandt, um das Ordnungs- und Segregationsverhalten an und in der Nähe einer (111)-Oberfläche zu studieren. Schweika et al. [27] haben CuAu-Systeme auf Git-

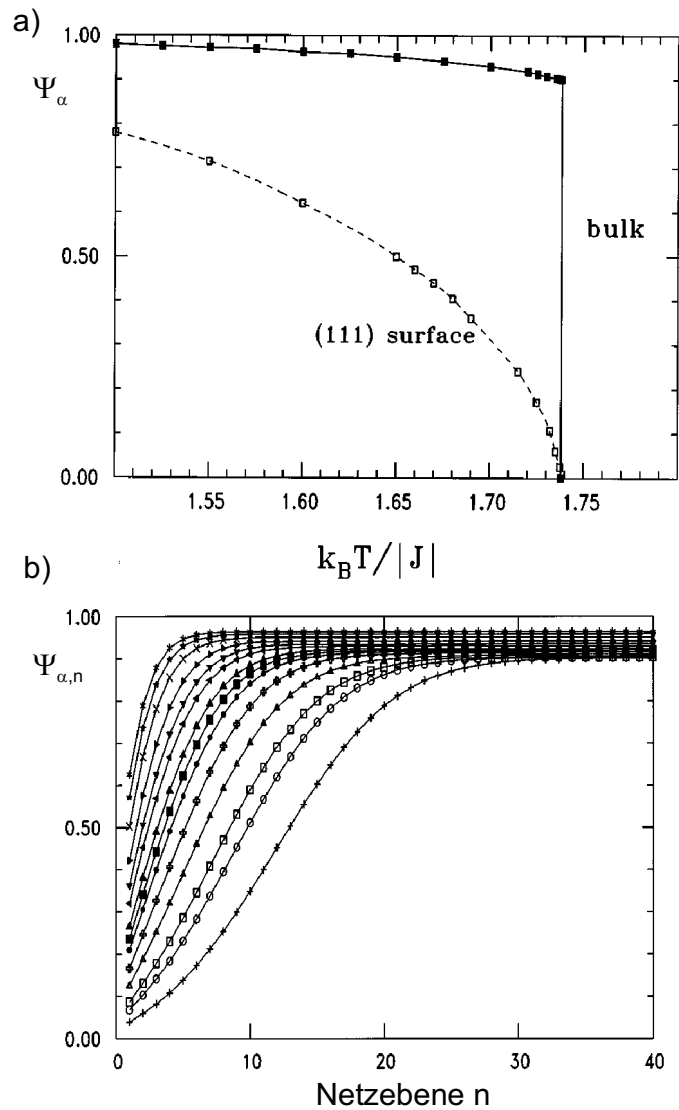


Abbildung 2.43: a) Ordnungsparameter an der (111)-Oberfläche $\Psi_{\alpha,1}$ in Abhängigkeit von der Temperatur (in Einheiten der Kopplungskonstanten J). b) Ordnungsparameterprofile für verschiedene Temperaturen unterhalb des Phasenübergangs (aus [27]).

tern unterschiedlicher Größe $L \times L \times D$, mit $32 < L < 128$ und $40 < D < 200$, untersucht. Dabei wurden Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen berücksichtigt und periodische Randbedingungen in zwei Richtungen (L) eingefügt. Veränderte Kopplungen für die Atome in den beiden so entstandenen Oberflächenlagen wurden nicht angenommen. Der verwandte Hamiltonian entspricht dem aus (2.7). Allein das Fehlen der Nachbaratome an der Oberfläche führt dazu, dass bereits unterhalb der Phasenübergangstemperatur T_0 die Atomlagen in der Nähe der Oberfläche entordnen. Es bilden sich Profile aus, entlang derer der Ordnungsparameter Ψ von (nahezu) 0 an der Oberfläche zur mittleren Ordnung $\bar{\Psi}$ in der Mitte des Systems ansteigt (siehe Abb. 2.43 b)). Diese Profile ragen um so mehr in den Film hinein, je näher er sich an der Phasenübergangstemperatur befindet. Dieses "Durchwandern" des Ordnungsparameterprofils, der Grenzfläche zwischen geordnetem und ungeordnetem Bereich, durch die Oberfläche führt auch zu einer kontinuierlichen Abnahme des Ordnungsparameters Ψ_1 an der Oberfläche (Abb. 2.43 (a)). Auch hier kann dieses Verhalten mit einem Potenzgesetz mit einem Exponenten $\beta_1 = 0,64$ beschrieben werden.

Darüberhinaus lassen sich weitere funktionale Zusammenhänge aufzeigen. So wachsen der Abstand der Ordnungs-Unordnungs-Grenzfläche von der Oberfläche D_{dis} (Abb. 2.44 a)) und das Quadrat der Breite dieser Grenzfläche σ_{od}^2 (Abb. 2.44 d)) logarithmisch mit der reduzierten Temperatur t , analog zu Vorhersagen von Theorien zu oberflächeninduzierter Unordnung (surface induced disorder, SID, siehe Kapitel 3). Quantitative Aussagen zu den Amplituden dieser Wachstumsgesetze werden nicht gemacht. Im Falle der Grenzflächenbreite zeigte sich jedoch deren empfindliche Abhängigkeit von der lateralen Größe der Simulationsbox. Auch werden keine Aussagen über das Segregationsverhalten gemacht.

Dies wurde jedoch in zwei neueren Arbeiten behandelt. Hou und Azaoui [35] haben ebenfalls mittels MC-Simulationen mit Nächster-Nachbar-

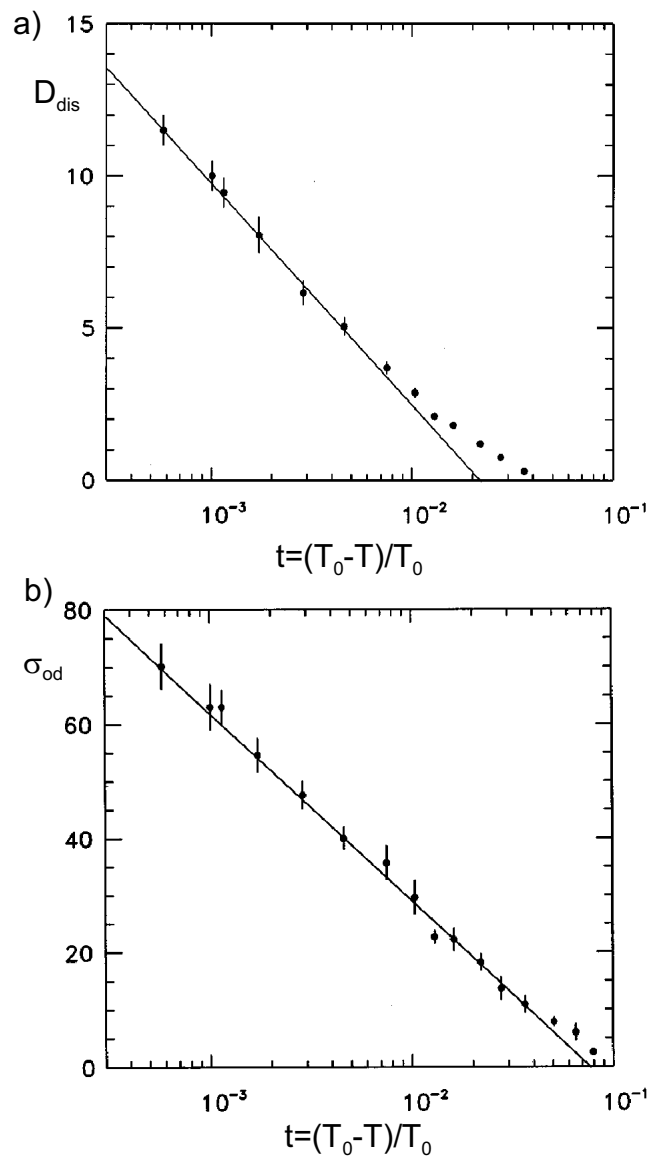


Abbildung 2.44: Temperaturabhängigkeit a) der Dicke der entordneten Schicht D_{dis} und b) der Breite der Grenzfläche zwischen geordnetem und ungeordnetem Bereich σ_{od} (aus [27]).

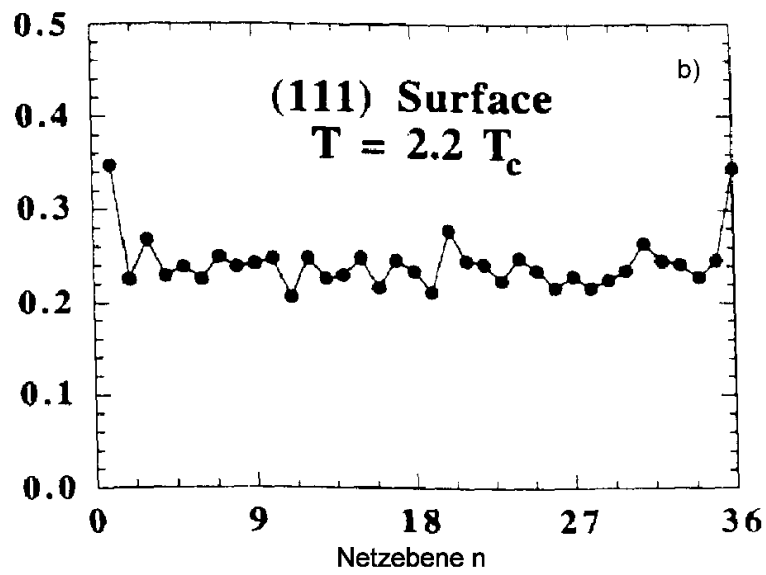
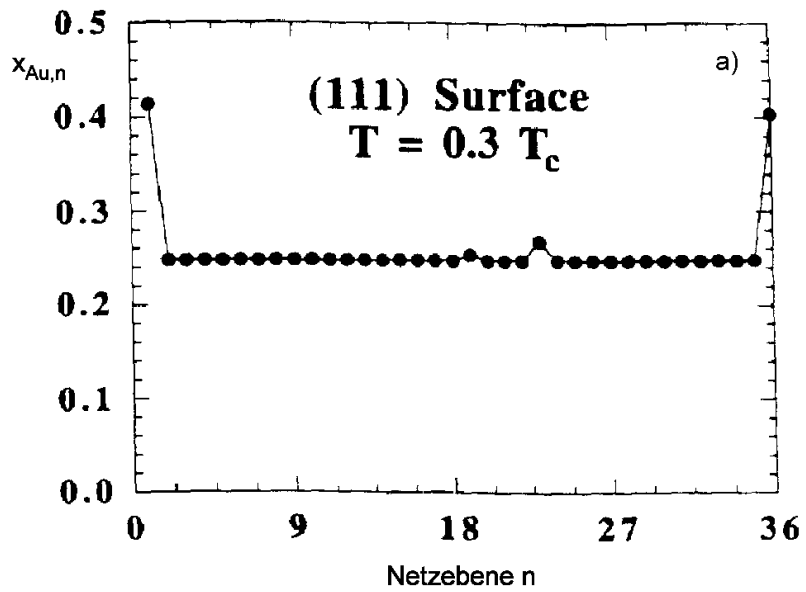


Abbildung 2.45: Au-Konzentration in den (111)-Netzebenen für verschiedene Temperaturen (aus [35]).

Wechselwirkung die Au-Konzentration und insbesondere die Untergitterbesetzung mit Au-Atomen von 36-40 Netzebenen (mit lateral periodischen Randbedingungen) untersucht. Sowohl im geordneten als auch im ungeordneten Zustand liegt die Au-Konzentration in den Oberflächenebenen oberhalb derer der gesamten Probe, im ersten Fall bei etwa 0,42, im zweiten bei ca. 0,35 (siehe Abb. 2.45 a) und b)).

Insgesamt zeigt sich eine nur sehr geringe Temperaturabhängigkeit dieser Größe (Abb. 2.46 a)). Bereits in der jeweils zweiten Lage herrschen wiederum Volumenbedingungen. Bei Annäherung an den Phasenübergang ändert sich jedoch die Verteilung der Au-Atome auf die verschiedenen Untergitter (Abb. 2.46 b)). Bereits bei T_0 -260K beginnt die Besetzung des Au-Untergitters mit Au-Atomen abzunehmen. Mit MC-Simulationen auf einem festen Gitter (rigid lattice Monte Carlo, RLMC) konnten Hayoun et al. [37] ebenfalls zeigen, dass die Au-Konzentration an der Oberfläche auch oberhalb von T_0 den Volumenwert stark übersteigt. Die nachfolgenden Atomlagen sind nur geringfügig betroffen (siehe Abb. 2.47).

Übereinstimmend zeigt sich, dass die oberflächennahen Bereiche an einer $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Oberfläche bereits unterhalb von T_0 ihre Ordnung zu verlieren beginnen. Ob die Phasenübergangstemperatur an der Oberfläche der des Volumens entspricht, ließ sich bisher nicht eindeutig festlegen. Klar ist jedoch, dass der Phasenübergang, im Gegensatz zum Volumen, an der Oberfläche nicht diskontinuierlich sondern kontinuierlich verläuft. Diese Eigenschaft ist auch nicht auf die reine Oberflächenebene beschränkt, sondern betrifft einen ausgedehnten, oberflächennahen Bereich. Ein experimenteller Nachweis hierfür steht im Falle der (111)-Oberfläche jedoch noch aus.

Im Gegensatz dazu ändert das Segregationsverhalten die Konzentration der Konstituenten nur in direkter Nähe der Oberfläche. Es zeigt sich eine Tendenz zur Anreicherung von Au an der Oberfläche, sowohl unterhalb als auch oberhalb der Phasenübergangstemperatur. Allerdings klingt diese

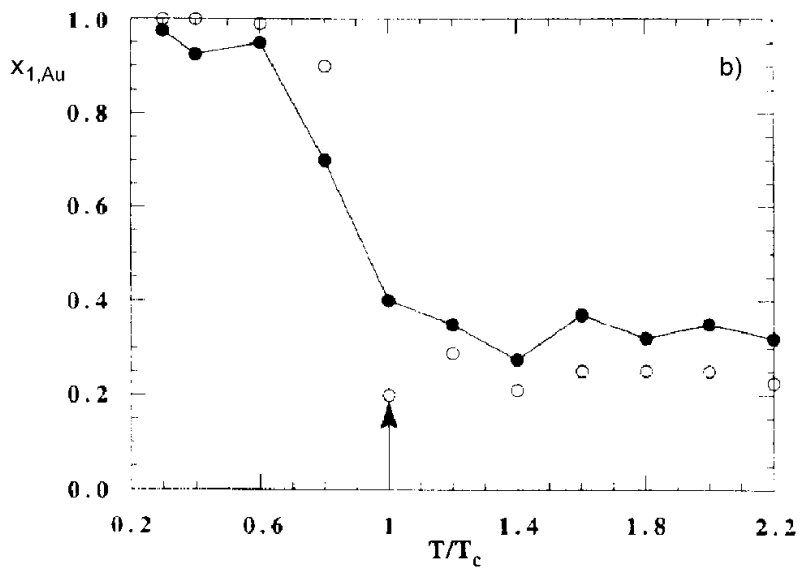
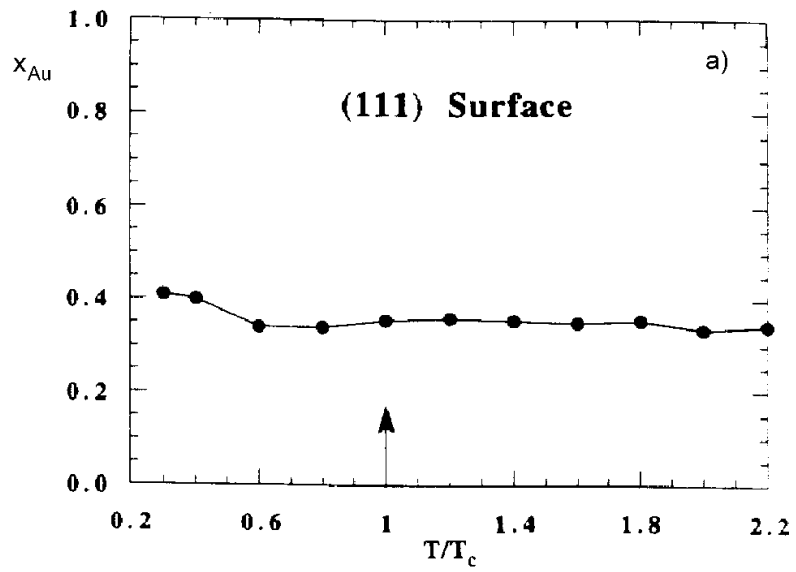


Abbildung 2.46: Au-Konzentration (a) und Au-Untergitterbesetzung (b) an einer (111)-Oberfläche gegen die Temperatur (nach Hou und Azzaoui [35]).

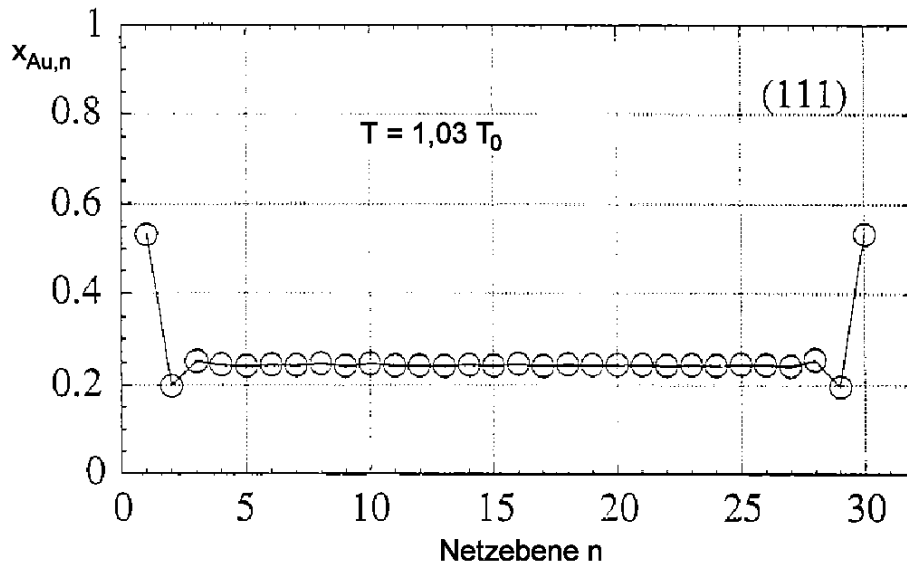


Abbildung 2.47: Au-Konzentration von (111)-Netzebenen in Abhängigkeit von der Tiefe (nach Hayoun et al. [37]).

Abweichung von der Volumenstöchiometrie sehr schnell ab und pflanzt sich nicht, im Gegensatz zu $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$, über mehrere Monolagen in das Volumen fort. Bereits die zweite Atomlage besitzt etwa wieder die dem Volumen entsprechende Stöchiometrie.

2.5 Fazit

Allgemein konnte in Experimenten wie Simulationen die Tendenz zur Segregation von Au an die freie Oberfläche von CuAu-Legierungen gefunden werden. Dies gilt für Oberflächen unterschiedlicher Indizierung wie auch für die verschiedenen untersuchten Kompositionen. Unter Umständen kann dieses Verhalten eine der Ordnungsparameterkomponenten an der Oberfläche

stabilisieren und auf der Skala der Volumenkorrelationslänge ein Segregationsprofil und damit ein Ordnungsparameterprofil implantieren. Die Oberfläche stellt in diesem Fall einen ausgedehnten Kondensationskeim für die in der ungeordneten Phase vorhandene kurzreichweitige Ordnung dar.

Diejenigen Ordnungsparameterkomponenten, die nicht von der Au-Segregation beeinflusst werden, zeigen ein anderes Verhalten, dass auch von der Zusammensetzung der Legierung abhängt. So wird die Ordnung in Cu_3Au parallel zur Oberfläche ($\Psi_{\alpha/\beta}$ bei (001)-Oberflächen und $\Psi_{\alpha/\beta/\gamma}$ bei (111)-Oberflächen) durch diese destabilisiert. Dies führt dazu, dass die oberflächen-nahe Ordnung bereits unterhalb des Phasenübergangs eine kontinuierliche Abnahme zeigt, die sich stark vom Verhalten des Volumens unterscheidet. Für $\text{CuAu}(001)$ hingegen zeigen MC-Simulationen, dass auch die laterale Ordnung stabilisiert werden kann. Im realen System wird sie auf Grund des Segregationsverhaltens jedoch unterdrückt.

Trotz der Vielzahl an Studien sind Details des Ordnungsverhaltens, z. B. der genaue Verlauf von Ordnungsparameterprofilen im Falle der oberflächeninduzierten Unordnung, von experimenteller Seite her weitestgehend unbekannt. Die bisher durchgeführten Experimente waren entweder extrem oberflächensensitiv, wie Elektronen- oder Ionenstreuversuche, und gaben nur Aufschluss über die Ordnung in der ersten oder den ersten beiden Atomlagen, oder sie ließen nur qualitative Aussagen über das Ordnungsverhalten in der Nähe der Oberfläche zu.

Ein Röntgenstreuexperiment an einem dünnen Legierungsfilm gestattet durch die kohärente Ausleuchtung des gesamten Systems in Richtung der Oberflächennormale eine detailreiche Rekonstruktion von Struktur- und Ordnungsparameterprofilen, wie es in Kapitel 4 beschrieben wird. Die Untersuchung der Ausdehnung des noch geordneten Bereichs der Probe erlaubt, bei bekannter Gesamtdicke, eine genaue Bestimmung der Ausdehnung des Entordneten Bereichs. Damit ist es erstmals möglich, an einem Modellsystem

für einen diskontinuierlichen Phasenübergang Vorhersagen verschiedener allgemeiner theoretischer Modelle über die Tiefenabhängigkeit des Ordnungsparameters zu überprüfen.

Epitaktisch gewachsene Filme besitzen gegenüber halbbunendlichen Systemen darüber hinaus einige prinzipielle Vorteile. Sie werden im Ultrahochvakuum (UHV) auf Substrate hoher Kristall- und Oberflächenqualität aufgewachsen. Bei geeigneten Wachstumsbedingungen ergeben sich Filme hoher Reinheit und ebenfalls hoher Kristall- und Oberflächenqualität. Eine Nachbehandlung der Oberfläche ist nicht notwendig und die Proben können im UHV verbleiben. Sie lassen bei Wahl eines geeigneten Substrats das Aufwachsen von Filmen mit verschiedener Oberflächenorientierung zu. Durch Variation des Substratmaterials können eine Vielzahl chemischer wie mechanischer Randbedingungen erzeugt und auf einfache Weise Proben unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt werden. Über andere Wachstumsparameter wie Aufwachsdauer, -rate und -temperatur lassen sich wesentliche Realstruktureigenschaften wie die Dicke des Systems und evtl. auch seine Rauigkeit beeinflussen.

Die Ergebnisse zu den Messungen des Ordnungsverhaltens an den verschiedenen Oberflächen, die in Abschnitt 2.4 vorgestellt wurden, legen nahe, dass sich dünne $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ - und $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Filme für Streuexperimente eignen, in denen der Verlust der lateralen Ordnung (Ordnungsparameterkomponenten Ψ_α und Ψ_β bei (001) -Oberflächen bzw. Ψ_α , Ψ_β und Ψ_γ bei (111) -Oberflächen) untersucht werden könnte. Für das Studium des Segregationsverhaltens eignen sich $\text{CuAu}(001)$ - und $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Filme am besten. Hier könnte darüber hinaus, bei Wahl eines geeigneten Substrats, von beiden Grenzflächen her ein Segregationsprofil implantiert werden, was je nach Vorzeichen der Segregationsamplitude und nach der Schichtdicke zu einer stärkeren Stabilisierung der einen Ordnungsparameterkomponenten oder zu Frustrationseffekten führen kann.

Kapitel 3

Mean Field-Theorie und kritische Benetzung in binären Legierungsfilmern

Im folgenden Kapitel sollen generelle Modelle für die Auswirkung einer Oberfläche auf einen Phasenübergang 1. Ordnung diskutiert werden. Es sollen die jeweils notwendigen Voraussetzungen und die Vorhersagen für das thermodynamische Verhalten an Oberflächen, insbesondere in Hinblick auf das Legierungssystem CuAu, beleuchtet werden.

3.1 Mean Field-Theorie des Ordnungsverhaltens an Oberflächen

Eine erste Abschätzung, wie das Ordnungsverhalten eines Systems durch die Existenz einer Oberfläche verändert werden kann, kann die Mean Field-Theorie liefern. Im Falle des Segregationsverhaltens an einer $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Oberfläche konnten Mecke und Dietrich [32] im Rahmen dieser Theorie die

experimentellen Ergebnisse von Buck et al. [29] und Reichert et al. [15] in sehr guter Übereinstimmung bestätigen.

Ein Zugang, das Verhalten eines Systems in der Nähe eines Phasenübergangs im Rahmen der Mean-Field-Theorie zu beschreiben bietet die Landau-Theorie. Dieser liegt zu Grunde, dass sich die Freie Energie $F(\Psi)$ in der Nähe eines Phasenübergangs als eine Funktion lediglich einer Variablen, des Ordnungsparameters Ψ , darstellen lässt. Ein System wird dann den Zustand annehmen, dessen Ordnungsparameter die Freie Energie minimiert. Im Falle eines kontinuierlichen Phasenübergangs verschiebt sich dieser Zustand bei Annäherung der Temperatur an die Phasenübergangstemperatur T_0 immer weiter zu $\Psi = 0$, wo sich beim Phasenübergang ein breites Minimum in der Freien Energie ausbildet (siehe Abb. 3.1 (b)). Bei diskontinuierlichen Phasenübergängen sind der ungeordnete ($\Psi = 0$) und ein oder mehrere geordnete Zustände ($\Psi \neq 0$) entartet (siehe Abb. 3.1 (a)). Jede Abweichung der Temperatur von T_0 hebt diese Entartung schlagartig auf.

Es wird davon ausgegangen, dass der mittlere Ordnungsparameter auf Grund der Translationsinvarianz des Systems in alle Richtungen nicht vom Ort im System abhängt. Dies ändert sich, wenn das System eine Oberfläche besitzt. Damit kann der Ordnungsparameter von der Koordinate senkrecht zur Oberfläche (z -Richtung) abhängen. Desweiteren kann der Ordnungsparameter an der Oberfläche, im Weiteren mit $\Psi_1 = \Psi(z = 0)$ bezeichnet, z. B. wegen fehlender Nachbaratome oder veränderter Wechselwirkung der Konstituenten untereinander einen zusätzlichen Beitrag $f_1(\Psi)$ zur Freien Energie

$$F(\Psi) = \int_{-\infty}^0 dz \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial z} \right)^2 + f(\Psi) + \delta(z) f_1(\Psi) \right] \quad (3.1)$$

liefern.

In der einfachsten Form lassen sich die Volumen- und Oberflächenbeiträge

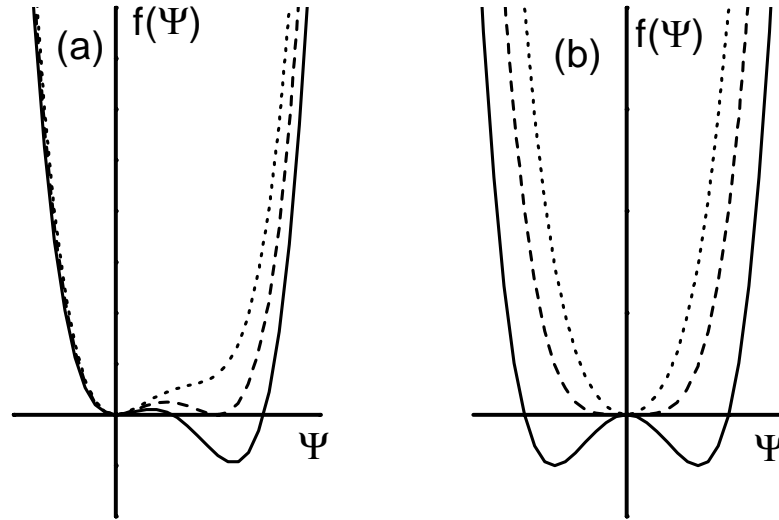


Abbildung 3.1: Freie Energie-Dichte $f(\Psi)$ im Volumen für einen diskontinuierlichen (a) und für einen kontinuierlichen Phasenübergang (b) bei verschiedenen Temperaturen oberhalb (gepunktete Linien), unterhalb (durchgezogene Linien) und bei der Phasenübergangstemperatur T_0 (gestrichelte Linien).

zur Freien Energie als Entwicklung

$$f(\Psi) = -H\Psi + \frac{a(T)}{2}\Psi^2 + \frac{b}{x}\Psi^x + \frac{c}{y}\Psi^y, \quad (3.2)$$

und

$$f_1(\Psi) = -H_1\Psi + \frac{a_1}{2}\Psi^2. \quad (3.3)$$

nach Potenzen des Ordnungsparameters Ψ bzw. Ψ_1 darstellen. Die Größen H und H_1 beschreiben zum Ordnungsparameter konjugierte Felder, die im Volumen (H) bzw. auf die Oberfläche (H_1) wirken. Welche Potenzen ($[x, y]$) für die Entwicklung relevant sind, hängt von der Symmetrie des Ordnungsparameters ab. Sie bestimmen zusammen mit den Koeffizienten, ob es sich um

einen kontinuierlichen oder einen diskontinuierlichen Phasenübergang handelt. Abb. 3.1 zeigt Beispiele für beide Typen von Phasenübergängen, links einen diskontinuierlichen mit $[x, y] = [3, 4]$, rechts einen kontinuierlichen mit $[x, y] = [4, 6]$. Die Temperatur geht hier in Form des Koeffizienten $a(T)$ in (3.2) ein.

Für die Legierungen Cu_3Au , CuAu und CuAu_3 konnten die Koeffizienten in der Entwicklung der Freien Energie (3.2) explizit errechnet werden. Chakraborty und Xi [46] haben dafür die Freie Energie aus Berechnungen mit mikroskopischen Hamiltonians mit einer Entwicklung nach Potenzen des Ordnungsparameters angepasst. Cu_3Au und CuAu_3 weisen einen kubischen Term $\propto \Psi^3$ auf, der die Diskontinuität beim Phasenübergang beschreibt. Dieser Term fehlt bei der Legierung CuAu , was auch aus Symmetrieüberlegungen ersichtlich ist. Maßgeblich für die korrekte Beschreibung des Phasenübergangs 1. Ordnung ist ein negativer Koeffizient im Glied $\propto \Psi^4$.

Auf welche Weise sich der Phasenübergang in der Nähe der Oberfläche abspielt, hängt (bei verschwindenden Feldern H und H_1) vom Verhältnis der Koeffizienten a_1 und a ab. Abb. 3.2 zeigt ein generisches Phasendiagramm in den Koeffizienten a und a_1 . Ist $a_1 > 0$, so wird die Ordnung an der Oberfläche auf Grund des positiven Beitrags zur Freien Energie unterdrückt [48, 47].

Auch hier müssen wiederum einige Fälle unterschieden werden. Für $a_1 < \sqrt{a^*}$ mit $a^* = a(T = T_0)$ ist der Ordnungsparameter an der Oberfläche geringer als der des Volumens, springt jedoch auch bei T_0 von $\Psi_1(T_0^-) \neq 0$ diskontinuierlich auf $\Psi_1(T_0^+) = 0$, wie die linke Seite von Abb. 3.3 zeigt. Ist $a_1 \geq \sqrt{a^*}$, so weist $\Psi_1(T)$ bis zum Erreichen der Phasenübergangstemperatur ein kontinuierliches Verhalten auf. Eine Entwicklung von $\Psi_1(T)$ um $a = a^* = a(T = T_0)$ führt zu einem Potenzgesetz $\Psi_1(T) \propto t^{\beta_1}$ mit einem Exponenten $\beta_1^{\text{MF}} = 0,5$ ($\beta_1^{\text{MF}} = 1/3$ für $a_1 = \sqrt{a^*}$). Die Verminderung gegenüber der Volumenordnung gilt nicht nur die Oberfläche bei $z = 0$, in einem realen System z. B. die erste Atomlage, sondern pflanzt sich weiter in das System

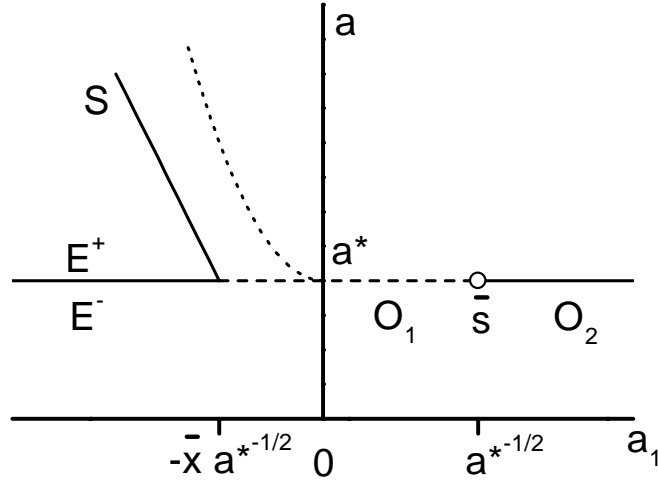


Abbildung 3.2: Phasendiagramm in a und a_1 (nach [47]). Die horizontale Linie bei $a(T) = a^*$ markiert den diskontinuierlichen Phasenübergang im Volumen. Im Bereich der unterbrochenen Linie verläuft auch der Phasenübergang an der Oberfläche diskontinuierlich. Links und rechts davon (durchgezogene Linien) zeigt Ψ_1 ein kontinuierliches Verhalten.

fort (Abb. 3.3 oben). Im letzteren der geschilderten Fälle entsteht ein ganzer (nahezu) entordneter Bereich mit einer Ausdehnung D_{dis} an der Oberfläche (Abb. 3.3 oben rechts).

Es bildet sich ein Ordnungsparameterprofil, das den geordneten und den ungeordneten Teil des Systems voneinander trennt, und dessen Abstand von der Oberfläche mit Annäherung an die Phasenübergangstemperatur logarithmisch divergiert. Die Amplitude dieses Wachstumsgesetzes

$$D_{\text{dis}} = \xi_{\text{bulk}} \cdot \ln \left(\frac{1}{t} \right) \quad (3.4)$$

ist dabei die Volumenkorrelationslänge ξ_{bulk} [49]. Tatsächlich konnte ein sol-

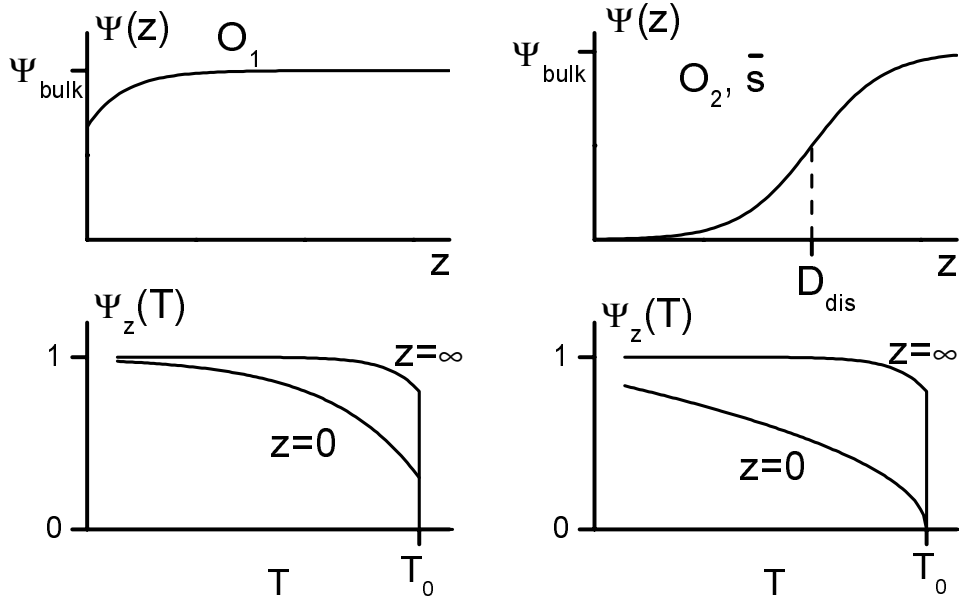


Abbildung 3.3: Oben: Ordnungparameterprofile für die Phasenübergänge (nach Abb. 3.2) O_1 (links) und O_2 und \bar{s} (rechts). Unten: Zugehörige Temperaturabhängigkeit $\Psi_z(T)$ an der Oberfläche ($z = 0$) und im Volumen ($z = \infty$)

ches Verhalten an einer $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Oberfläche experimentell [25] und an einer $\text{CuAu}(111)$ -Oberfläche mittels MC-Simulationen [27] bereits gefunden werden (siehe Kapitel 2.4).

Die Grenzfläche kann durch zwei Längenskalen charakterisiert werden, die Korrelationslänge entlang der Fläche ξ_{\parallel} und die senkrecht zur Oberfläche ξ_{\perp} . Letztere beschreibt die Ausdehnung der Grenzfläche (in z -Richtung) und auch sie divergiert, jedoch weniger stark mit

$$\xi_{\perp} = \xi_{\text{bulk}} \cdot \sqrt{\ln\left(\frac{1}{t}\right)}. \quad (3.5)$$

Für die Korrelationslänge parallel zur Oberfläche kann ebenfalls ein Potenzgesetz $\xi_{\parallel} = t^{-\nu_{\parallel}}$ hergeleitet werden, bei dem der Exponent $\nu_{\parallel} = 1$ ist.

Dieses Verhalten tritt nur auf, wenn die Wechselwirkungen innerhalb des

Systems kurzreichweitig sind, wie etwa die, die in den eingangs diskutierten CuAu-Legierungen die für die langreichweitige Ordnung wesentliche Rolle spielen. Existieren im System langreichweitige Wechselwirkungen, so ändert dies das Verhalten von D_{dis} zu einem Potenzgesetz $t^{-1/3}$ [50, 51].

Damit sagt die Mean Field-Theorie universelle Exponenten für das Verhalten von thermodynamischen Größen an Oberflächen voraus, die im Volumen bei diskontinuierlichen Phasenübergängen nicht existieren. Für die im Folgenden vorgestellten Experimente wesentlich sind die Exponenten $\beta_1 = 1/2$ für den Zerfall des Oberflächen-Ordnungsparameters Ψ_1 , $\beta_s = 0(\log)$ für das Wachstum der ungeordneten Schicht D_{dis} und $\nu_{\perp} = 0(\sqrt{\log})$ für das Anwachsen der Grenzflächenbreite σ_{od} .

Die bei $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ entdeckte kontinuierliche Abnahme des Ordnungsparameters und das Anwachsen eines entordneten Bereichs an der Oberfläche legen nahe, dass das oben beschriebene Modell auch für diese binäre Legierung gilt. Allerdings konnte experimentell bisher nicht der genaue Verlauf des Ordnungsparameterprofils an der Oberfläche bestimmt werden. Viele der in Kapitel 2 zitierten Experimente und Simulationen weisen einige Diskrepanzen zu den Vorhersagen der MF-Theorie auf, wie z. B. abweichende Oberflächenexponenten β_1 . Grund hierfür könnten Fluktuationen der Position der Grenzfläche zwischen geordneter und ungeordneter Phase sein, und damit Fluktuationen des Ordnungsparameters in der Nähe der Oberfläche, die im Rahmen der Mean Field-Theorie nicht berücksichtigt werden.

Das logarithmische Anwachsen der Dicke der Hochtemperaturphase im Allgemeinen und bei Cu_3Au im Besonderen ist aus Benetzungsphasenübergängen bekannt. Wie genau die Verknüpfung hierzwischen aussieht und ob sich Vorhersagen der Theorie zu Benetzungsphasenübergängen von denen der Mean Field-Theorie unterscheiden, soll im nächsten Abschnitt besprochen werden.

3.2 Kritische Benetzung in binären Legierungen

Benetzungsphasenübergänge spielen in Natur wie Technologie eine äußerst wichtige Rolle. Die Untersuchungen sowohl experimenteller als auch theoretischer Art sind so zahlreich, dass hier nur auf die für die vorliegende Arbeit relevanten Aspekte eingegangen werden soll.

3.2.1 Kritische Benetzung und oberflächeninduzierte Unordnung

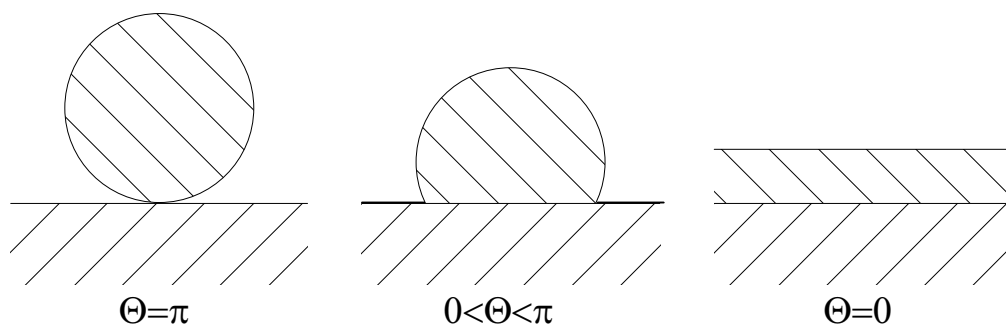


Abbildung 3.4: Das klassische Beispiel für verschiedene Benetzungszustände: Ein Tropfen an einer glatten Oberfläche, dessen Oberfläche mit der Wand an der Kontaktstelle einen Winkel $\Theta = 0$ (vollständige Benetzung, links), $0 < \Theta < \pi$ (partielle Benetzung, Mitte) bzw. $\Theta = \pi$ (vollständige Entnetzung, rechts) einschließt.

Das klassische Bild zur Beschreibung von Benetzungsphänomenen ist ein Tropfen einer Flüssigkeit - im Gleichgewicht mit seiner Gasphase - an einer glatten Wand, dessen Oberfläche mit der Wand an der Kontaktstelle einen Winkel Θ einschließt (siehe Abb. 3.4). In Abhängigkeit von diesem Benetzungswinkel können drei Fälle unterschieden werden, vollständige Benetzung

($\Theta = 0$), partielle Benetzung ($0 < \Theta < \pi$) und vollständige Entnetzung ($\Theta = \pi$). Bei einem Benetzungsphasenübergang ändert sich der Zustand von partieller zu vollständiger Benetzung. In der Regel handelt es sich hierbei um einen Phasenübergang 1. Ordnung [52], bei dem die Dicke der im Endzustand benetzenden Schicht diskontinuierlich von mikroskopische auf makroskopische Werte springt.

Verhält sich die Dicke der benetzenden Schicht bei Annäherung an die Benetzungstemperatur T_W dagegen kontinuierlich und divergiert, so spricht man von einem kritischen Benetzungsphasenübergang. Von theoretischer Seite her wurden solche Phasenübergänge seit langem diskutiert, sowohl für Systeme mit langreichweitigen Kräften [53, 54] als auch bei kurzreichweitigen Wechselwirkungen [55, 47, 56]. Ein experimenteller Nachweis für ein solches Verhalten konnte jedoch erst 1996 von Ragil et al. [57] bzw. 1999 von Ross et al. [58] erbracht werden. Eine Übersicht zu diesem Thema bieten Dietrich [59] und Parry [60].

Sowohl die ersten Überlegungen zu oberflächeninduzierter Unordnung [48] als auch die entsprechenden Experimente [21, 25] haben gezeigt, dass zwischen diesem Phänomen und kritischer Benetzung eine enge Verwandtschaft besteht. Dabei entspricht der Wand - im Falle des klassischen Beispiels der Benetzung - die freie Oberfläche des Systems, die bei Annäherung an die Volumenphasenübergangstemperatur von der Hochtemperaturphase des Systems - hier der ungeordneten Phase - benetzt wird. Diese trennt den noch geordneten Teil des Systems und die Wand voneinander und ihre Dicke divergiert logarithmisch (vgl. (3.4)). Abb. 3.5 zeigt eine Skizze eines Zustands nahe der Phasenübergangstemperatur T_0 .

Von Benetzungsphasenübergängen ist bekannt, dass Fluktuationen der Position der Grenzfläche, die die beteiligten Phasen voneinander trennt, für das thermodynamische Verhalten eine wichtige Rolle spielen. Deshalb liegt es nahe, die Auswirkungen dieser Fluktuationen im Falle der oberflächenindu-

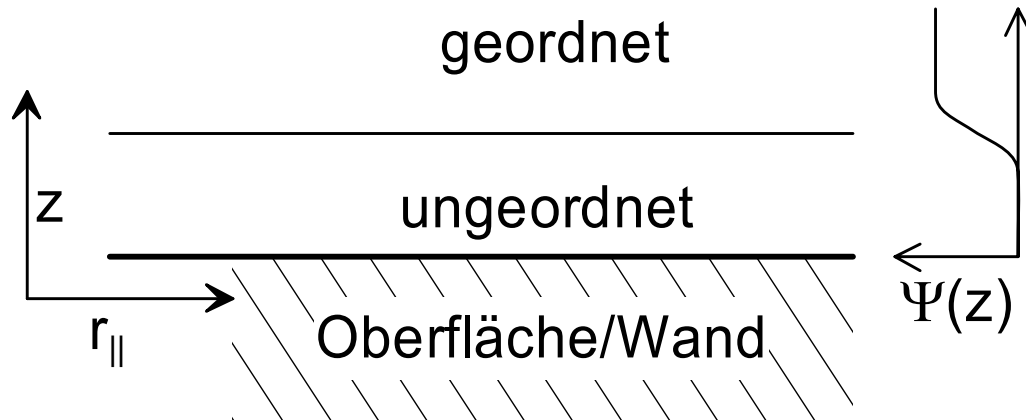


Abbildung 3.5: Glatte Grenzfläche zwischen der geordneten Phase und der ungeordneten Phase, die die Wand/Oberfläche benetzt. Das rechte Diagramm zeigt das zugehörige MF-Ordnungsparameterprofil.

zierten Unordnung auch mittels Methoden aus der Theorie zu Benetzungsphasenübergängen zu untersuchen. Zahlreiche Arbeiten haben sich mit diesen Auswirkungen beschäftigt [61, 62, 63, 64]. Dabei zeigte sich, dass die obere kritische Dimension für einen Benetzungsphasenübergang $d_c = 3$ ist [61], d. h. Korrekturen gegenüber der Mean Field-Theorie auf Grund von Fluktuationen werden in $d \leq 3$ Dimensionen wichtig und können das kritische Verhalten ändern. Für zweidimensionale Ising-Systeme lässt sich das Benetzungsverhalten noch exakt berechnen [65]. Zur Untersuchung dreidimensionaler Systeme muss auf Modelle mit effektiven Potentialen für die fluktuierende Grenzfläche zurückgegriffen werden. Deren Position $D_{\text{dis}}(\mathbf{r}_{\parallel})$ ist im Gegensatz zur Mean Field-Theorie vom Ort entlang der Oberfläche \mathbf{r}_{\parallel} abhängig (siehe Abb. 3.6).

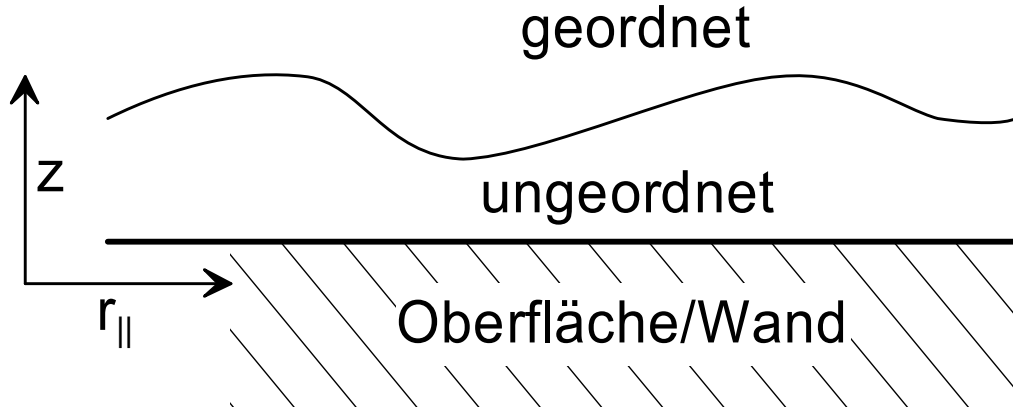


Abbildung 3.6: Modell für eine fluktuierende Grenzfläche zwischen geordneter und ungeordneter Phase in der Nähe einer Wand/Oberfläche (nach [63])

3.2.2 Effektive Potentiale für die fluktuierende Grenzfläche

Modelle mit effektiven Potentialen beschreiben die Freie Energie nicht in Abhängigkeit des Ordnungsparameters Ψ , sondern in Abhängigkeit von der Position der Grenzfläche $D_{\text{dis}}(\mathbf{r}_{\parallel})$ innerhalb des Systems. Sie setzt sich aus zwei Beiträgen

$$F(D_{\text{dis}}(\mathbf{r}_{\parallel})) = \int d\mathbf{r}_{\parallel} \left[\frac{1}{2} \Sigma (\nabla D_{\text{dis}}(\mathbf{r}_{\parallel}))^2 + V(D_{\text{dis}}(\mathbf{r}_{\parallel})) \right] \quad (3.6)$$

zusammen. Der erste Term berücksichtigt die Zunahme der Freien Energie bei einer Krümmung der Grenzfläche um das Produkt aus der Grenzflächenspannung Σ und der zusätzlichen Oberfläche $\nabla D_{\text{dis}}(\mathbf{r}_{\parallel})^2$. Der zweite Term beschreibt das effektive Potential $V(z)$, in dem sich die Grenzfläche befindet. Dessen Form kann aus der Variation der Freien Energie mit der Position der (ebenen) Grenzfläche aus dem Mean Field-Ansatz in (3.1) abgeleitet werden [66].

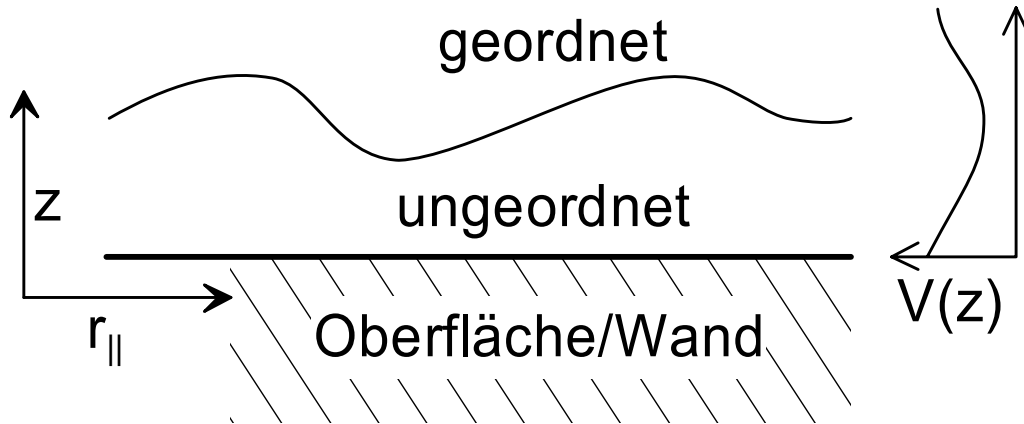


Abbildung 3.7: Effektives Potential (links) für die Grenzfläche zwischen den beteiligten Phasen (rechts) nach (3.2.2) (nach [61, 66])

Brezin et al. [61] und Lipowsky et al. [62] konnten für dieses effektive Potential für Temperaturen nahe bei T_0 , bei denen die Grenzfläche weit von der freien Oberfläche des Systems entfernt ist, die Näherung

$$V(z) = -a e^{-z/\xi_{\text{bulk}}} + b e^{-2z/\xi_{\text{bulk}}} \quad (3.7)$$

herleiten, wobei $b > 0$ gilt und ξ_{bulk} die Volumenkorrelationslänge der Hochtemperaturphase bezeichnet. (Dies gilt für ein System, in dem lediglich kurzreichweitige Wechselwirkungen herrschen. Bei langreichweitigen Wechselwirkungen zwischen der Grenzfläche und der Oberfläche/Wand kann das Potential durch einen algebraische Zerfall beschrieben werden.) Dieses Potential weist einen hohen repulsiven Anteil in der Nähe der Oberfläche und ein Minimum bei $z = \xi_{\text{bulk}} \cdot \ln \frac{2b}{a}$ auf. Für eine ebene Grenzfläche ergibt sich hiermit wiederum das kritische Verhalten aus der Mean Field-Betrachtung [66]. (3.6) zeigt jedoch, dass die Form der Freien Energie auch von der Spannung der Grenzfläche zwischen den beteiligten Phasen abhängt.

3.2.3 Kapillarwellenparameter ω

Eine renormierungsgruppentheoretische Untersuchung des oben genannten Modells hat gezeigt, dass der dimensionslose Parameter

$$\omega = \frac{k_B T_0}{4\pi \Sigma \xi_{\text{bulk}}^2} \quad (3.8)$$

das kritische Verhalten des Systems bestimmt. Dieser hängt von der Steifigkeit der Grenzfläche Σ ab [67]. Es muss zwischen verschiedenen Regimes unterschieden werden, die durch verschieden große Kapillarwellenparameter ω bzw. Grenzflächenspannungen Σ und damit durch verschieden starke Fluktuationen charakterisiert sind [68, 63]. Es gibt drei Regimes (Regime I: $0 \leq \omega \leq \frac{1}{2}$, Regime II: $\frac{1}{2} < \omega < 2$, Regime III: $2 < \omega$) in denen die verschiedenen Größen und Exponenten verschiedene Abhängigkeiten vom Kapillarwellenparameter ω zeigen. Tabelle 3.1 zeigt eine Zusammenfassung der relevanten Parameter in Abhängigkeit von ω . Die Mean Field-Ergebnisse aus Kapitel 3.1 stellen den Grenzfall $\omega = 0$ und damit $\beta_1 = 0,5$, $\nu_{\parallel} = 1$, $D_{\text{dis}} = \xi_{\text{bulk}} \ln(1/t)$ und $\sigma_{\text{od}} = \xi_{\text{bulk}} \sqrt{\ln(1/t)}$ dar.

Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu Aussagen der Mean Field-Theorie, in der sich universelle Exponenten für die besprochenen Systeme ergaben. Im Gegensatz hierzu hängen diese Exponenten im Wesentlichen von der Steifigkeit der Grenzfläche ab. Der Exponent β_1 beispielsweise variiert zwischen $0,5$ (β_1^{MF}) und 1 ($\beta_1^{\omega \geq 2}$), ν_{\parallel} wächst für $0 \leq \omega \leq 1/2$ von 1 auf 2 an und geht für $\omega \rightarrow 2$ gegen ∞ , wie Abb. 3.8 zeigt.

Eine weitergehende Analyse von Fisher und Jin [70, 71, 69, 72] hat gezeigt, dass höhere Terme in der Näherung für das effektive Potential $V(z)$ (Gleichungen (3.6) und (3.2.2)) und eine "harte" Wand bei $z = 0$ ($V(z < 0) = \infty$) zu einer z -Abhängigkeit der Grenzflächenspannung führt. Da die Grenzfläche nicht in den unphysikalischen Raum jenseits der Oberfläche (also außerhalb des Systems) eindringen kann, ändert sich ihr Verhalten in der Nähe der

Tabelle 3.1: Zusammenfassung des Verhaltens der wesentlichen Größen für die drei verschiedenen Regimes (nach [63, 51, 59, 69, 27])

ω	I : $0 < \omega \leq 1/2$	II : $1/2 < \omega < 2$	III : $\omega > 2$
$\frac{D_{\text{dis}}}{\xi_{\text{bulk}}}$	$(1 + 2\omega)\nu_{\parallel} \cdot \dots \ln \frac{1}{t}$	$\sqrt{8\omega} \nu_{\parallel} \left(\ln \frac{1}{t} - \dots \frac{2+\omega}{8} \ln \ln \frac{1}{t} \right)$	$\frac{\sqrt{8\omega}}{Ct} \left[\ln \frac{1}{Ct} + \dots \ln \ln \frac{1}{Ct} + \dots \right]$
ξ_{\parallel}	$t^{-\nu_{\parallel}}$	$t^{-\nu_{\parallel}} \left(\ln \frac{1}{t} \right)^{-\sqrt{\frac{\omega}{8}} \nu_{\parallel}}$	$\exp \left[\frac{1}{Ct} \left(\ln \frac{1}{Ct} + \dots \ln \ln \frac{1}{Ct} + O(1) \right) \right]$
ν_{\parallel}	$(1 - \omega)^{-1}$	$\left(\sqrt{2} - \sqrt{\omega} \right)^{-2}$	∞ (exp)
β_1	$\frac{1}{2} + \frac{\omega}{2}$	$\sqrt{2\omega} - \frac{\omega}{2}$	1
$\frac{\sigma_{\text{od}}}{\xi_{\text{bulk}}}$		$\nu_{\parallel} \left(\ln \frac{1}{t} \right)^{1/2}$	

Oberfläche. Für große Entfernungen D_{dis} gilt [69]

$$\Sigma(D_{\text{dis}}) = \Sigma_{\infty} + s(T, H, H_1, a_1) \cdot e^{-D_{\text{dis}}/\xi_{\text{bulk}}} + \dots \quad (3.9)$$

mit H, H_1, a_1 aus Gleichungen (3.2) und (3.3) (siehe Abb. 3.9). Dies kann auch dazu führen, dass bei kleinen ω ($\omega < 1/2$ [72]) der Benetzungsphasenübergang wiederum diskontinuierlich abläuft [70].

Letztendlich bedeutet dies, dass ein System i. A. nicht einem festen Punkt in einem der Regimes kritischer Benetzung zugeordnet werden kann. Vielmehr kann es auf Grund der Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der Entfernung der Grenzfläche von der Oberfläche eines oder sogar mehrere der Regimes aus Tabelle 3.1 durchlaufen.

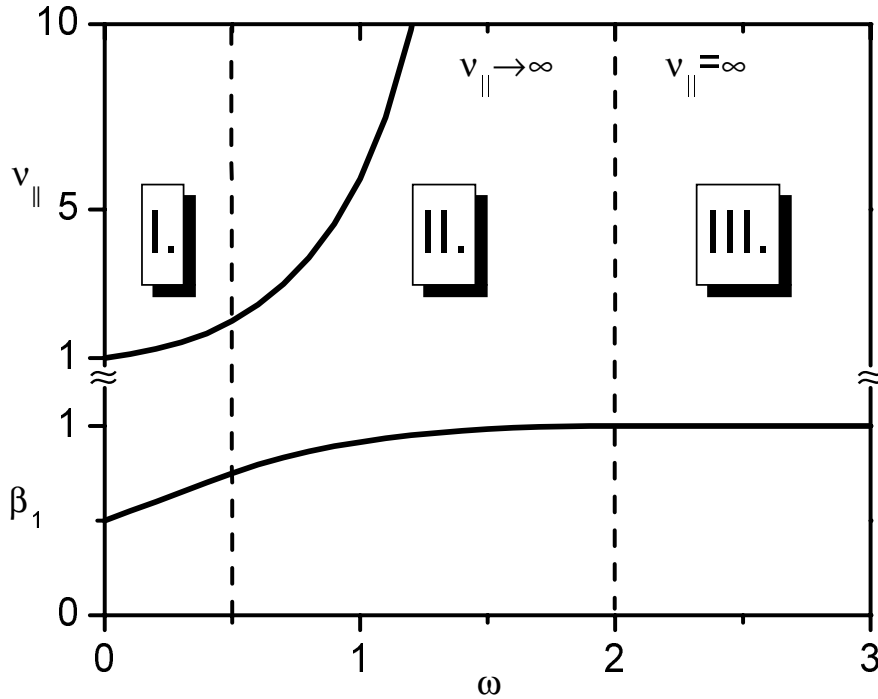


Abbildung 3.8: Die Exponenten ν_{\parallel} der Korrelationslänge entlang der Ordnungs-Unordnungs-Grenzfläche ($\xi_{\parallel} \propto t^{-\nu_{\parallel}}$, oben) und β_1 , der die kontinuierliche Abnahme der Ordnung an der Oberfläche beschreibt ($\Psi_1 \propto t^{\beta_1}$, unten), in Abhängigkeit vom Kapillarwellenparameter ω nach Tabelle 3.1.

3.2.4 Simulationen und Experimente

Bis heute existieren nur wenige Simulationen kritischer Benetzungsübergänge in kristallinen Stoffen. Studien bezüglich der Abschätzung des Kapillarwellenparameters ω in sc-Systemen (simple cubic, einfach kubische Systeme) liefern z.T. widersprüchliche Ergebnisse. Binder et al. haben in MC-Simulationen [73, 74, 75] keine nennenswerten Abweichungen vom MF-Verhalten gefunden, was auf einen sehr kleinen Wert von ω schließen läßt, obwohl er für dieses Isingmodell zwischen 0,25 [76] und 1 [73, 74] liegen sollte. Bereits für kleine ω der Größenordnung 0,2 bis 0,3 sollten jedoch für einige Exponenten erheb-

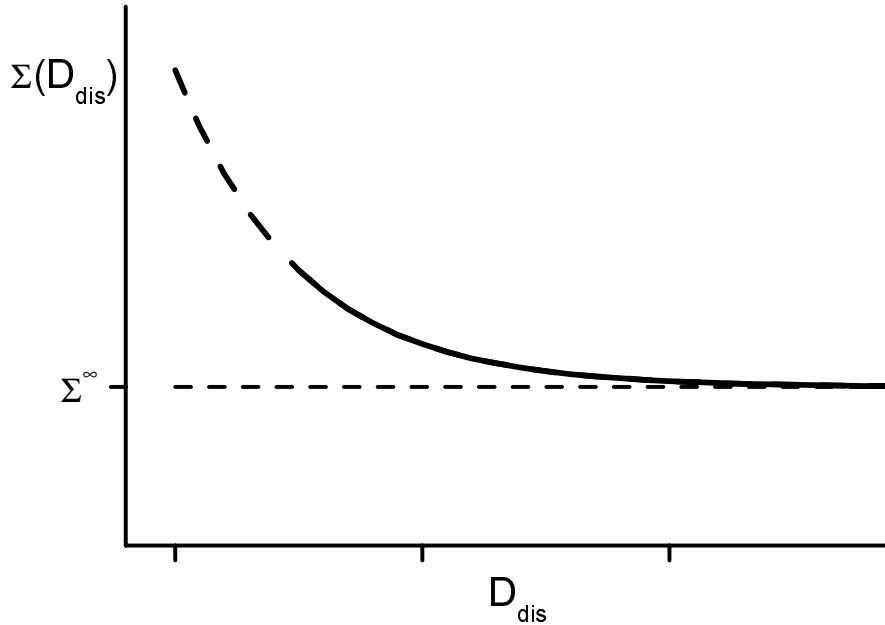


Abbildung 3.9: Abhängigkeit der Grenzflächenspannung Σ von der Position D_{dis} im System (nach [69]).

liche Abweichungen von der MF-Theorie zu erwarten sein [77]. Eine spätere Reanalyse der Daten aus [75] hat gezeigt, dass $\omega = 0.25$ z. T. mit den Ergebnissen vereinbar ist [78]. Ein mit MF-Vorhersagen inkonsistentes Ergebnis konnte bei Simulationen von Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergängen auf *fcc*-Gittern [27], *bcc*-Gittern [79] ($\omega = 0, 3$) und in Dünnsfilmsystemen [80, 81] ($\omega = 1, 8$) nachgewiesen werden.

Auch von experimenteller Seite gibt es nur wenige Hinweise darauf, in wie weit renormierungsgruppentheoretische Vorhersagen in realen Systemen realisiert sind. Eine erste direkte Messung der Dicke einer Benetzungsschicht bei einem System mit kurzreichweitigen Wechselwirkungen zwischen Grenzfläche und Oberfläche [58] (hier Methanolbenetzung einer freien Nonanober-

fläche) mittels Ellipsometrie zeigte keine wesentlichen Abweichungen vom MF-Verhalten.

Die in Kapitel 2 beschriebenen Experimente zur Bestimmung des Oberflächenordnungsparameters Ψ_1 und damit des Exponenten β_1 , der nach Tabelle 3.1 und Abb. 3.8 stark von ω abhängen sollte, liefern sehr widersprüchliche Ergebnisse, die zwischen $\beta_1 = 0,31$ [22] und $\beta_1 = 0,77$ [23] liegen. In zahlreichen der in Kapitel 2 beschriebenen Experimente konnten auch Hinweise auf diffuse Streusignale gefunden werden, die nicht der Volumenkorrelationslänge ξ_{bulk} zugeordnet werden können. Diese könnten von den Fluktuationen der Position der Grenzfläche zwischen Ordnung und Unordnung und somit von Fluktuationen des Ordnungsparameters in der Nähe der Oberfläche herrühren. Deren Korrelationslänge parallel zur Oberfläche ξ_{\parallel} sollte bei Erreichen der Phasenübergangstemperatur divergieren $\xi_{\parallel} \propto t^{-\nu_{\parallel}}$ (siehe Tabelle 3.1). Daher könnte sie Anlass zu einem diffusen Beitrag zu Streusignalen geben, dessen Verteilung im reziproken Raum immer schärfer wird.

Ein solcher Streubeitrag wurde z. B. von McRae et al. [22] bei LEED-Untersuchungen an einer $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Oberfläche gefunden. Die Amplitude dieses Beitrags sinkt bei Annäherung an die Phasenübergangstemperatur (siehe Abb. 2.13 a)). Dies ist insofern schlüssig, als sich die fluktuierende Grenzfläche logarithmisch mit der reduzierten Temperatur von der Oberfläche entfernt. Die zugehörige Ausdehnung im Realraum (siehe Abb. 2.13 b)) divergiert hier mit $\xi_{\parallel} \propto t^{-0,5}$, was allerdings weder mit Vorhersagen der Mean Field-Theorie ($\nu_{\parallel} = 1$) noch der Theorie zu kritischer Benetzung ($\nu_{\parallel}(\omega) \geq 1$) vereinbar ist. Desweiteren ist unklar, warum dieser Streubeitrag auch oberhalb der Phasenübergangstemperatur T_0 detektiert werden konnte. Hier sollte das gesamte System ungeordnet sein und die Grenzfläche nicht mehr existieren.

Auch in Röntgenstreuexperimenten von Dosch et al. [24] konnte ein diffuser Streubeitrag bei $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ nachgewiesen werden, dessen Brei-

te Rückschlüsse auf eine zugehörige Korrelationslänge von weit mehr als 100\AA zulässt (siehe Abb. 2.21). Leider liegen hier jedoch keine Daten über die Temperaturabhängigkeit dieser Größe vor. Bei den bereits zitierten He-Streuexperimenten an einer $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Oberfläche von Mannori et al. [26] (siehe Abb. 2.22) zeigen sich mit den LEED-Daten von McRae et al. vergleichbare Ergebnisse. Wiederum findet sich dieser Streubeitrag sowohl unterhalb als auch oberhalb von T_0 . Für $T > T_0$ kann er durch ein Potenzgesetz $\xi_{\parallel} \propto t^{-0,58}$ angenähert werden. Dieser Wert ist allerdings auf Grund der nur wenigen in die Anpassung mit einbezogenen Punkte mit einer großen Unsicherheit behaftet.

Ein ähnlicher, diffuser Streubeitrag konnte auch bei Röntgenstreuuntersuchungen an einer $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Oberfläche gefunden werden. Zhu et al. [44] haben in Experimenten in der Geometrie des streifenden Einfalls neben der scharfen Braggreflexion eine weitere gaußförmige Komponente detektiert. Deren Breite im reziproken Raum lässt auf eine zugehörige Korrelationslänge von ca. 25\AA sowohl parallel als auch senkrecht zur Oberfläche schließen, also weit mehr als die bekannte Volumenkorrelationslänge $\xi_{\text{bulk}} = 7,2\text{\AA}$ bei T_0 . Auf Grund der Form dieses Streubeitrag schreiben die Autoren dies Heterophasenfluktuationen zu. Es ist jedoch auch hier denkbar, dass der Streubeitrag von Fluktuationen der Grenzfläche zwischen geordneter und ungeordneter Phase herrührt. Die daraus resultierende Verteilung im reziproken Raum kann von der üblichen Lorentzform der diffusen Streuung abweichen [51, 82] und somit zu der beobachteten Intensitätsverteilung führen.

Prinzipiell stellt auch die Messung der Temperaturabhängigkeit dieser Komponente des Streusignals eine Möglichkeit dar, das thermodynamische Verhalten des untersuchten Systems zu klassifizieren. Dafür reicht jedoch die Dichte der Messpunkte in den o. g. Experimenten nicht aus. Wünschenswert wäre eine Messmethode, die direkt Aufschluss über das Ordnungsparameterprofil entlang der Oberflächennormale geben kann. Wie später in Kapitel 4

gezeigt wird, eignen sich hierzu in idealer Weise Röntgenstreuexperimente an dünnen Cu_3Au -Filmen.

3.3 Einfluss der Realstruktur

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich ausschließlich auf idealisierte homogene, halbumendliche Systeme mit glatter Oberfläche. Im Falle von experimentellen Untersuchungen stellt sich die Frage, wie Realstruktureigenschaften wie Oberflächenrauigkeit, die Endlichkeit des Systems (vor allem bei dünnen Filmen) oder lokale Verzerrungen auf Grund von Gitterfehlpassungen an das unterliegende Substrat das thermodynamische Verhalten beeinflussen.

3.3.1 Dünne Filme

Lipowsky und Gompper haben die Mean Field-Betrachtungen zu oberflächeninduzierter Unordnung auf Systeme endlicher Dicke L mit zwei freien Oberflächen ausgedehnt [83]. Das wichtigste und grundlegendste Ergebnis dieser Arbeit ist eine Verschiebung der Phasenübergangstemperatur, die weitreichende Konsequenzen für das Ordnungsverhalten in der Nähe der Oberflächen hat. Danach findet der Phasenübergang des "Volumens", d. h. in der Mitte des Films bei $z = L/2$, nicht bei $(T - T_0^\infty)/T_0^\infty = t = 0$ sondern bei $t^*(L) \propto L^{-1}$ statt.

Da das gesamte System bereits bei einer Temperatur unterhalb der Phasenübergangstemperatur des unendlichen Systems T_0^∞ entordnet, folgt, dass verschiedene Größen im System nicht mehr divergieren können (siehe Abb. 3.10). So kann die Korrelationslänge parallel zur Oberfläche nur noch bis zu einer Größe $\xi_{||}(t^*(L)) \propto L^{||}$ wachsen. Auch die Position und Breite der Grenzflächen zwischen der ungeordneten Phase an den Oberflä-

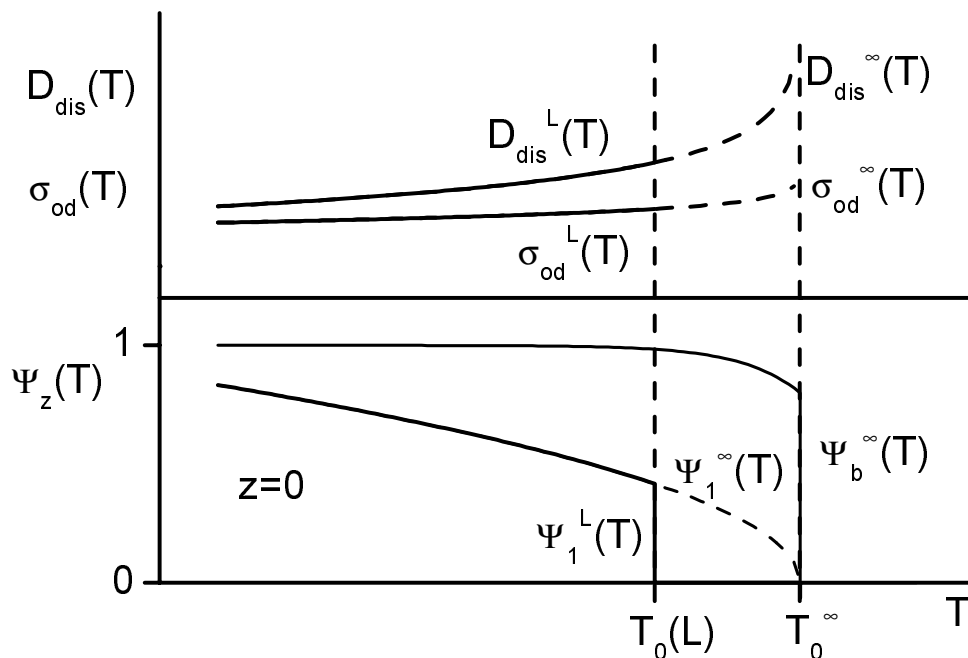


Abbildung 3.10: In einem endlichen System verschiebt sich der Phasenübergang von T_0^∞ zu $T_0(L)$. Die Divergenz von D_{dis} und σ_{od} wird abgeschnitten und der Ordnungsparameter an der Oberfläche Ψ_1 verhält sich diskontinuierlich.

chen und der geordneten innerhalb des Systems wachsen maximal bis auf $D_{\text{dis}}(t^*(L)) \propto \ln L$ bzw. $\xi_\perp(t^*(L)) \propto \sqrt{\ln L}$ (Abb. 3.10 oben). Bei $t = t^*(L)$ springt das Ordnungsparameterprofil $\Psi_L(z, t_-^*(L)) \neq 0$ diskontinuierlich auf $\Psi_L(z, t_+^*(L)) \equiv 0$, und damit auch der Ordnungsparameter an der Oberfläche $\Psi_1 = \Psi_L$ um einen Betrag $\Psi_1(t_-^*(L)) \propto L^{-\beta_1}$ (Abb. 3.10 unten). Diese Betrachtungen beziehen sich auf Systeme im Limes für große L . Erstaunlich ist, dass wegen der logarithmischen Abhängigkeit von D_{dis} von der reduzierten Temperatur t selbst bei Ausdehnungen von $L/\xi_{\text{bulk}} \approx 10^8$ realer Volumensysteme die Dicke der benetzenden, entordneten Schicht an der Oberfläche nur

auf mesoskopische Werte von einigen $10 \cdot \xi_{\text{bulk}}$ steigt.

Ein qualitativ übereinstimmendes Ergebnis wurde von Sornette [84] veröffentlicht, allerdings hier auch für Systeme mit geringer Ausdehnung. Bei letzterer Betrachtung stellte sich heraus, dass für Dicken unterhalb eines kritischen Wertes $L_c \propto a_1$, mit a_1 aus (3.3), im gesamten System kein Phasenübergang mehr stattfindet.

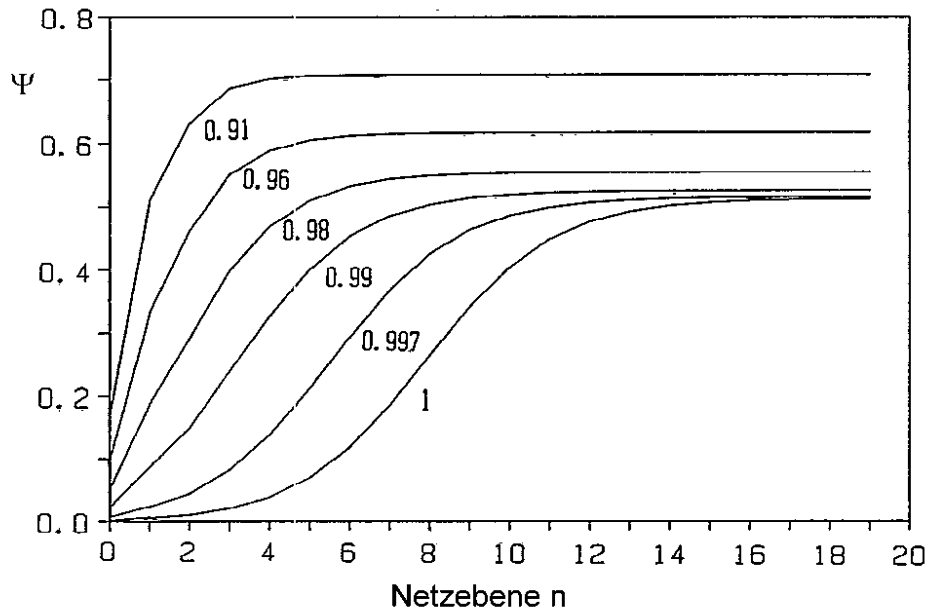


Abbildung 3.11: Ordnungsparameterprofile in einem endlichen $A_3B(111)$ -System (aus [85]).

Die Abhängigkeit der Phasenübergangstemperatur $T_0(L)$ bzw. $t^*(L)$ und des Oberflächenordnungsparameters $\Psi_1(t^*(L))$ am Phasenübergang von der Systemgröße L konnte auch in einem diskreten Mean Field-Modell für eine A_3B -Legierung bestätigt werden [85]. Abb. 3.11 zeigt die Ordnungsparameterprofile für ein System mit 39 (111)-Netzebenen. Aus diesen Profilen und weiteren für eine abnehmende Systemgröße wurden die Ordnungsparameter

an der Oberfläche und in der Mitte des Systems sowie die Phasenübergangstemperatur bestimmt.

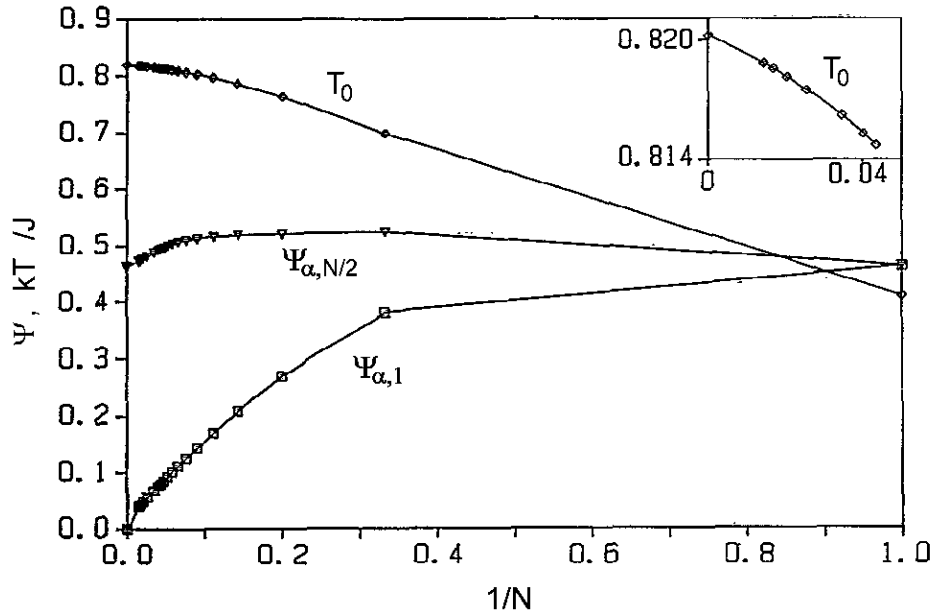


Abbildung 3.12: Abhängigkeit der Phasenübergangstemperatur T_0 (in Einheiten der Kopplungskonstante J) und des Ordnungsparameters beim Phasenübergang an der Oberfläche ($\Psi_{\alpha,1}$) und in der Mitte ($\Psi_{\alpha,N/2}$) eines endlichen $A_3B(111)$ -Systems von dessen Dicke N (aus [85]).

Für die Randbedingung einer konstanten Stöchiometrie von 3:1 in jeder Netzebene zeigt die Phasenübergangstemperatur die oben besprochene Abhängigkeit $t^*(L) \propto 1/L$. Auch der Ordnungsparameter an der Oberfläche $\Psi_1(t_*(L))$ zeigt einen wurzelförmigen Verlauf (siehe Abb. 3.12). Dieses Verhalten ändert sich bei größeren Systemen ($1/L \rightarrow 0$), wenn das Segregationsverhalten mit berücksichtigt wird.

3.3.2 Einfluss der Substrat-Grenzfläche

Da epitaktische Filme zu ihrer Herstellung auf ein Substrat aufgebracht werden, stellt sich die Frage, in wie weit das untersuchte System dadurch beeinflusst wird. Das angrenzende Substrat kann nicht nur die morphologischen [86], elektrischen [87] oder magnetischen [88] Eigenschaften des Systems verändern, sondern auch weitreichende Auswirkungen auf das thermodynamische Verhalten haben [89, 90, 91].

Wie diese in Hinblick auf die oberflächeninduzierte Unordnung und auf das Verhalten der Grenzfläche zwischen geordneter und ungeordneter Phase aussehen, ist weitestgehend unbekannt. Im hier diskutierten Fall von Phasenübergängen in CuAu-Legierungen ist zu beachten, dass mit dem Phasenübergang eine Änderung der Gitterkonstante einhergeht. Bei einem Filmsystem auf einem Substrat ist vorstellbar, dass diese Änderung und damit auch der Phasenübergang durch die Zwangsbedingung an der Substratseite zumindest gehemmt ist. Die damit verbundenen langreichweitigen elastischen Verzerrungen des Gitters würden zu einem zusätzlichen, langsam zerfallenden und repulsiven Term (repulsiv für $D_{\text{dis}} \rightarrow L$) in dem effektiven Potential für die fluktuierende Grenzfläche aus Gleichungen (3.6) und (3.2.2) führen. Untersuchungen für allgemeine langreichweitige Wechselwirkungen zwischen der Grenzfläche und der (freien) Oberfläche haben gezeigt, dass diese zu neuen Exponenten für die Wachstumsgesetze führen können. So ändert sich das logarithmische Wachstum der Entordneten Schicht aus (3.4) zu einem Potenzgesetz $t^{-\beta_s}$, bei dem der Exponent β_s vom Zerfall des langreichweitigen Potentials abhängt [50].

Um auch diese Effekte zu untersuchen, wurden bei den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten Legierungsfilme mit verschiedenen Randbedingungen hergestellt. Dies wurde einerseits durch die Nutzung verschiedener Substratmaterialien bewerkstelligt, andererseits aber auch durch Aufbringung einer Deckschicht, so dass sich beide Grenzflächen der Legierungsfilme

von der freien Oberfläche unterschieden.

3.3.3 Einfluss der Rauigkeit

Die strukturelle Rauigkeit kann ebenfalls das Benetzungsverhalten eines Systems beeinflussen. Zunächst einmal ändert eine der planaren gegenüber vergrößerte, raue Oberfläche das Gewicht des Oberflächenterms (3.3) in der Freien Energie (3.1). Damit kann die Rauigkeit die Position eines Systems im Phasendiagramm aus Abb. 3.2 zu größeren $|a_1|$ verschieben.

Fraglich ist, wie sich die strukturelle Rauigkeit auf die Position der Grenzfläche zwischen den beiden beteiligten Phasen aufprägt. Rejmer und Napiórkowski [92] konnten für in geringem Maße korrugierte Oberflächen zeigen, dass in der Freien Energie weitere Terme zu berücksichtigen sind, die zu einer Modifikation im Verhalten der (lokalen) Dicke der entordneten Schicht $D_{\text{dis}}(\mathbf{r}_{\parallel})$ führen. Diese hängt nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Morphologie der Oberfläche ab. Die durch die Oberfläche aufgeprägte Korrugation der Grenzfläche nimmt um so stärker ab, je weiter sie sich davon entfernt.

Parry et al. [93] haben diese Untersuchung auf stärkere Korrugationen erweitert. Dabei hat sich gezeigt, dass keine kritische Benetzung mehr stattfindet, falls die mittlere Auslenkung $A(\mathbf{r}_{\parallel})$ der Oberfläche einen kritischen Wert A^* überschreitet, der von der Größenordnung der Volumenkorrelationslänge ξ_{bulk} ist. Der Benetzungsphasenübergang verläuft dann diskontinuierlich. Bezieht man auch hier wiederum Fluktuationen der Grenzfläche mit ein, hängt der kritische Wert A^* vom Kapillarwellenparameter ω ab, und steigt gemäß $A^*/\xi_{\text{bulk}} = (2\omega)^{1/4}$ für $\omega > 1/2$ [94].

Neben der Notwendigkeit möglichst planparalleler Grenzflächen des zu untersuchenden Systems für die Röntgenstreuexperimente (siehe Kap. 4) liegt hierin ein weiterer Grund dafür vor, dass bei der Wahl der Substrate und dem

Wachstum der Legierungsfilme und eventueller Pufferschichten besonderer Wert auf extrem geringe Grenzflächenrauigkeiten gelegt werden muss.

Kapitel 4

Röntgenstreuung an dünnen Legierungsfilmen

Röntgenstrahlung mit Wellenlängen von der Größenordnung 1\AA bietet eine hervorragende Methode zur Untersuchung kristalliner Strukturen. Das Streubild liefert dabei Informationen über die Periodizitäten des Gitters und Abweichungen hiervon.

Abb. 4.1 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Streuexperiments. Ein einfallender Röntgenstrahl mit Wellenvektor \mathbf{k}_i trifft unter einem Winkel α_i bezüglich der Oberfläche (mit Normale \mathbf{n}) auf die Probe. Photonen mit dem Wellenvektor \mathbf{k}_f und damit mit einem Impulsübertrag

$$\vec{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f \quad (4.1)$$

können unter einem Winkel von 2θ bzgl. des einfallenden Strahls und α_f bzgl. der Oberfläche detektiert werden.

In den folgenden Abschnitten soll über die Verschiedenen in den hier beschriebenen Experimenten genutzten Streumethoden eingegangen werden. Dabei soll im Wesentlichen auf die Braggstreuung an dünnen Filmen eingegangen werden. Eine weitere Streumethode, die Messung der Röntgenreflek-

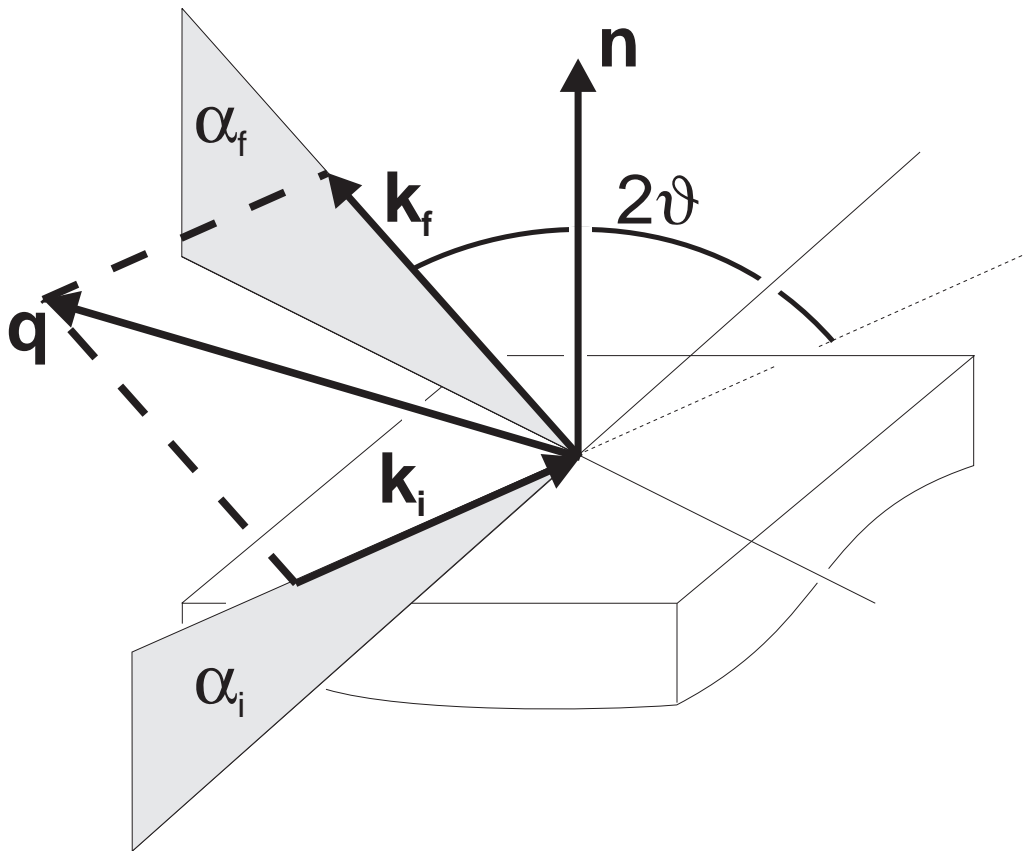


Abbildung 4.1: Prinzipieller Aufbau eines Röntgenstreuexperiments. \mathbf{n} bezeichnet die Oberflächennormale der Probe. Die Differenz des einfallenden und ausfallenden Wellenvektors \mathbf{k}_i und \mathbf{k}_f bildet den Impulsübertrag \mathbf{q}

tivität, wurde ebenfalls zur quantitativen Charakterisierung der Schichten genutzt, weshalb sie ebenfalls besprochen werden soll.

4.1 Braggstreuung an dünnen Filmen

4.1.1 Idealisiertes System

Gittersumme

Ausgangspunkt für die Berechnung der Intensitätsverteilung $I(\mathbf{q}) \propto |f(\mathbf{q})|^2$ für ein gegebenes System ist die Gittersumme, die Summe der Streubeiträge aller Atome. Für ein System mit $N_x \cdot N_y \cdot N_z$ Einheitszellen mit jeweils M Atomen ergibt sich

$$f(\mathbf{q}, \lambda) = \sum_{n_x=-\frac{N_x}{2}}^{\frac{N_x}{2}} \sum_{n_y=-\frac{N_y}{2}}^{\frac{N_y}{2}} \sum_{n_z=-\frac{N_z}{2}}^{\frac{N_z}{2}} \sum_{m=1}^M \langle f_m^{\text{Atom}}(q, \lambda) \exp(i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(n_x, n_y, n_z, m)) \rangle. \quad (4.2)$$

$f_m^{\text{Atom}}(q, \lambda)$ bezeichnet den Atomformfaktor, d.h. die Fouriertransformierte der Elektronendichteverteilung eines Atoms der Sorte m . Dieser besteht aus einem lediglich vom Impulsübertrag q abhängigen Teil und einer q - und λ -abhängigen Dispersionskorrektur

$$f^{\text{Atom}}(q, \lambda) = f^{\text{Atom}}(q) + f'(q, \lambda) + i f''(q, \lambda). \quad (4.3)$$

Das thermische Mittel $\langle f_m^{\text{Atom}}(q, \lambda) \rangle$ geht in (4.2) ein. Für ein idealisiertes Volumensystem mit unendlicher Ausdehnung ($N_{x,y,z} \rightarrow \infty$) wird (4.2) zu

$$f(\mathbf{q}, \lambda) = f^{\text{EZ}}(\mathbf{q}, \lambda) \delta(\mathbf{q} - \mathbf{G}_{hkl}). \quad (4.4)$$

$f^{\text{EZ}}(\mathbf{q}, \lambda)$ stellt den Strukturfaktor einer Einheitszelle dar. Enthält diese mehr als ein Atom, kann dies für bestimmte reziproke Gittervektoren \mathbf{G}_{hkl} zu destruktiver Interferenz führen. Bei einer *fcc*-Anordnung (siehe Abb. 2.2 Mitte) mit vier Atomen pro Einheitszelle heben sich z. B. bei $\mathbf{G}_{hkl} = (001)$ Streubeiträge benachbarter (001)-Netzebenen gerade auf. Diese Interferenz führt zu den bekannten Auswahlregeln für *fcc*-Gitter, nach denen $f^{\text{EZ}}(\mathbf{q}, \lambda) = 0$ für

gemischte gerade und ungerade Indizes h, k, l ist. Der Fall eines Legierungssystems mit verschiedenen Atomsorten innerhalb einer Einheitszelle wird ab Seite 98 behandelt.

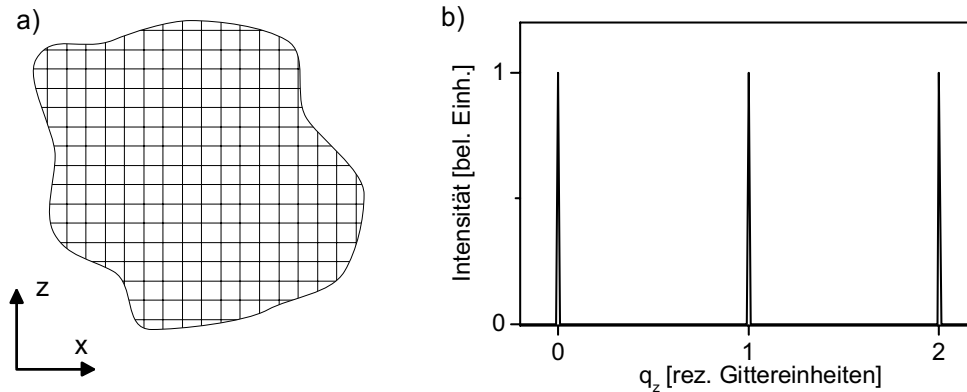


Abbildung 4.2: Unendlich ausgedehntes System im Realraum (a)) und im reziproken Raum (b))

In einem Experiment weicht die Form dieser Intensitätsmaxima auf Grund von Imperfektionen des Kristallgitters, endlicher Kohärenzlänge des Röntgenstrahls und dynamischen Streueffekten von einer δ -Funktion (Abb. 4.2) ab und zeigt eine mehr oder weniger scharfe Verteilung um einen reziproken Gittervektor. Im folgenden Abschnitt werden Modelle in kinematischer Näherung besprochen, in der dynamische Streueffekte außer Acht gelassen werden. Die Ergebnisse gelten damit nur in einiger Entfernung (im Impulsraum) von einem Braggreflex, oder für den Fall einer geringen Anzahl von Streuzentren, wie beispielsweise bei einem Filmsystem. Auf einige der o. g. Aspekte soll später eingegangen werden, z. B. auf optische Eigenschaften des untersuchten Materials (Abschnitt 4.2) und Imperfektionen des Kristallgitters (Abschnitt 4.1.3).

Halbunendliches System

Besitzt ein System eine wohldefinierte Oberfläche, weicht die zugehörige Intensitätsverteilung in starkem Maße von der des unendlich ausgedehnten Systems ab. Die Gittersumme

$$f(\mathbf{q}, \lambda) = \sum_{n_x=-\infty}^{\infty} \sum_{n_y=-\infty}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} \sum_{m=1}^M \langle f_m^{\text{Atom}}(q, \lambda) \exp(i \mathbf{q} \mathbf{r}(n_x, n_y, n_z, m)) \rangle \quad (4.5)$$

berücksichtigt dann nur noch den Halbraum $z \geq 0$. Parallel zur Oberfläche ergeben sich hiermit weiterhin δ -Funktionen

$$f(\mathbf{q}_{\parallel}, q_z) = \delta(\mathbf{q}_{\parallel} - \mathbf{G}_{hk}) \cdot \sum_{n_z=1}^{\infty} \sum_{m=1}^M \langle f_m^{\text{Atom}}(q) \exp(i \mathbf{q} z(n_z, m)) \rangle \quad (4.6)$$

(für festes λ). Senkrecht zur Oberfläche (z -Richtung) weist ein solches System jedoch weitreichende Ausläufer auf, sogenannte Braggstäbe (CTR, crystal truncation rod) [95] (siehe Abb. 4.3). (Auf die Mittelung soll im Weiteren aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet werden.)

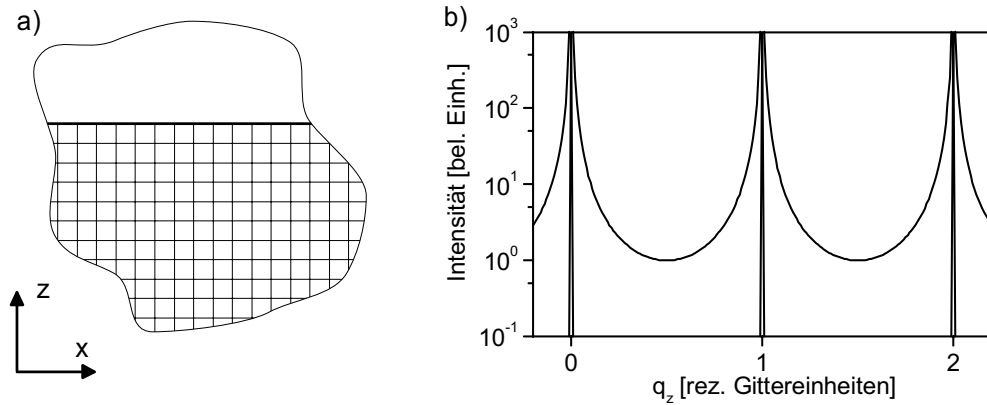


Abbildung 4.3: Halbunendliches System a) im Realraum und b) im reziproken Raum. Im Vergleich in b) die in z -Richtung scharfen Braggreflexe eines unendlich ausgedehnten Gitters.

Im vereinfachten Fall eines einkomponentigen Systems (mit konstantem Netzebenenabstand a_z) wird (4.6) zu

$$f(\mathbf{q}) = \delta(\mathbf{q}_{\parallel} - \mathbf{G}_{hk}) \cdot \sum_{n_z=1}^{\infty} f^{\text{Atom}}(q) \exp(i q_z n_z a_z), \quad (4.7)$$

was sich analytisch zu

$$f(\mathbf{q}) = \delta(\mathbf{q}_{\parallel} - \mathbf{G}_{hk}) \cdot f^{\text{Atom}}(q) \frac{1}{1 - \exp(i q_z a_z)} \quad (4.8)$$

berechnen lässt. Die Intensitätsverteilung in z -Richtung

$$I(q_z) \propto |f(q_z)|^2 \propto \sin^{-2}\left(\frac{q_z a_z}{2}\right) \quad (4.9)$$

ist in Abb. 4.3 dargestellt.

Der Intensitätsverlauf zwischen den Braggreflexen ist in starkem Maße von der genauen Beschaffenheit der Oberfläche (Rauigkeit, Zusammensetzung, Relaxation etc.) abhängig [96, 15]. Da diese Empfindlichkeit genauso für Filmsysteme gilt, sollen die Auswirkungen dieser Realstruktureigenschaften erst an späterer Stelle (Kapitel 4.1.3) beschrieben werden.

Filmsystem

Für ein Filmsystem ist die Gittersumme (4.2) noch stärker eingeschränkt und läuft lediglich über eine begrenzte Anzahl N_z von Netzebenen

$$f(\mathbf{q}, \lambda) = \sum_{n_x=-\infty}^{\infty} \sum_{n_y=-\infty}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{N_z} \sum_{m=1}^M \langle f_m^{\text{Atom}}(q, \lambda) \exp(i \mathbf{q} \mathbf{r}(n_x, n_y, n_z, m)) \rangle \quad (4.10)$$

mit einer weiterhin idealisierten, unendlichen Ausdehnung in x - und y -Richtung. Für den einfachen Fall aus dem vorherigen Abschnitt (und weiterhin fester Wellenlänge λ) lässt sich die Intensitätsverteilung entlang der z -Richtung wiederum analytisch zu

$$I(q_z) \propto |f(q_z)|^2 \propto \left| \frac{1 - \exp(i q_z N_z a_z)}{1 - \exp(i q_z a_z)} \right|^2 = \frac{\sin^2\left(\frac{q_z N_z a_z}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{q_z a_z}{2}\right)} \quad (4.11)$$

berechnen. Damit entstehen um die Position eines Braggreflexes charakteristische Intensitätssoszillationen entlang q_z . Die Periode dieser Oszillationen lässt direkte Rückschlüsse auf die Filmdicke $N_z \cdot a_z$ zu. Abb. 4.4 b) zeigt diese Intensitätsverteilung für ein Filmsystem mit 10 Netzebenen im Vergleich zu der eines halbunendlichen Systems.

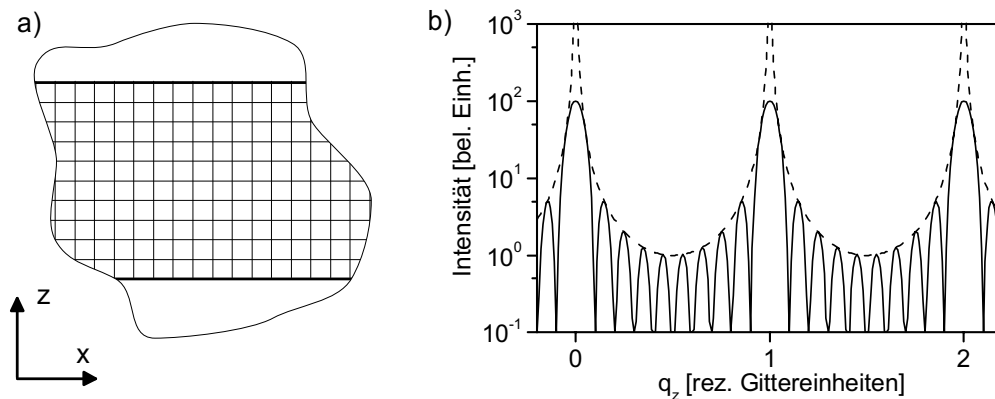


Abbildung 4.4: Filmsystem a) im Realraum und b) im reziproken Raum. Im Vergleich die Intensitätsverteilung eines halbunendlichen Systems (unterbrochene Kurve).

Legierungssystem

Bei einem Legierungssystem enthält die Einheitszelle mehrere verschiedenartige Atome. Bei der in Abb. 2.2 gezeigten $L1_2$ -Anordnung von Cu- und Au-Atomen, die abwechselnd reine Cu- und CuAu-Netzebenen ausbilden, ist die Streukraft benachbarter Lagen unterschiedlich ($2f_{\text{Cu}}$ bzw. $f_{\text{Cu}} + f_{\text{Au}}$) und die Interferenz bei reziproken Gittervektoren mit gemischten Indizes h, k, l nicht vollständig destruktiv. Für den (001)-Reflex gilt damit $f(\mathbf{q}_{(001)}, \lambda) \propto f_{\text{Au}}(\mathbf{q}_{(001)}, \lambda) - f_{\text{Cu}}(\mathbf{q}_{(001)}, \lambda)$. Gegenüber den fundamentalen Braggreflexen des zu Grunde liegenden fcc -Gitters spricht man hierbei von sog. Überstrukturreflexen. Abb. 4.5 zeigt eine Skizze eines geordneten Kristallgitters einer

Legierung und der zugehörigen Intensitätsverteilung im reziproken Raum.

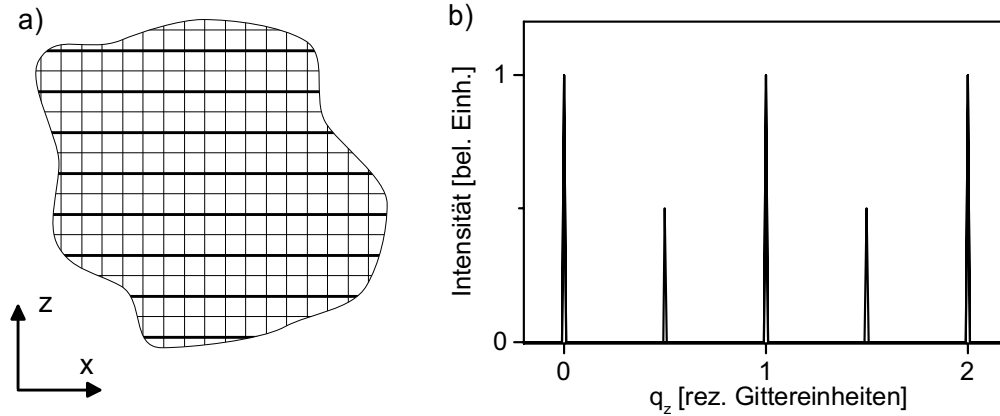


Abbildung 4.5: Unendlich ausgedehntes Legierungssystem mit einer Überstruktur in z -Richtung a) im Realraum und b) im reziproken Raum

Für Überstrukturereflexe hängt $f(\mathbf{q}, \lambda)$ vom Grad der Ordnung in dem System ab. Aus Abb. 2.3 und der Definition des Ordnungsparameters in einer $L1_2$ - bzw. $L1_0$ -Struktur (2.2) wird ersichtlich, dass z. B. der Strukturfaktor bei $\mathbf{q} = \mathbf{G}_{(001)}$ gerade von der Differenz der Au-Konzentration auf den Untergittern 1 und 2 und den Untergittern 3 und 4 bestimmt wird, also proportional zur Ordnungparameterkomponente Ψ_γ ist. Auf diese Weise lässt sich jedem Überstrukturereflex eine der drei Ordnungparameterkomponenten der $L1_0$ - bzw. $L1_2$ -Struktur zuordnen. Diese Zuordnung beschreibt Gleichung (2.4).

Hat ein mehrkomponentiges System die Ordnung völlig verloren, wird jedes der Untergitter im zeitlichen Mittel mit einer der Stöchiometrie entsprechenden Wahrscheinlichkeit von beiden Atomsorten besetzt. Im Falle von Cu_3Au reduziert sich der Faktor $\langle f_m^{\text{Atom}}(q, \lambda) \rangle$ aus (4.2) auf $(3f_{\text{Cu}}(q, \lambda) + f_{\text{Au}}(q, \lambda))/4$.

Die charakteristischen Oszillationen der Intensität bei einem Filmsystem und die Intensitätsausläufer der Braggreflexe im Falle des halbnendlichen

Systems entstehen sowohl bei Fundamentalreflexen als auch bei Überstruktureflexen. Die unterschiedliche Empfindlichkeit dieser beiden Typen von Reflexen, einerseits auf die zu Grunde liegende Gitterstruktur (z. B. das *fcc*-Gitter im Fall von CuAu-Legierungen), andererseits auf eine der Ordnungsparameterkomponenten (z. B. Ψ_3 der $L1_2$ -Ordnung in Cu_3Au), führt dazu, dass beide Signale eine nicht nur in der Amplitude, sondern auch in der Form abweichende Intensitätsverteilung zeigen können. Hier sei als Beispiel ein nicht vollständig geordneter Film in einer $L1_2$ -Struktur angeführt.

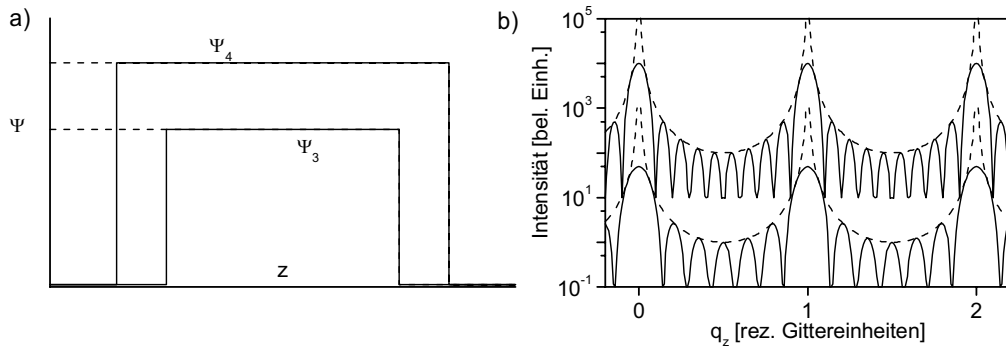


Abbildung 4.6: Beispiel eines nur z. T. $L1_2$ -geordneten Filmsystems a) im Realraum und b) im reziproken Raum. Im Vergleich ein halbusendliches, nicht bis zur Oberfläche geordnetes System (unterbrochene Linien). Im Gegensatz zu einem Filmsystem sind die Intensitätsverläufe von Fundamental- und Überstruktureflexen (obere bzw. untere Kurven in b)) nicht zu unterscheiden.

Abb. 4.6 a) zeigt die z -Abhängigkeit der Netzebenenbesetzung $\rho^{\text{Atom}}(z)$ und des Ordnungsparameters $\Psi(z)$ entlang der z -Achse eines Filmsystems in Form eines Kastenprofils. Hierbei ist nicht der gesamte Film geordnet, sondern nur der innere Bereich. Die unterbrochenen Linien deuten zum Vergleich ein halbusendliches System an, bei dem ein Teil an der Oberfläche nicht geordnet ist. Die Intensitätsverteilung entlang der q_z -Achse im rezipro-

ken Raum ist in Abb. 4.6 b) dargestellt. Bei dem Filmsystem (durchgezogene Kurven) sind deutliche Unterschiede in der Periodizität der Intensitätsoszillationen erkennbar. Der Grund hierfür ist die gegenüber der Filmdicke reduzierte Ausdehnung des geordneten Bereichs. Die unterbrochenen Linien in Abb. 4.6 b) zeigen die Intensitätsverläufe für das halbumendliche System, bei denen keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Fundamental- und Überstruktur-Braggstäben bestehen.

Dieses Beispiel mag verdeutlichen, welchen Vorteil Streuexperimente zur Untersuchung von Struktur und Ordnung an Dünnschichtsystemen gegenüber denen an halbumendlichen Systemen aufweisen. Eine Differenz zwischen der Ausdehnung des gesamten Systems und des geordneten Teils des Systems kann hier auf einfache Weise experimentell bestimmt werden. Weitere Beispiele für reale Struktur- und Ordnungsparameterprofile sollen im folgenden Abschnitt 4.1.3 behandelt werden.

4.1.2 Thermische Einflüsse

Bei den bisherigen Betrachtungen sind Auswirkungen einer von 0 verschiedenen Temperatur außer Acht gelassen worden. Die Gitterschwingungen der Atome um ihren Gitterplatz bei $T \neq 0$ führen zu einer Abnahme der Intensität im Braggreflex. Dessen Breite bleibt davon jedoch unberührt. Stattdessen kann ein zusätzlicher, diffuser Streubeitrag, die thermisch diffuse Streuung (TDS, thermal diffuse scattering), detektiert werden. Die Abnahme der Intensität des Braggsignals kann durch einen thermischen Debye-Waller-Faktor beschrieben werden [6]. Der Beitrag eines Atoms zum Bragg-Streuprozess ist um so geringer je stärker es im Mittel von seiner Ruheposition (für $T=0$) abweicht. Beschreibt $\langle u_i^2(T) \rangle$ die mittlere quadratische Auslenkung eines Atoms i bei der Temperatur T , so vermindert sich dieser Beitrag aus (4.2) zu

$$f_m^{\text{Atom}}(q, \lambda, T) = f_m^{\text{Atom}}(q, \lambda) \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} q^2 \langle u_m^2(T) \rangle\right). \quad (4.12)$$

Neben der Temperatur ist die mittlere quadratische Auslenkung $\langle u_i^2(T) \rangle$ auch von der Sorte des Atoms i abhängig. Die Raumtemperaturwerte für Cu und Au in einer Cu_3Au -Volumenprobe wurden von Chipman zu

$$\langle u_{\text{Cu}}^2(\text{RT}) \rangle = 8,65 \cdot 10^{-3} \text{Å}^2 \quad \text{und} \quad \langle u_{\text{Au}}^2(\text{RT}) \rangle = 4,76 \cdot 10^{-3} \text{Å}^2 \quad (4.13)$$

angegeben [11]. Die von Sundaram et al. [20] angegebene Debye-Temperatur von $\Theta_D=210\text{K}$ erlaubt bei Temperaturen in der Nähe des Phasenübergangs von Cu_3Au (663K) und CuAu (683K) eine lineare Näherung für die Temperaturabhängigkeit $\langle u_i^2(T) \rangle \propto T$.

Darüberhinaus kann sich prinzipiell die mittlere Auslenkung in der Nähe einer Oberfläche oder Grenzfläche von der im Volumen unterscheiden. In Experimenten zum Segregationsverhalten einer Cu_3Au -Probe an der (001)-Oberfläche mittels asymptotischer Braggstreuung [97] konnten jedoch keine signifikanten Änderungen diesbezüglich festgestellt werden.

4.1.3 Realstruktureigenschaften und Ordnungsparameterprofile

Im folgenden Abschnitt sollen die Auswirkungen von Realstruktureigenschaften wie Rauigkeit, Segregation oder Relaxation und von nichttrivialen Ordnungsparameterprofilen auf die Intensitätsverteilung eines halbinendlichen bzw. Filmsystems in einem Streuexperiment diskutiert werden.

Oberflächenrauigkeit und "weiche" Ordnungsparameterprofile

Oberflächen sind mit einer gewissen Rauigkeit behaftet, die in den in Kapitel 4.1.1 besprochenen Fällen nicht berücksichtigt wurde. Diese führt zu einer Abnahme der Intensität der Braggstäbe zwischen den Braggreflexen (siehe Abb. 4.7).

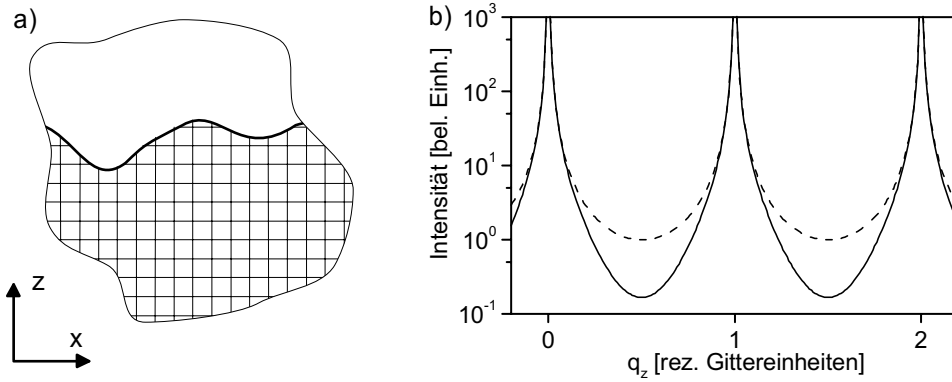


Abbildung 4.7: Halbunendliches System mit rauher Oberfläche a) im Realraum und b) im reziproken Raum. Im Vergleich die Intensitätsverteilung eines halbunendlichen, glatten Systems (unterbrochene Kurve).

In der Gittersumme (4.2) kann die Rauigkeit dadurch berücksichtigt werden, dass Netzebenen in der Nähe der Oberfläche entsprechend ihrer nicht vollständigen Besetzung geringer gewichtet werden. Für die Verteilung dieser Wichtung lässt sich jede beliebige physikalisch sinnvolle Funktion $\Theta_r(n_z)$ nutzen. Entsprechend gilt für die q_z -Abhängigkeit des Strukturfaktors

$$f(q_z) \propto \sum_{n_z=-\infty}^{\infty} \Theta_r(n_z) \exp(i q_z z(n_z)). \quad (4.14)$$

Abb. 4.7 zeigt die Intensitätsverteilung für ein halbunendliches System, bei dem der letzten geschlossenen Atomlage solche folgen, deren Besetzung nach einer geometrischen Folge abnimmt. D. h. die Besetzung fällt gemäß $\Theta_r(n_z) = \beta^{n_z}$ für $n_z < 0, \beta < 1$. Bei konstantem Gitterparameter a_z lässt sich die zugehörige Gittersumme analytisch berechnen und führt zu einer Intensitätsverteilung $I(q_z) \propto |1 - \beta \exp(i q_z a_z)|^{-2}$ [98].

Bei einem Film sind in der Regel beide Grenzflächen mit einer Rauigkeit behaftet. Nimmt man beispielsweise eine tanh-förmige Besetzungsdichte

entlang der z -Achse an, so lässt sich die Besetzungsdichte der Netzebenen als

$$\Theta_r(n_z) = \frac{1}{2} \left(\tanh \frac{n_z}{\sigma_1} + \tanh \frac{n_z - N_z}{\sigma_2} \right) \quad (4.15)$$

mit zwei Rauigkeitsparametern σ_1 und σ_1 darstellen. Hier ist zu betonen, dass aus der daraus resultierenden Intensitätsverteilung $I(q_z) \propto |f(q_z)|^2$ i. A. nicht zu schließen ist, welche der Filmoberflächen welchen Rauigkeitsparameter aufweist, da auf Grund der Bildung des Betragsquadrates von $f(\mathbf{q})$ die Phaseninformation des Streusignals verloren geht.

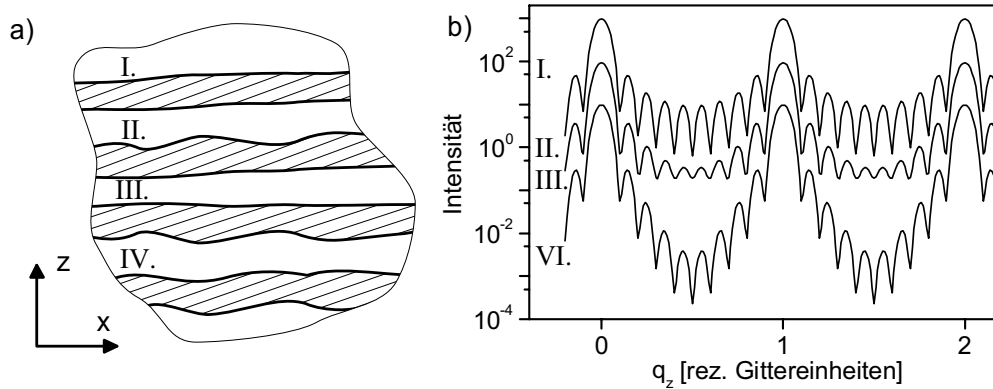


Abbildung 4.8: Filmsysteme mit unterschiedlich rauhen Oberflächen a) im Realraum und b) im reziproken Raum. I. und IV. zeigen gleich große Rauigkeitsparameter, II. und III. verschiedene für Ober- und Unterseite des Films.

Ein Vergleich einiger Filmsysteme ist in Abb. 4.8 dargestellt. Die entsprechenden Intensitätsverteilungen wurden durch numerische Ausführung der Gittersumme errechnet. Beispiel I. zeigt einen Film mit geringen Rauigkeitsparametern an Ober- und Unterseite. Die zugehörige Intensitätsverteilung entlang q_z weist stark ausgeprägte Oszillationen auf (obere Kurve in Abb. 4.8 b)). Ist nur einer der beiden Rauigkeitsparameter erhöht (Beispiel II. und III.), so werden die charakteristischen Intensitätsoszillationen zwischen den Hauptmaxima stärker gedämpft als im ersten Beispiel. Die Intensität in den

Nebenmaxima ist jedoch zu der aus I. vergleichbar. Die beiden Realraummodelle II. und III. sind allerdings an ihrer zugehörigen Intensitätsverteilung im Streubild nicht zu unterscheiden. Sind beide Rauigkeiten σ_1 und σ_2 erhöht, sinkt die Intensität in den Nebenmaxima ab, die Intensitätsoszillationen werden (in logarithmischer Darstellung) hingegen wieder stärker (siehe Beispiel IV. in Abb. 4.8).

Eine eindeutige Rekonstruktion des Strukturprofils - wie im oben genannten Beispiel - ist also nicht möglich, wenn nicht zusätzliche Informationen vorliegen. Im Falle der Rauigkeit könnten diese aus anderen, oberflächensensitiven Experimenten (Elektronenstreuung oder Rastertunnelmikroskopie) stammen. Desweiteren ist denkbar, die zusätzliche Interferenz der vom Filmsystem gestreuten Welle mit der vom unterliegenden Substrat gestreuten zu nutzen. Das Substrat zeigt als halbunendliches System ebenfalls Intensitätsausläufer der Braggreflexe, die mit denen des Films interferieren. Hierdurch lässt sich unter Umständen festlegen, welche Realstruktureigenschaft der Substratseite des Films und welche seiner Oberfläche zuzuordnen ist. Dies gilt nicht nur für die Rauigkeit, sondern auch für andere Eigenschaften wie die Segregation oder den Absolutwert eines Ordnungsparameterprofils [99].

Fehlt diese zusätzliche Information, so lassen sich auf Grund des beobachteten Streubildes lediglich Aussagen über die Größe beider Rauigkeiten machen, nicht aber über deren Lage. Zwei Parameter haben, wie im Beispiel aus Abb. 4.8 zu erkennen, offenbar direkten Einfluss auf die Gestalt der Oszillationen im Streubild. Der generelle Intensitätsabfall der Nebenmaxima mit zunehmender Entfernung vom Hauptmaximum wird von der kleineren der beiden Rauigkeiten bestimmt. Er ist in den Fällen I.–III. in Abb. 4.8 vergleichbar, da auch die geringere Rauigkeit in allen Fällen gleich ist. Wie stark die Oszillationen ausgeprägt sind, hängt dagegen von der Differenz der beiden Rauigkeitsparameter $|\sigma_1 - \sigma_2|$ ab. Diese ist in den Fällen II. und III.

am größten und führt zu einer starken Dämpfung der Oszillationen. In den Fällen I. und IV. sind beide Rauigkeitsparameter vergleichbar, und entsprechend ist die Differenz gering. Die Oszillationen sind daher stark ausgeprägt.

Die selben Überlegungen gelten auch für Ordnungsparameterprofile. Der strukturellen Rauigkeit im Falle von Fundamentalreflexen entspricht hier eine Verschmierung des Ordnungsparameterprofils. Auch hier ist allein aus dem Intensitätsprofil nicht die Lage zweier verschiedener Verschmierungen $\sigma_1 \neq \sigma_2$ ableitbar. Auch die Position eines solchen OP-Profiles oder dessen Absolutwert sind nicht bestimmbar. Abb. 4.9 a) zeigt Beispiele für drei gleichgeartete OP-Profile. Alle führen zur selben Intensitätsverteilung entlang eines Überstruktur-Braggstabes (Abb. 4.9 b)).

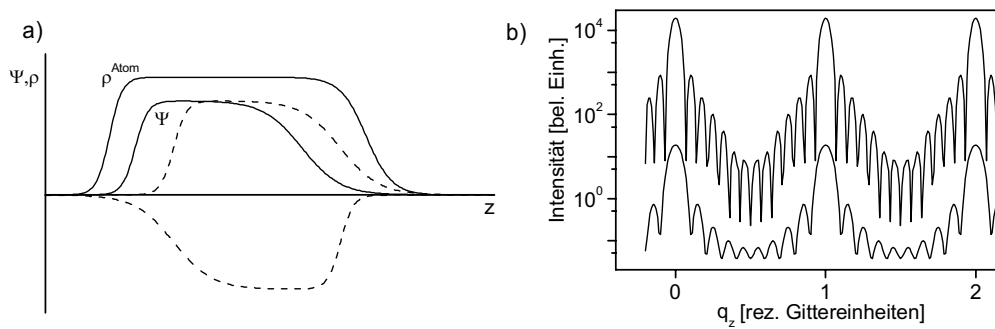


Abbildung 4.9: Filmsysteme mit verschiedenen Ordnungsparameterprofilen a) im Realraum und b) im reziproken Raum

Segregation

Viele mehrkomponentige Systeme weisen die Segregation einer Komponente an die Oberfläche auf, so dass das Konzentrationsprofil dieser Komponente z -abhängig ist. Ist dieses Profil monoton fallend (oder steigend), lässt sich dies in einem Experiment wie den bisher beschriebenen nur schwer nachweisen. Die Unterscheidbarkeit verschiedener Atomsorten in Röntgenstreuexper-

rimenten liegt in ihrer unterschiedlichen Streukraft begründet. Ändert sich an der Oberfläche die Konzentration einer Komponente zwischen den Netzebenen, so ändert sich auch der Streubeitrag dieser Netzebenen. Allerdings ist eine solche Änderung nicht ohne Weiteres von der Auswirkung einer stärker bzw. weniger stark ausgeprägten Rauigkeit zu unterscheiden, da auch diese einen mehr oder weniger großen Beitrag oberflächennaher Netzebenen zum Strukturfaktor bedingt. Einen Ausweg bietet z.B. eine Messung der Intensitätsverteilung entlang eines Braggstabes bei verschiedenen Wellenlängen. Auf Grund der Abhängigkeit des Strukturfaktors der Atomsorten von der Wellenlänge λ (siehe Gleichung (4.3)) kann so der Kontrast der Atomsorten variiert werden.

Oszilliert hingegen die Konzentration einer Atomsorte netzebenenweise an der Oberfläche, so lässt sich die Auswirkung auf die Intensitätsverteilung sehr wohl von anderen Eigenschaften wie z. B. der Rauigkeit unterscheiden. So konnte z. B. ein oszillierendes Au-Konzentrationsprofil an einer $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Oberfläche mittels asymptotischer Braggstreuung nachgewiesen werden (siehe Abschnitt 2.4.1). In einem $L1_0$ - bzw. $L1_2$ -ordnenden System entspricht diese Oszillation gerade der Ordnungsparameterkomponente Ψ_γ .

Weicht in einer ungeordneten Legierung A_xB_{1-x} die Konzentration der Komponente A in der Nähe der Oberfläche um Δc_A vom Volumenwert ab, so lässt sich die Gittersumme (bei konstantem Gitterparameter a_z) als

$$f(\mathbf{q}) \propto \sum_{n_z=1}^{N_z} (\Delta c_A(n_z) \cdot \Delta f_{AB} + f_{\text{Leg.}}) \exp(i q_z n_z a_z) \quad (4.16)$$

mit $\Delta f_{AB} = f_A^{\text{Atom}}(q, \lambda) - f_B^{\text{Atom}}(q, \lambda)$ und $f_{\text{Leg.}} = f_{\text{A}_x\text{B}_{1-x}}^{\text{Atom}}(q, \lambda)$ schreiben. Eine lagenweise oszillierende Abweichung der Konzentration, die auf der Skala ξ_z mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche exponentiell zerfällt

$$\Delta c_A(n_z) = (-1)^{n_z} \exp(-n_z a_z / \xi_z) \quad (4.17)$$

führt damit zu einem zusätzlichen Beitrag im Streubild, der in Abb. 4.10 b)

für ein Filmsystem ($N_z = 20$, durchgezogene Linie) und ein halbunendliches System ($N_z \rightarrow \infty$, unterbrochene Linie) dargestellt ist.

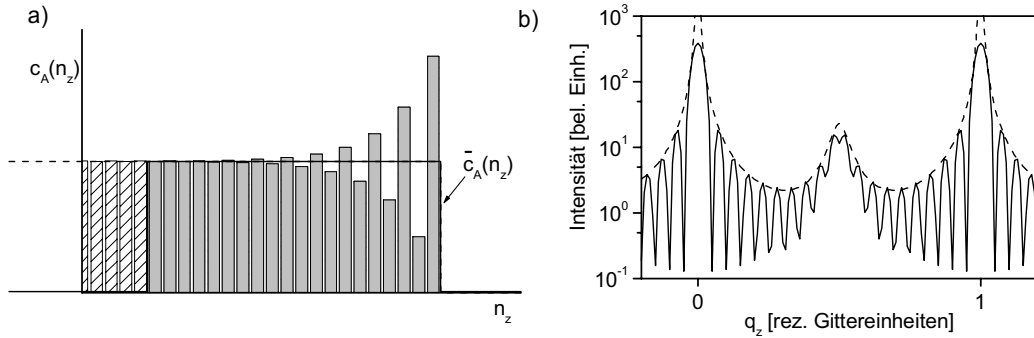


Abbildung 4.10: a) Konzentrationsprofil der Komponente A in einem Filmsystem (grau) bzw. einem halbunendlichen System (schraffiert). Die durchgezogene bzw. unterbrochene Linie zeigt die mittlere Konzentration $\bar{c}_A(n_z)$. b) Intensitätsprofil entlang q_z für das Filmsystem (durchgezogene Kurve) und das halbunendliche System (unterbrochene Kurve).

In einem Film können sich an beiden Grenzflächen solche Segregationsprofile ausbilden und innerhalb des Systems überlagern. Abhängig von den Vorzeichen der Profile (Überschuss oder Mangel der Atomsorte A in der 1. bzw. N -ten Atomlage) und der Anzahl der Netzebenen (gerade oder ungerade) kann diese Überlagerung konstruktiv oder destruktiv sein und so die netzebenenweise oszillierende Konzentration stabilisieren oder zu Frustrationseffekten führen. Für einen $L1_0(001)$ - oder $L1_2(001)$ -Film bedeutet dies, dass innerhalb des Films die Ordnungsparameterkomponente Ψ_γ ihr Vorzeichen wechselt, was sich wiederum zu einer drastischen Änderung des Intensitätsverlaufs der zugehörigen Braggprofile niederschlägt (siehe Abb. 4.11).

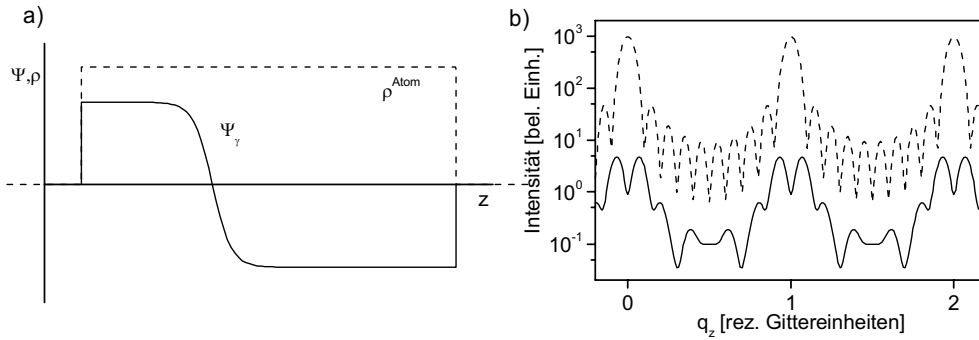


Abbildung 4.11: Filmsystem mit frustrierten Segregationsprofilen im Realraum (a) und im reziproken Raum (b). Die unterbrochenen und durchgezogenen Linien zeigen das Strukturprofil bzw. die Ordnungsparameterkomponente Ψ_γ und die zugehörige Intensitätsverteilung entlang der z -Achse.

Relaxation

Oft kommt es vor, dass die Netzebenenabstände an der Oberfläche auf Grund der Terminierung eines Systems und der deswegen fehlenden nächsten Nachbarn von denen des Volumens abweicht. Bei Dünnsystemen, die epitaktisch auf ein Substrat mit leicht verschiedenen Gitterkonstanten entlang der Oberfläche aufgewachsen werden, kann sich die resultierende Verspannung ebenfalls in einer Änderung des Netzebenenabstandes äußern. Die bisher meist gemachte Annahme eines konstanten Netzebenenabstandes ist dann nicht mehr gerechtfertigt. Diese sog. Relaxation kann durch eine Funktion $\Delta z(n_z)$ parametrisiert werden, die die lagenabhängige Abweichung der Netzebenenposition von der eines nichtrelaxierten Systems beschreibt. Abb. 4.12 a) zeigt ein Beispiel für eine solche Funktion, hier eine (stark übertriebene) Änderung der Gitterkonstante $z(n_z) - z(n_z + 1)$ an der Oberfläche (volle Symbole) und die daraus resultierende Verschiebung $\Delta z(n_z)$ (offene Symbole). In

der Gittersumme

$$f(\mathbf{q}) \propto \sum_{n_z=1}^{N_z} f^{\text{Atom}}(q) \exp(i q_z (a_z n_z + \Delta z(n_z))) \quad (4.18)$$

kann man damit jeder Netzebene einen komplexen Phasenfaktor $e^{i\varphi(n_z)}$ zuordnen, so dass wiederum

$$f(\mathbf{q}) \propto \sum_{n_z=1}^{N_z} f(n_z, q) \exp(i q_z a_z n_z) \quad (4.19)$$

gilt, mit

$$f(n_z, q) = f^{\text{Atom}}(q) \cdot e^{i\varphi(n_z)} \quad \text{und} \quad \varphi(n_z) = q_z \Delta z(n_z). \quad (4.20)$$

Im Streubild wirkt sich die Relaxation durch eine mit q_z steigende Asymmetrie der Braggprofile aus, wie Abb. 4.12 b) im Vergleich zu einem unrelaxierten System zeigt.

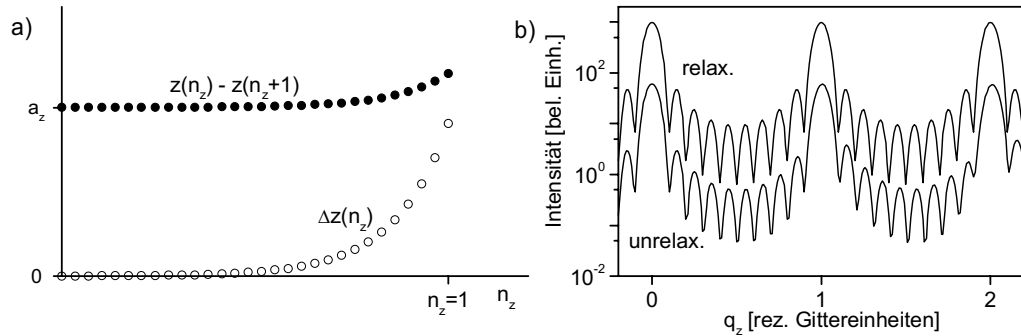


Abbildung 4.12: Intensitätsverlauf bei Filmsystemen mit konstanter (oben) und nahe der Oberfläche relaxierter Gitterkonstante (unten). Deutlich ist die Zunahme der Asymmetrie mit steigender Ordnung sichtbar.

Inselgröße und Mosaizität

Bisher wurden lediglich Fälle idealer, in zwei oder drei Dimensionen unendlich ausgedehnter und perfekter Kristallgitter besprochen. Wie bereits in Ka-

pitel 4.1.1 erwähnt, sind jedoch auch weitere Realstruktureigenschaften wie endliche Kristallitgrößen und deren leichte Verkipfung gegeneinander zu berücksichtigen. Beide Faktoren führen zu einer Verbreiterung der Braggreflexe gegenüber den idealisierten δ -Funktionen aus Gl. (4.4).

Wie in Abb. 4.4 gezeigt, weist ein endliches System eine Verbreiterung der Intensitätsverteilung in einem Streuexperiment gegenüber einem unendlich ausgedehnten auf. Die Intensität fernab eines Braggreflexes wird auf Grund der Rauigkeit stark gedämpft (siehe Abbildungen 4.7 und 4.8). Besteht ein reales System nun aus mehreren Kristalliten verschiedener Größe und mit im Allgemeinen rauen Oberflächen oder Grenzflächen, so wird sich die gemessene Intensitätsverteilung aus einer Überlagerung aller Streubeiträge der Kristallite ergeben. Im Normalfall wird die Form von Braggreflexen eines solchen Systems einer glatten, z. B. gaußförmigen Kurve entsprechen, aus deren Breite Δq_S man lediglich auf die mittlere Kristallitgröße $\bar{D} \approx 2\pi/\Delta q_S$ schließen kann. Diese Breite ist unabhängig von der im Experiment gewählten Ordnung des Braggreflexes, d. h. sie ist im Impulsraum konstant.

Eine zusätzliche Verbreiterung der Braggreflexe kann durch eine leichte Verkipfung der Kristallitorientierungen gegeneinander, die sog. Mosaizität entstehen. In einem Streuexperiment ist dann die Braggbedingung bei verschiedenen Probenorientierungen für verschiedene Kristallite erfüllt. Bei einer mittleren Fehlorientierung von $\Delta\omega$ verbreitert sich das Streusignal im reziproken Raum mit zunehmendem Impulsübertrag q auf $\Delta q_M = q \sin \Delta\omega$, d. h. die Breite der Braggreflexe im Winkelraum bleibt konstant. An Hand dieses Verhaltens können beide Ursachen, die i. A. gleichzeitig vorliegen, unterschieden werden. Die endliche Kristallitgröße bedingt eine gewisse (q -unabhängige) Breite, die wegen der Mosaizität auf ein Winkelement $\Delta\omega$ verteilt wird.

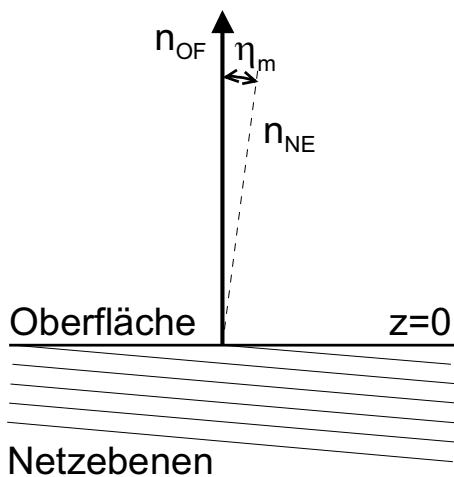
Diese Eigenschaften können ebenso bei Filmsystemen vorliegen. Hierbei ist nur die Größe der Kristallite in einer Richtung durch die endliche Filmdicke vorgegeben. Weiterhin haben sie aber in den beiden Richtungen entlang

der Oberfläche eine gewisse Größen- und Orientierungsverteilung, die stark von der Wechselwirkung mit dem Substrat und Parametern wie z. B. der Gitterfehlانpassung abhängt.

Wie bereits eingangs erwähnt, führen diese Faktoren zu einer Abweichung der Intensitätsverteilungen von den δ -Funktionen des idealisierten Systems. Im Falle des realen Systems erlaubt gerade diese Abweichung die Beschreibung des Intensitätsverlaufs im Rahmen einer einfachen, kinematischen Näherung, die bisher besprochen wurde. Auf Grund der Endlichkeit der Kristallite und deren Mosaizität ist die Anzahl der Streuzentren, die zu der messbaren Intensität an einem Punkt des reziproken Raums beitragen, nicht so groß, dass dynamische Effekte eine Rolle spielen.

Miscut

a) Realraum



b) reziproker Raum

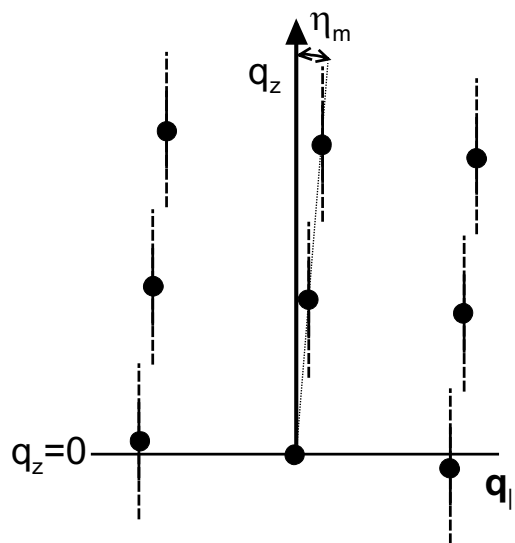


Abbildung 4.13: Verkippung der Oberfläche gegen die Netzebenen (Miscut) um den Winkel η_m a) im Realraum und b) im reziproken Raum

Ist bei einem Kristall die Oberflächennormale \mathbf{n}_{OF} gegen die Normale der Netzebenen \mathbf{n}_{NE} verkippt, so spricht von einem sog. Miscut mit Miscutwinkel η_m (siehe Abb. 4.13). Im reziproken Raum führt dies dazu, dass sich die Intensitätsstäbe in q_z -Richtung um die Braggreflexe nicht mehr (oder wegen der endlichen Breite in \mathbf{q}_{\parallel} nur noch teilweise) überlagern [100], da sich mit steigender Ordnung deren Position in \mathbf{q}_{\parallel} verschiebt. (Hierbei ist q_z bezüglich der lateral gemittelten Oberfläche des Kristalls definiert.) Auch die Position der Braggmaxima ist zwischen bezüglich der Netzebenennormalen \mathbf{n}_{NE} symmetrischen Reflexen in q_z -Richtung leicht verschoben, wie ein Vergleich der Reihen von Braggreflexen auf beiden Seiten der Oberflächennormalen in Abb. 4.13 b) zeigt.

4.2 Röntgenreflektivität

Bei kleinen Ein- und/oder Ausfallswinkeln wird die Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit einem System von dessen optischen Eigenschaften dominiert. Die Reflektivität lässt Rückschlüsse auf die Elektronendichte und die Rauigkeit des untersuchten Mediums zu. Bei Schichtsystemen kann auf Grund von Interferenzeffekten der an zwei oder mehr Grenzflächen reflektierten Wellen auf Schichtdicken, Oberflächenrauigkeiten und Elektronendichtedifferenzen geschlossen werden.

Fresnel-Reflektivität

Bei Auftreffen einer elektromagnetischen Welle auf eine ebene Grenzfläche, z. B. zwischen Vakuum und einem Medium, wird i. A. ein Teil der Welle reflektiert und ein Teil transmittiert. Der Reflexions- bzw. Transmissionskoeffizient ergibt sich nach den Maxwellgleichungen zu

$$R(k_i = k_f) = \frac{k_i - k'_i}{k_i + k'_i} \quad \text{und} \quad T(k_i = k_f) = \frac{2k_i}{k_i + k'_i}. \quad (4.21)$$

Dabei sind $k_i(k_f)$ und $k'_i(k'_f)$ die Wellenvektoren der einfallenden (reflektierten) Welle außerhalb bzw. innerhalb des Mediums, mit

$$k_{i/f} = \frac{2\pi}{\lambda} \sin(\alpha_{i/f}) \quad \text{und} \quad k'_{i/f} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\sin^2(\alpha_{i/f}) - 2\delta + 2i\beta}. \quad (4.22)$$

δ und β beschreiben hierbei Real- und Imaginärteil der Abweichung des Brechungsindex' $n(\lambda)$ von 1:

$$n(\lambda) = 1 - \delta + i\beta \quad (4.23)$$

mit

$$\delta = r_e \frac{\lambda^2}{2\pi} \rho_e \quad \text{und} \quad \beta = \mu \frac{\lambda}{4\pi}, \quad (4.24)$$

wobei r_e den klassischen Elektronenradius ($r_e = 2,818 \cdot 10^{-15}\text{m}$), λ die Wellenlänge, ρ_e die Elektronendichte und μ den Absorptionskoeffizienten bezeichnen.

Da δ größer als 0 ist, ist der Brechungsindex eines Mediums für Röntgenstrahlung kleiner als der des Vakuums. Hieraus folgt, dass bei kleinen Einfallswinkeln, d.h. unterhalb des kritischen Winkels $\alpha_c = \sqrt{2\delta}$ (der Größenordnung mrad), die Röntgenwelle am Medium extern totalreflektiert wird. Oberhalb von α_c fällt der Reflexionskoeffizient dann schnell ab. Abb. 4.14 zeigt die Betragsquadrate von Reflexions- und Transmissionskoeffizienten für eine ideal glatte Oberfläche in Abhängigkeit vom Ausfallswinkel α_f .

Reflektivität einer rauen Oberfläche

Die Oberfläche eines realen Körpers weist immer eine endliche Rauigkeit auf, bedingt durch die verschiedensten Ursachen wie Terrassen, Welligkeit, Clusterbildung auf einer Terrassenebene oder Kapillarwellen, wie im Falle von Flüssigkeiten ([101, 102, 103, 104]).

Ein einfaches, aber effektives Modell für die Rauigkeit einer Oberfläche ist, eine Verschmierung der Elektronendichte um die ideale Stufenfunktion

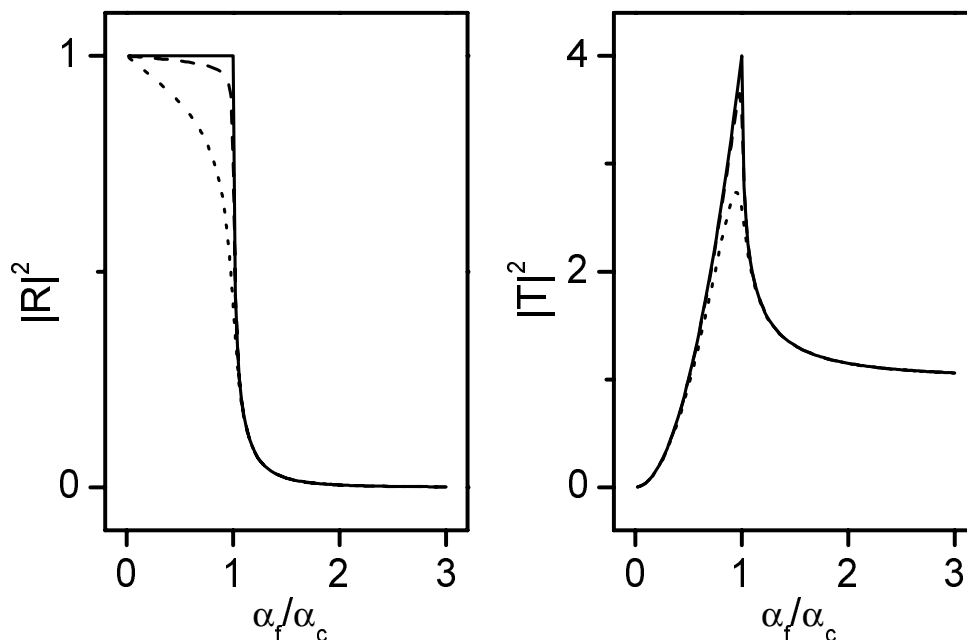


Abbildung 4.14: Betragssquadrate der Reflexions- und Transmissionsfunktionen gegen den Streuwinkel $2\vartheta = \alpha_i + \alpha_f$ für verschiedene Werte von δ/β .

anzunehmen. Folgt die Elektronendichte der rauen Oberfläche der Form z.B. einer Fehlerfunktion $\text{erf}(z)$, so führt dies in der Amplitude der reflektierten Welle zu einer Abschwächung gemäß $\exp(-\frac{1}{2}\sigma^2 q_z q'_z)$ [105]. Hierbei bezeichnet q'_z den brechungskorrigierten Impulsübertrag innerhalb des Mediums $q'_z = k'_i - k'_f$. Die transmittierte Welle wird in der Nähe der Totalreflexion (α_c) sogar verstärkt. Der Intensitätsverlauf entlang der Reflektivitätskurve eines rauen Systems wird gemäß

$$I^{\text{rau}}(q_z) = |R|^2 \cdot \exp(-\sigma^2 q_z q'_z) \quad (4.25)$$

gegenüber dem des glatten System $|R|^2$ (4.21) gedämpft. Abb. 4.15 zeigt die Reflektivitätskurven von halbumendlichen Systemen mit unterschiedlicher

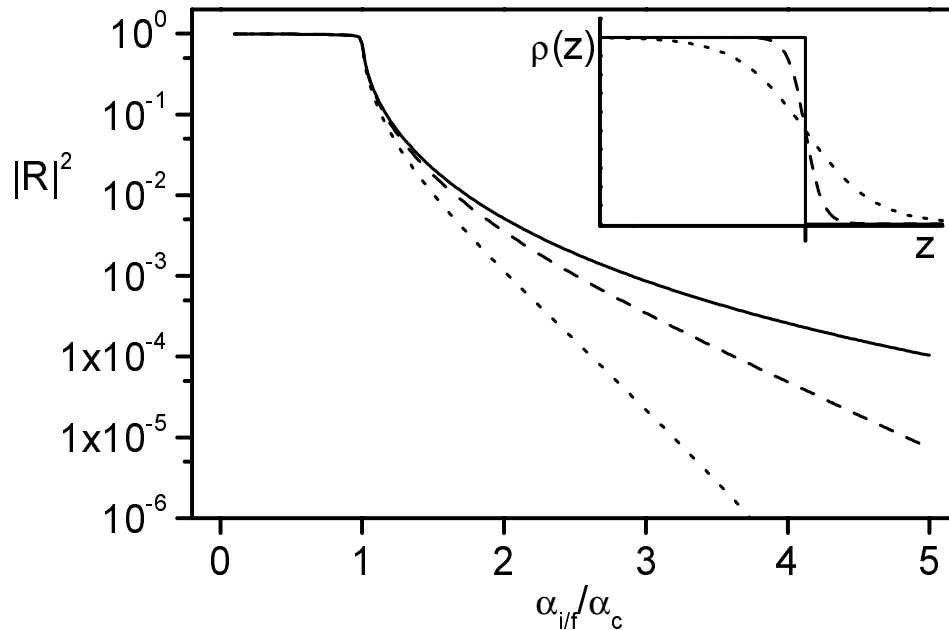


Abbildung 4.15: Betragsquadrate der Reflexionsfunktionen gegen den Streuwinkel $2\vartheta = \alpha_i + \alpha_f$ für verschiedene Oberflächenrauigkeiten σ .

Rauigkeit. Auf diese Weise lässt sich die Oberflächenrauigkeit eines Systems durch die Messung seiner Reflektivität bestimmen.

Reflektivität eines Schichtsystems

Bei Schichtsystemen finden Reflexion und Transmission an allen beteiligten Grenzflächen statt und führen zu Interferenzeffekten, über die sich wesentliche Eigenschaften wie Dicke, Rauigkeit und Elektronendichte der einzelnen Schichten bestimmen lassen. Gemessene Reflektivitätskurven lassen sich nach einem Ansatz von Parratt [106] mit einem Schichtmodell anpassen. Dabei werden Transmissions- und Reflexionskoeffizienten jeder einzelnen Grenzfläche berechnet und die resultierenden Wellen kohärent überlagert.

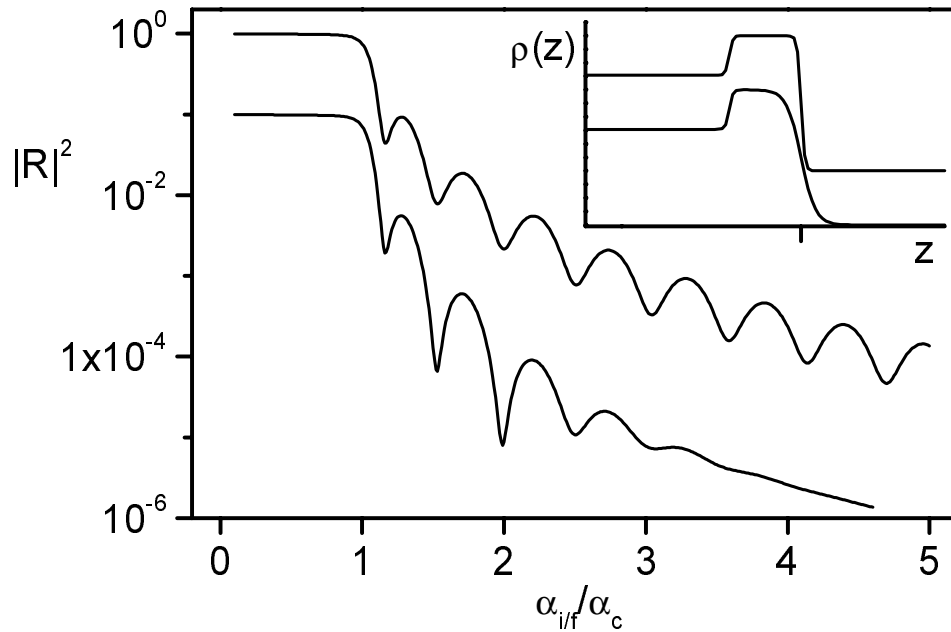


Abbildung 4.16: Reflektivitätskurven eines Schichtsystems, oben mit geringer Substrat- und Filmrauigkeit, unten mit höherer Filmrauigkeit. Das Inset oben rechts zeigt die Elektronendichteverteilung im Realraum.

Wie im Falle der Braggstreuung (vgl. Kap. 4.1) kommt es auch hier zu Intensitätsszillationen mit wachsendem Impulsübertrag q_z . Abb. 4.16 zeigt Reflektivitätskurven für Filmsysteme mit verschiedenen Rauigkeitsparametern für beide Grenzflächen des Films. Im Gegensatz zu Braggprofilen ist hier jedoch klar unterscheidbar, welcher Grenzfläche des Systems welcher Rauigkeitsparameter zugeordnet werden kann. Die reflektierten Wellen der Film- und der Substratoberfläche interferieren hier miteinander, so dass letztere als Referenzwelle genutzt werden kann, die im Falle von Braggprofilen nicht unbedingt vorhanden ist (siehe Kap. 4.1.3). Je nachdem, wie groß die Rauigkeiten beider Grenzflächen sind, ergeben sich stark unterschiedliche Re-

flektivitätskurven (siehe Abb. 4.17).

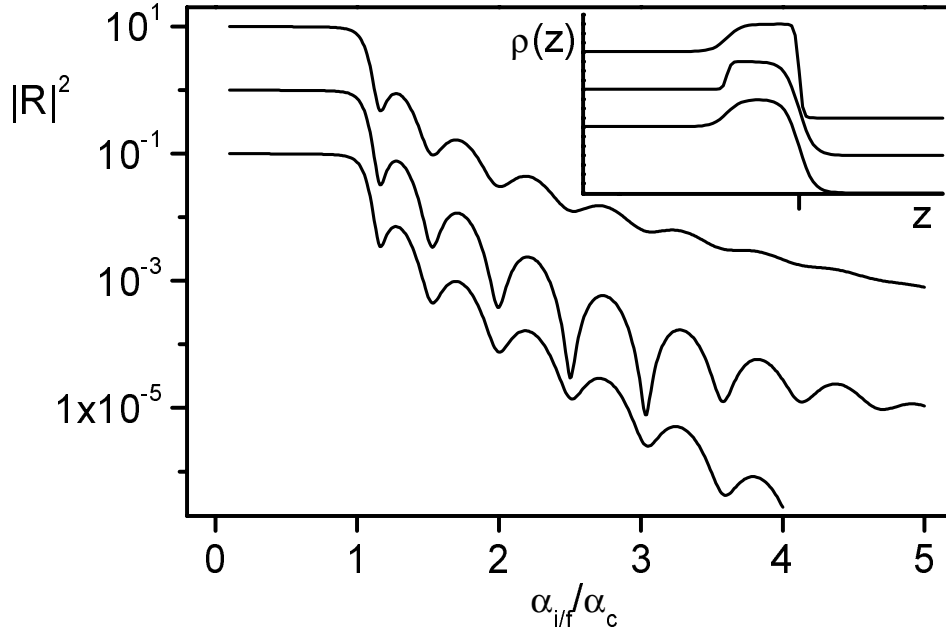


Abbildung 4.17: Reflektivitätskurven von Schichtsystemen mit $\sigma_{\text{Film}} < \sigma_{\text{Subst}}$ (oben), $\sigma_{\text{Film}} > \sigma_{\text{Subst}}$ (Mitte) und $\sigma_{\text{Film}} = \sigma_{\text{Subst}}$ (unten). Das Inset oben rechts zeigt die Elektronendichteverteilungen im Realraum.

Hat die Elektronendichte einen komplexeren Verlauf, wie zum Beispiel $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$, wo das oszillierende Segregationsprofil ebenfalls zu einer Oszillation der lateral gemittelten Elektronendichte führt [107], kann auch dieser aus der Messung der Reflektivitätskurve ermittelt werden. Eine Anpassung nach dem Parratt-Formalismus mit einem Multi-Schicht-System wird wegen der hohen Dichte von Einzelschichten jedoch numerisch sehr aufwendig. Zu ihrer Beschreibung kann jedoch auf Näherungsverfahren zurückgegriffen werden, wie die Behandlung im Rahmen der sog. Distorted-Wave-Born-Approximation (DWBA) [108, 109, 107].

Kapitel 5

Probenherstellung und Charakterisierung

5.1 Versuchsaufbauten

5.1.1 MBE-System

Die Proben wurden in einer RIBER EVA32 MBE-Anlage hergestellt (siehe Abb. 5.1). Diese verfügt über drei mit Plattenventilen von einander getrennte Einzelkammern, eine Ladekammer, eine Analyse- und eine Wachstumskammer. Abb. 5.2 zeigt eine Aufsicht auf das System. Die typischerweise $10 \times 10 \text{ mm}^2$ großen, einseitig polierten Substrate, die mit 0,3mm starkem Tantaldraht auf einem Probenhalter aus Molybdän oder Tantal befestigt werden (siehe Abb. 5.1 links oben), können mittels Transferstangen innerhalb des Systems auf verschiedene Probenstationen abgesetzt werden. Durch eine weitere Schleuse können sie ebenfalls in zwei transportable UHV-Systeme eingeschleust werden, die mit je zwei eigenen batteriebetriebenen 25 l/sec Ionenpumpen ausgestattet sind.

Die Wachstumskammer wird mit einer 400 l/sec Ionenpumpe und einer zu-

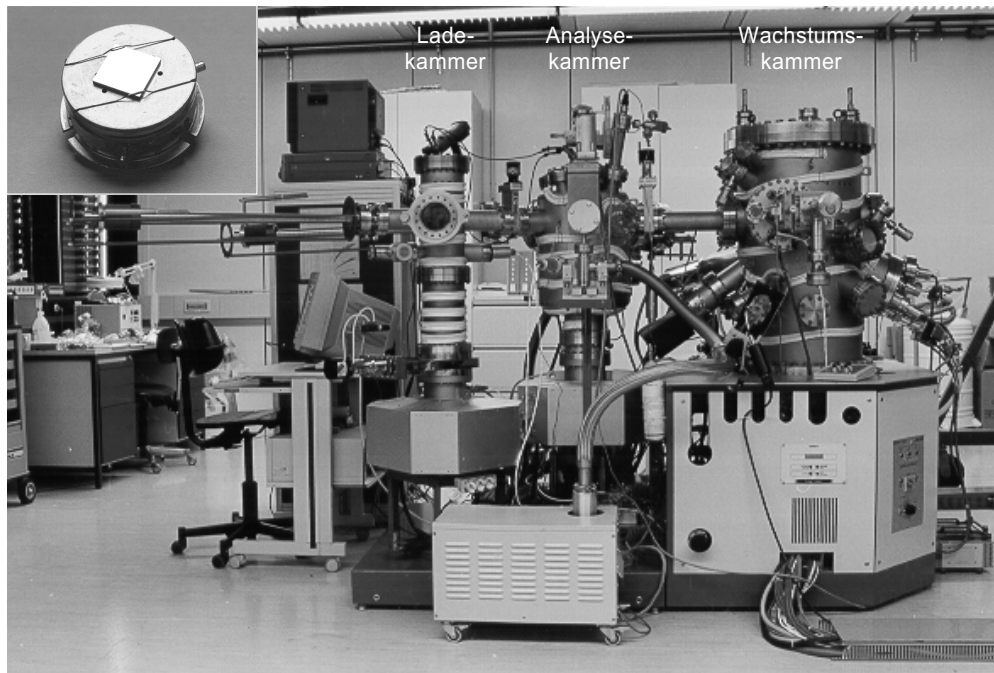


Abbildung 5.1: Das Metall-MBE-System und ein Probenhalter mit Dünnschichtprobe (links oben)

sätzlichen Titansublimationspumpe betrieben. Dabei herrscht ein Basisdruck von $3 \cdot 10^{-11}$ mbar. Während des Aufdampfens kann zusätzlich ein Kühltank in der Nähe der Außenwand und an der Ti-Sublimationspumpe mit flüssigem N_2 eingekühlt werden. Die Umgebung der Verdampferzellen wird mittels eines Wasserkreislaufs gekühlt. Die Analyse- und die Ladekammer werden jeweils mit 200l/sec Ionengetterpumpen betrieben. Hier ist der Basisdruck 10^{-10} mbar bzw. 10^{-8} mbar. Die Analyse- und die Ladekammer verfügen ebenfalls über eine Titansublimationspumpe und zusätzlich über eine 300l/sec Turbomolekularpumpe, um eine höhere Pumpleistung bei Ar-Sputtervorgängen zu erzielen.

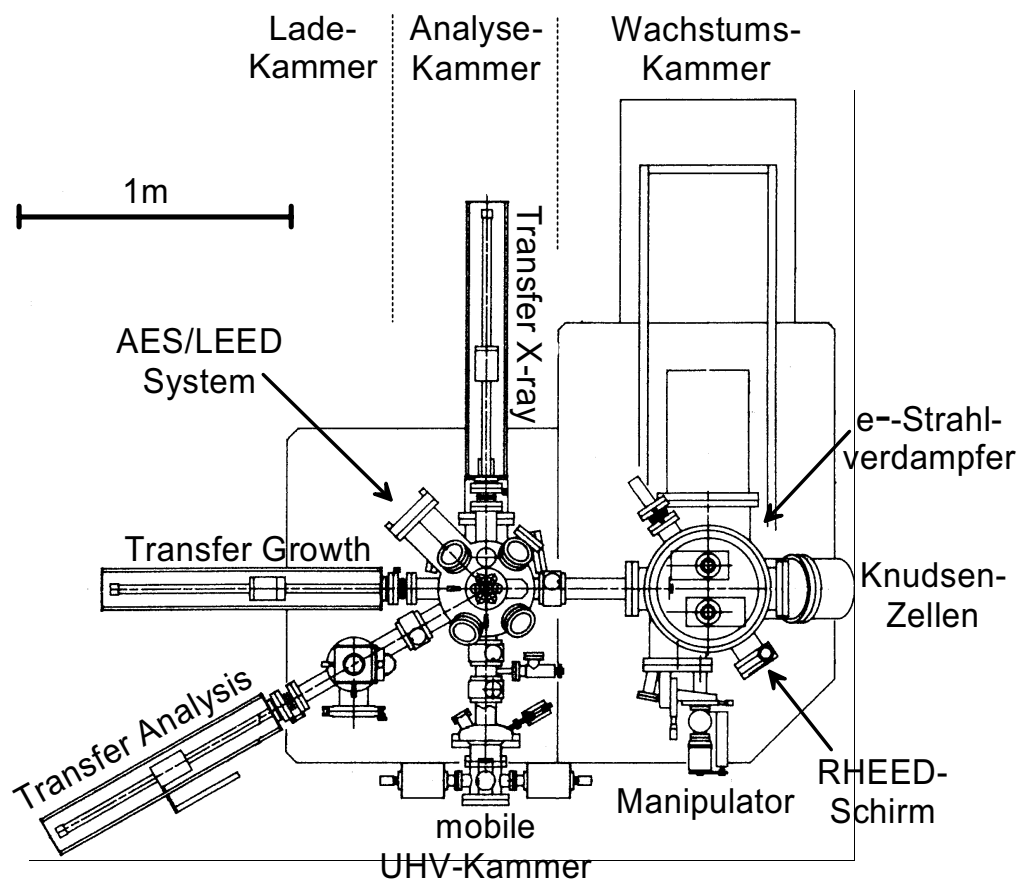


Abbildung 5.2: Skizze des Metall-MBE-Systems (Aufsicht)

Probenstationen

Jede der erwähnten Kammern ist mit einer heizbaren Probenstation ausgestattet, auf die der Probenhalter eingeklinkt werden kann (siehe Abb. 5.3). Ein auf einem BN-Plättchen liegender mäander- oder schneckenförmig gewickelter 0,3mm Ta-Draht wird direkt unterhalb des Probenhalters durch Zuführung eines Heizstroms zum Glühen gebracht. Durch ein kleines Loch in der Heizplatte wird ein W-Re-Thermoelement mittels einer gefederten Halterung gegen die Rückseite des Probenhalters gedrückt. Um zu vermeiden,

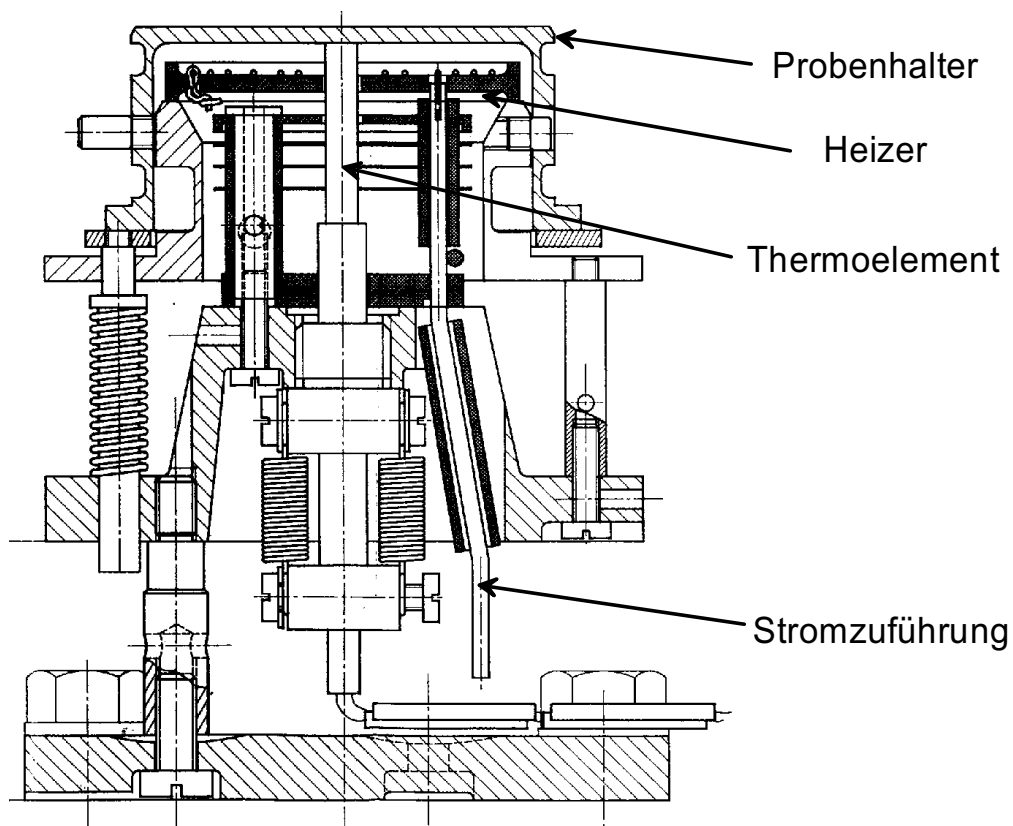


Abbildung 5.3: Skizze der Probenstationen im MBE-System mit aufgesetztem Probenhalter

dass das Thermoelement direkt vom Glühdraht geheizt wird, ist es von einem Ta-Rohr als Strahlungsschild umgeben. Die angezeigte Temperatur spiegelt mit diesem Aufbau die Temperatur des Probenhalters wieder, die auf Grund eines geminderten Wärmekontakts zum Substrat nicht zwingend mit der der Probe übereinstimmen muss. Um höhere Substrattemperaturen zu erreichen, wurden einige Probenhalter in der Probenauflagefläche mit quadratischen Löchern versehen, die nur ca. 0,5mm kleiner als die verwandten Substrate waren, um eine direkte Bestrahlung des Substrats durch den Heizer zu gewährleisten. Dafür musste jedoch eine Absorptionsschicht (hier 5-10 μ m Nb)

auf die raue Rückseite des Substrats aufgebracht werden, um eine hohe Strahlungsausbeute zu erzielen. Ein weiterer Vorteil ist, dass bei dieser Methode das Thermoelement in direktem Kontakt mit der Probe ist.

Verdampferquellen

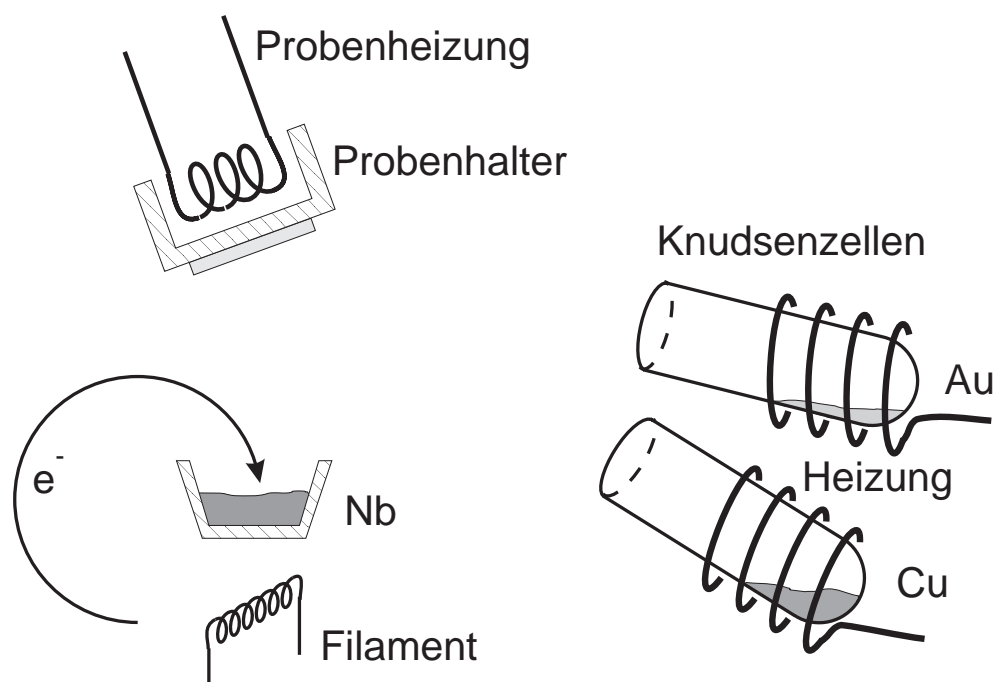


Abbildung 5.4: Schematische Zeichnung der Verdampferquellen

Als Quellen zum Aufdampfen von Metallen stehen zwei verschiedene Systeme zur Verfügung (siehe Abb. 5.4). Hochschmelzende Materialien wie Nb können mit einem Elektronenstrahl von 10kV geheizt werden. Der Elektronenstrahl wird unterhalb des Tiegels erzeugt und beschleunigt und durch ein Permanentmagnetfeld auf die Quelle gelenkt (Abb. 5.4 links unten). Der Partialdruck des Materials wird von einem Massenspektrometer gemessen.

Dieses Signal wird an einen Prozesscontroller weitergegeben, der die Heizstromstärke steuert. Auf diese Weise wird ein konstanter Fluss auf die Probenoberfläche erzeugt.

Desweiteren können mehrere Knudsenzellen genutzt werden (Abb. 5.4 rechts). Dabei handelt es sich um langgestreckte Tiegel aus pyrolytischem BN, die mit einer Strahlungsheizung erwärmt werden. Mit dieser Tiegelgeometrie wird ein gerichteter Atomstrahl auf den Probenort erzeugt. Um einen konstanten Fluss zu erhalten, wird die Temperatur der Knudsenzellen von einem Prozesscontroller geregelt. Die Temperatur wird mit einem Thermoelement am unteren, geschlossenen Tiegelerde gemessen.

Die Verdampfungsraten können mittels eines Schwingquarzsichtdickenmessgeräts geeicht werden. Obwohl sich Eichquarz und Probe an der selben Position innerhalb der Wachstumskammer befinden, kann sich die mittels des Schichtdickenmessgeräts bestimmte und die tatsächliche Wachstumsrate um einen sog. Toolingfaktor c^{tooling} unterscheiden. Dies liegt in der unterschiedlichen Neigung der Oberflächennormalen von Schwingquarz und Substrat gegenüber den Quellen begründet. Um beim Wachstum von Legierungsfilmern eine genaue Stöchiometrie vorgeben zu können, müssen diese Faktoren für die beteiligten Quellen sehr gut bekannt sein.

Die Toolingfaktoren von Cu und Au wurden daher mittels dreier unabhängiger Verfahren bestimmt. Eine 8000Å dicke, auf SiO/Si aufgewachsene Kalibrierschicht wurde einer EDX-Messung (Energy Dispersive X-ray Analysis) unterzogen. Eine weitere Probe (200Å Cu₃Au auf SrTiO₃) wurde mittels Ionenrückstreuung (Rutherford Back Scattering, RBS) untersucht. Außerdem wurden reine Cu- und Au-Kalibrierschichten aufgewachsen und ihre Dicke mittels Röntgenreflektivitätsmessungen bestimmt. Alle Experimente lieferten übereinstimmende Ergebnisse für die Toolingfaktoren der Cu- und Au-Zellen von $c_{\text{Cu}}^{\text{tooling}}=0,6$ bzw. $c_{\text{Au}}^{\text{tooling}}=0,465$.

Charakterisierungsmethoden im MBE-System

Während des Aufwachs Vorgangs kann die Probe mit einem RHEED-System untersucht werden. Der 20kV-Elektronenstrahl trifft dabei unter einem Winkel von etwa 3° auf die mit der Oberseite nach unten hängende Probe. Das Beugungsmuster kann auf einem Fluoreszenzschirm beobachtet oder mit einer Videokamera und einer Digitalisierkarte in einen Computer eingelesen werden. In der Analyse kammer stehen weitere Elektronenbeugungs- und Elektronenspektroskopiegeräte zur Charakterisierung von Substraten und Filmen zur Verfügung. Um die Kristallqualität in Oberflächennähe zu überprüfen, kann ein LEED-System (Streuung niederenergetischer Elektronen) genutzt werden. Die auf dem Schirm entstehenden Beugungsmuster können wiederum mittels einer Kamera in einen Rechner eingelesen werden. Diese beiden Streumethoden wurden vor, während und nach dem Wachstumsprozess genutzt, um qualitative Informationen über die Kristallinität und Ordnung der Proben zu gewinnen.

Die chemische Zusammensetzung der Oberfläche eines Kristalls kann mittels eines Auger-Elektronen-Spektroskops (AES) überprüft werden. Dieses wird ebenfalls über einen Computer gesteuert und ausgelesen. Auch diese Methode wurde nur qualitativ genutzt, um an Hand der elementspezifischen Signale (Literaturwerte aus [110]) etwaige Verunreinigungen der Probenoberflächen festzustellen. Für die Vor- und Nachbehandlung der Proben stehen in der Analyse kammer eine Sputterkanone zum Bombardement der Probe mit Ar-Ionen und in der Lade kammer ein Ventil zum Einlass von reinem Sauerstoff zur Verfügung.

Mobile UHV-Kammern für Röntgenstreuexperimente

Für Untersuchungen der Proben mit Röntgenstrahlung unter UHV-Bedingungen stehen zwei mobile Vakuumkammern zur Verfügung (siehe Ab-

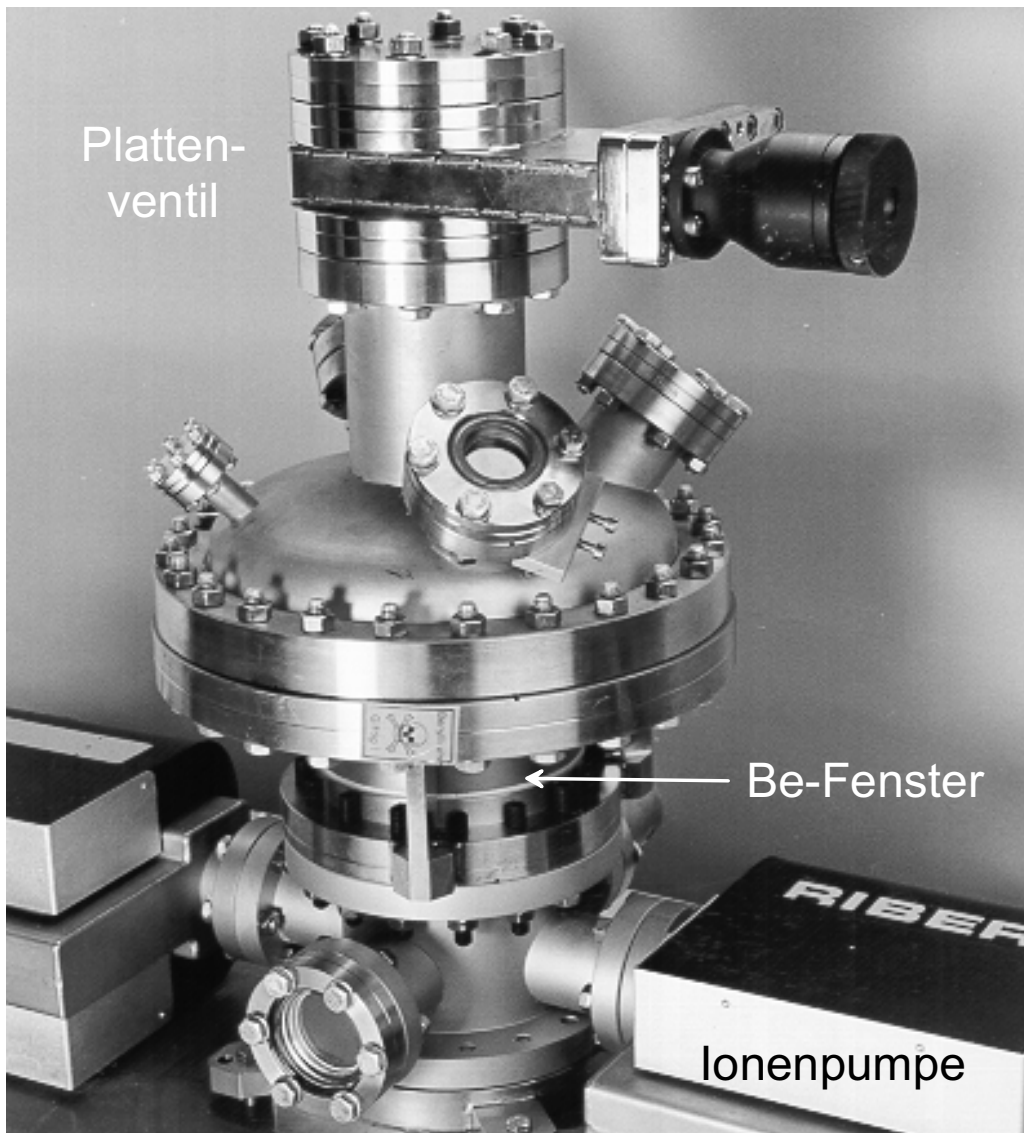


Abbildung 5.5: Mobile UHV-Kammer A für Röntgenstreuxperimente

bildungen 5.5,5.6). Diese sind jeweils mit einer Probenstation ausgerüstet, die denen des stationären UHV-Systems entsprechen. Als Pumpen dienen zwei 25l/sec-Ionengetterpumpen, die von einem batteriebetriebenen Netzteil gespeist werden. Das Fehlen jeglicher empfindlicher Mechanik an den Pum-

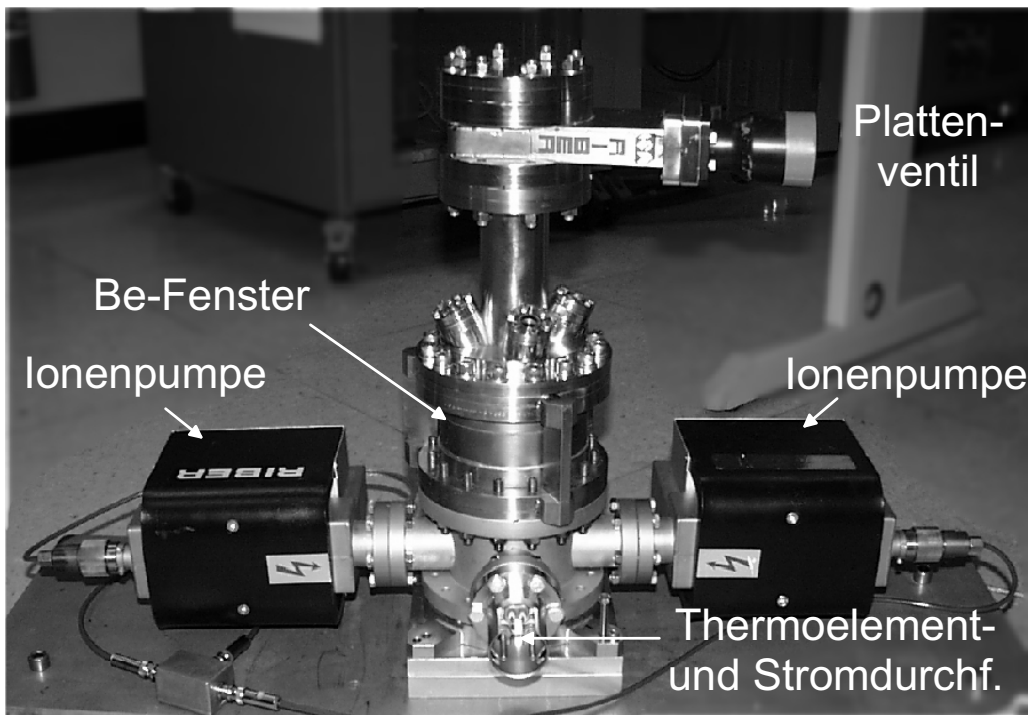


Abbildung 5.6: Mobile UHV-Kammer B für Röntgenstreuexperimente

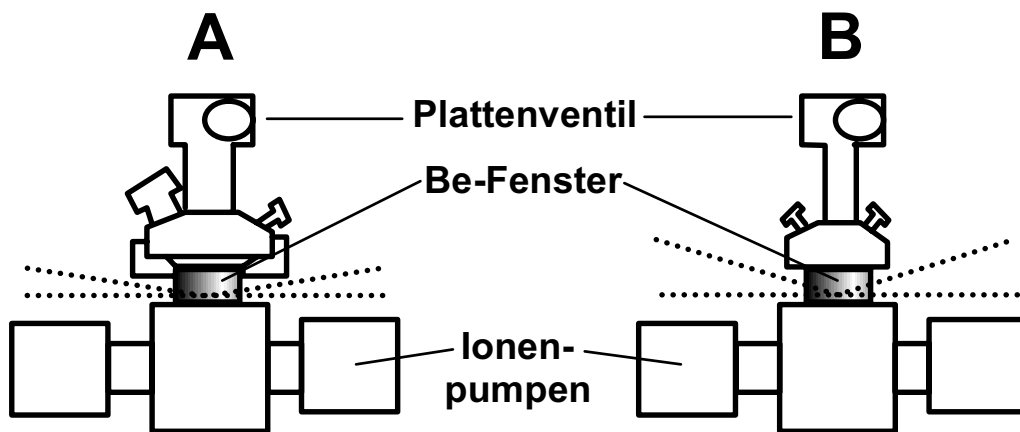


Abbildung 5.7: Skizze der mobilen UHV-Kammern

pen und die eigene Spannungsversorgung, die über bis zu drei Tage aufrecht erhalten werden kann, ermöglichen einen Transport der Kammern über große Distanzen.

Eine an der MBE-Anlage vorhandene Schleuse erlaubt einen Transfer der Probenhalter, ohne dass das Vakuum gebrochen werden muss. Ein 360° Be-Fenster gestattet einen verlustarmen Zugang zur Oberfläche der zu untersuchenden Probe für Röntgenstrahlung. Dabei sind Richtung und Größe des Impulsübertrags entlang der Oberfläche nahezu beliebig, da sie nur durch die verwandte Wellenlänge (im Betrag) und drei Metallstreben (in der Richtung des einfallenden und ausfallenden Strahls) begrenzt sind. Der für eine feste Wellenlänge maximale Impulsübertrag senkrecht zur Oberfläche q_z ist durch Radius und Höhe des Fensters und die Ausdehnung des oberen Fensterflanschs gegeben. Letzterer ist bei Kammer A (Abb. 5.5 und Abb. 5.7 links) größer als bei Kammer B (Abb. 5.6 und Abb. 5.7 rechts) und beschränkt Ein- und Ausfallswinkel auf $\alpha_{i,f} < 10^\circ$ ($\alpha_{i,f} < 20^\circ$ bei Kammer B). Dafür lässt er vielfältigere Erweiterungsmöglichkeiten zu, wie den Anbau einer Sputterkanone oder von Gaszuführungen.

Die Dimensionen beider Vakuumkammern sind so gewählt, dass sie zu zwei weit verbreiteten Modellen von Röntgendiffraktometern kompatibel sind. Auf diese Weise sind Röntgenstrukturuntersuchungen der hergestellten Filme bei hohen Temperaturen möglich, während sich die Proben unter UHV-Bedingungen befinden.

5.1.2 Röntgendiffraktometer

Als Aufbauten für die Röntgenstreuexperimente standen verschiedene Diffraktometer an institutseigenen Röntgenquellen sowie an Synchrotronstrahlungsquellen im HASYLAB in Hamburg, an der ESRF in Grenoble und an der NSLS in Brookhaven zur Verfügung. Für die Charakterisierung der Pro-

ben mittels Röntgenstreumethoden wurden zwei Diffraktometergeometrien genutzt, die Vierkreis- und die Sechskreisgeometrie, die hier kurz erläutert werden sollen.

Vierkreisdiffraktometer

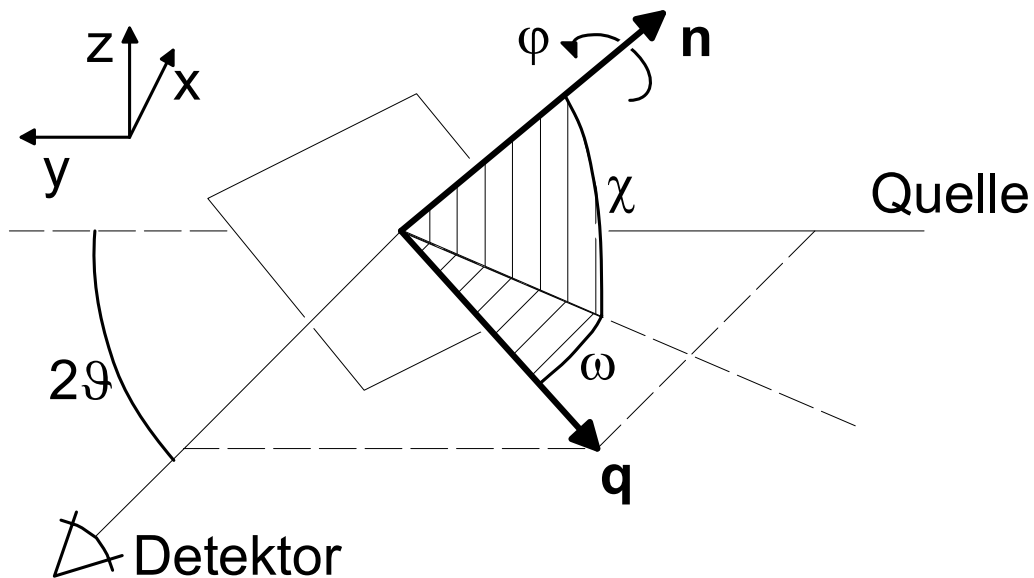


Abbildung 5.8: Prinzipskizze der Kreise eines Vier-Kreis-Diffraktometers

Vierkreisdiffraktometer bieten einen Freiheitsgrad für die Bewegung des Detektors 2ϑ (siehe Abbildungen 4.1 und 5.8), mit dem der Betrag des Impulsübertrags $|\mathbf{q}|$ festgelegt werden kann, und drei Freiheitsgrade für die Rotation der Probe um verschiedene Achsen. Ein sog. φ -Kreis dreht dabei die Probe um ihre Oberflächennormale \mathbf{n} , die bei der Probenjustage mittels eines Lasers oder des reflektierten Röntgenstrahls parallel zu dieser Achse eingestellt wird. Der Winkel zwischen der Oberflächennormalen und dem Streuvektor wird durch die Kreise χ und ϑ festgelegt. χ dreht dabei die Oberflächennormale aus der Streuebene heraus, die durch den einfallenden und

den ausfallenden Röntgenstrahl aufgespannt wird (x, y -Ebene in Abb. 5.8), ϑ bewegt sie innerhalb der Streuebene. Abb. 5.8 zeigt den Winkel ω , der sich aus der Differenz $\omega = 2\vartheta/2 - \vartheta$ ergibt.

Da mit insgesamt vier Freiheitsgraden einer mehr zur Verfügung steht, als zum Erreichen eines durch drei Koordinaten festgelegten Impulsvektors bezüglich des Probensystems notwendig ist, lässt sich eine weitere Zwangsbedingung festlegen, z.B. ein konstanter Ein- oder Ausfallswinkel. Nachteilig wirkt sich bei einem solchen Diffraktometer die stark von Richtung des Streuvektors abhängige Form des Auflösungselements aus. Durch die i. A. anisotrope Divergenz des einfallenden Strahls handelt es sich hierbei um einen stark gestreckten Rotationsellipsoid, dessen Lage sich bezüglich des Probensystems und dessen Oberfläche während eines Scans u. U. stark ändert.

Sechskreisdiffraktometer

Bei einem Sechskreisdiffraktometer (Abb. 5.9) besitzt der Detektor zwei Freiheitsgrade, von denen der Kreis δ den Betrag des Impulsübertrags parallel zur Oberfläche $|\mathbf{q}_{\parallel}|$ festlegt, der zweite den Ausfallswinkel α_f bezüglich der Probenoberfläche. Für die Probenrotationen stehen die übrigen vier Kreise zur Verfügung. Der sog. ϑ -Kreis dient zur Rotation der Probe um ihre Oberflächennormale \mathbf{n} und damit zur Festlegung der Richtung von \mathbf{q}_{\parallel} . Mittels zweier Wiegen (φ -Kreis und χ -Kreis) kann die Oberflächennormale \mathbf{n} auf die Drehachse des ϑ -Kreises justiert werden. Ein Kreis bestimmt den Einfallswinkel des Röntgenstrahls bezüglich der Oberfläche α_i . Dieser kippt bei den meisten Diffraktometern das gesamte Instrument, so dass er wegen seiner schweren Bauform meist nur geringe Variationen des Einfallswinkels zulässt. Außerdem ist zu beachten, dass auch die Detektorposition und damit der Impulsübertrag \mathbf{q} an diesen Kreis gekoppelt ist.

Der Vorteil eines solchen Aufbaus liegt darin, dass auf einfache Weise die Anteile des Streuvektors \mathbf{q} parallel (\mathbf{q}_{\parallel}) und senkrecht (q_z) zur Oberflä-

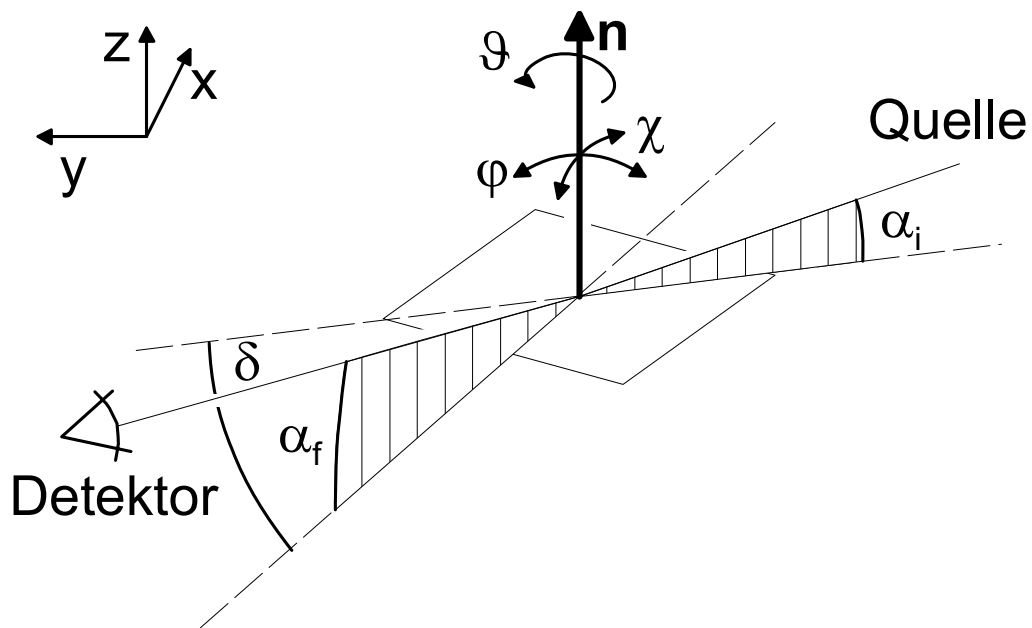


Abbildung 5.9: Prinzipskizze der Kreise eines Sechskreis-Diffraktometers

chennormalen eingestellt werden können. Darüberhinaus können alle auflösungsbestimmenden Elemente wie Monochromator und Blendensysteme bezüglich der Oberfläche der Probe definiert werden. So kann in einem Streuexperiment, in dem z.B. die Intensitätsverteilung senkrecht zur Oberfläche bestimmt werden soll, die Auflösungskomponente parallel zur Oberfläche zugunsten eines höheren Flusses gezielt verschlechtert werden. Fährt man einen Pfad im reziproken Raum ab, der nur parallel oder senkrecht zur Oberfläche verläuft, ändert sich auch nur eine Komponente des Auflösungselements, was in der Datenauswertung leicht zu berücksichtigen ist. In dem o. g. Beispiel eines Scans in q_z -Richtung bleibt die Form des Auflösungselements parallel zur Oberfläche erhalten. Nur die in Richtung der Oberflächennormalen ändert sich geringfügig.

5.2 $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ - und $\text{CuAu}(001)$ -Legierungsfilme auf $\text{SrTiO}_3(001)$

Um CuAu und Cu_3Au in (001) -Richtung aufzuwachsen, wurden $\text{SrTiO}_3(001)$ Substrate verwendet. Diese haben mit einer Gitterkonstanten von 3.905\AA eine geringe Gitterfehlpassung (Misfit) zu der längeren Gitterkonstanten in geordnetem, tetragonal verzerrtem (siehe Kapitel 2) CuAu von 3.96\AA . Bei Cu_3Au beträgt die Gitterfehlpassung 4%.

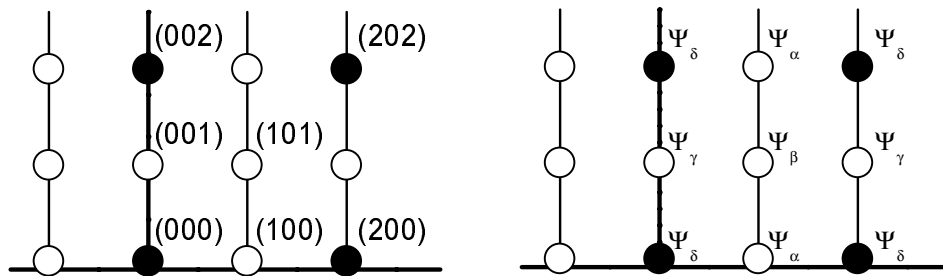


Abbildung 5.10: Das reziproke Gitter für einen (001) -Film, Symbole analog zu Abbildung 5.20. Der linke Teil zeigt die Indizierung der Braggreflexe, der rechte die entsprechende Ordnungparameterkomponente.

Bei (001) -Filmen liegen Überstruktureffekte, die auf die Ordnungparameterkomponente senkrecht zur Oberfläche, Ψ_γ , sensitiv sind, auf Gitterstäben durch Fundamentalreflexe. Auf reinen Überstruktur-Gitterstäben wechseln sich Ψ_α - und Ψ_β -sensitive Reflexe ab (siehe Abb. 5.10). Zusätzlich finden sich auf dem spekulären Pfad ($(00L)$ -Richtung in Abb. 5.10 a) Braggreflexe und Braggstäbe des Substrats. Auch in der Nähe der übrigen Braggstäbe des Films sind diese zu finden. Sie weichen jedoch davon in ihrer Position in \mathbf{q}_\parallel mit zunehmender Ordnung auf Grund der Gitterfehlpassung ab. Dies gilt natürlich nur dann, wenn der Film seine Volumengitterkonstante annimmt.

5.2.1 SrTiO₃-Substrate

Die Substrate wurden vor Einschleusen in das MBE-System in reinem Iso-
propanol mit 10 minütiger Einwirkung von Ultraschall gereinigt. Nach dem
Einschleusen und dem Abpumpen der Ladekammer (siehe Abb. 5.2 links)
wurden diese für mindestens eine Stunde bei 800-900°C ausgeheizt, um ver-
bleibende Verunreinigungen zu entfernen. Nach dem Ausheizen aufgenomme-
ne Auger-Elektron-Spektren (Abb. 5.11) zeigen nur geringe Kontaminationen
der Substratoberflächen. Die wesentlichste Verunreinigung ist C, dessen Si-
gnal bei 272eV zu sehen ist.

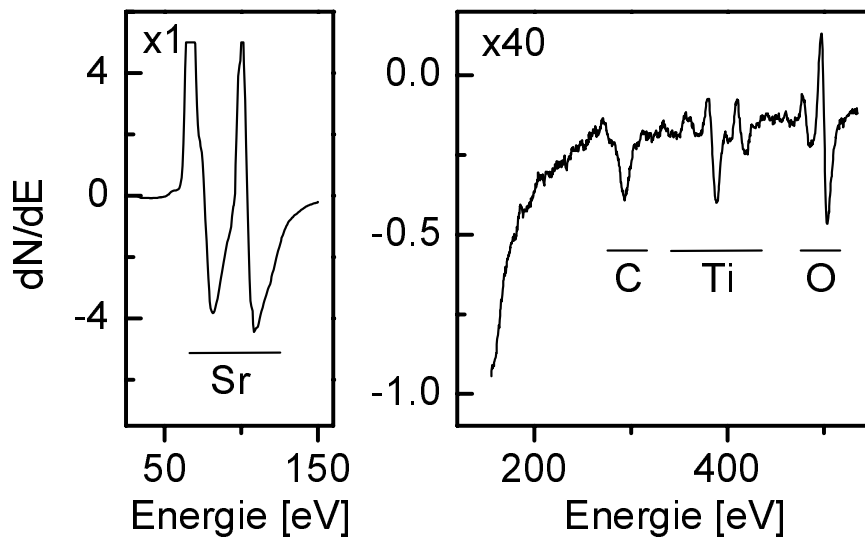


Abbildung 5.11: Auger-Elektron-Spektren eines SrTiO₃-Substrats

Vor dem Aufwachsen konnte die Qualität der Substrate mittels des in der
Wachstumschamber integrierten RHEED-Systems begutachtet werden. Abb.
5.12 zeigt zwei solcher RHEED-Bilder in hochsymmetrischen Richtungen des
Substrats, die in diesem Falle 45° auseinanderliegen. Die Streifenform der
Signale lässt auf eine geringe Oberflächenrauigkeit schließen, das in a) zu

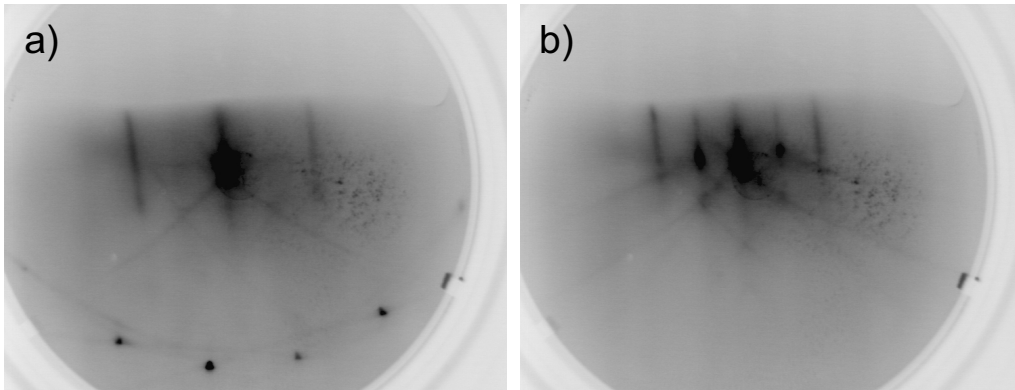


Abbildung 5.12: RHEED-Aufnahmen eines SrTiO₃(001)-Substrats (45°) sehende Punktmuster am äußeren Bildrand auf eine hohe Kristallinität.

5.2.2 Herstellung der Legierungsfilme

Das Wachstum der Cu₃Au- und CuAu-Filme erfolgte durch gleichzeitiges Verdampfen von Cu und Au aus zwei Knudsenzellen. Als Quellen standen Cu mit einer Reinheit von 99,9998% und Au mit einer Reinheit von 99,99% zur Verfügung. Nach der Eichung der Aufdampfzeiten wurde der Schichtdickenmonitor aus der Wachstumsposition gefahren und das Substrat an die gleiche Position geschwenkt. War die Wachstumstemperatur für das Substrat erreicht, wurde der Hauptshutter für die beiden Quellen geöffnet und der Aufwachsprozess begann. Um eventuelle Geometrieinflüsse auf Grund der verschiedenen Einfallswinkel der beiden Elementsorten zu verhindern, wurde nach der Hälfte der Aufwachszeit die Probe um 180° um ihre Oberflächennormale gedreht.

Die CuAu- und Cu₃Au-Filme wurden bei Temperaturen zwischen 350°C und 550°C aufgewachsen, die Wachstumsraten lagen um 0,4Å/sec. Die Schichtdicken der hergestellten Filme reichen von ca. 100Å bis 300Å. In den meisten Fällen deutete bereits das RHEED-Bild während des Wachstums

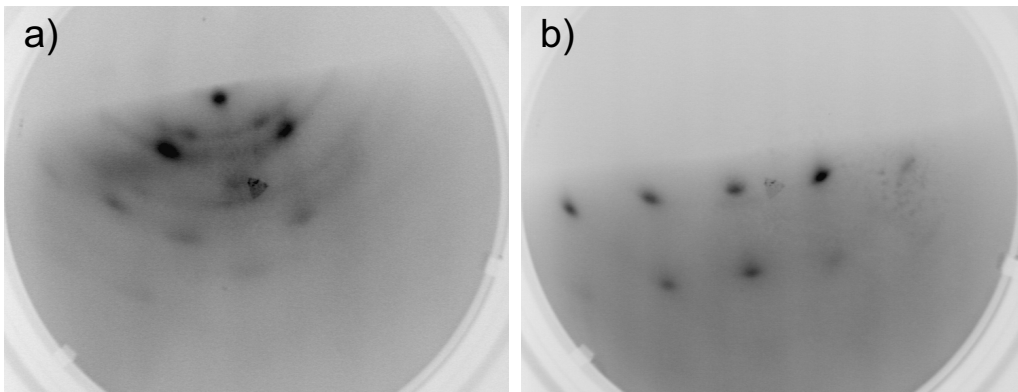


Abbildung 5.13: RHEED-Aufnahmen eines CuAu(001)-Films während des Wachstums (a) und eines 120Å dicken Cu₃Au(001)-Films nach dem Aufwachsen (b) auf SrTiO₃(001)

auf eine schlechte Qualität der Filme hin. Abb. 5.13 a) zeigt die RHEED-Aufnahmen eines CuAu(001)-Films während des Wachstums bei 350°C. Neben den wegen der schlechten Kristallinität sehr breiten Reflexen sind ringförmige Muster sichtbar, die mit zunehmender Dicke schwächer wurden. Das ausgeprägte Punktmuster weist, wie im Falle des in Abb. 5.13 b) gezeigten RHEED-Bildes eines 80Å Cu₃Au(001)-Films, weist auf eine sehr große Rauigkeit der Oberfläche hin.

Nach dem Wachstum wurden die Proben mit max. 0,4K/min auf Raumtemperatur abgekühlt. In den meisten Fällen konnte bereits hier ein Signal der L₁₀- bzw. L₁₂-Ordnung am RHEED-Schirm beobachtet werden. Abb. 5.14 zeigt die RHEED-Aufnahmen eines 220Å dicken Cu₃AU-Films nach dem Abkühlen. Deutlich sind in Abb. 5.14 b) zwischen den Fundamentalstäben Überstruktureffekte zu erkennen.

Nach dem Wachstumsvorgang wurden die Proben in die Analysekommer transferiert, um weitere qualitative Untersuchungen zur Kristallqualität durchzuführen. Die LEED-Aufnahmen zeigten in einigen Fällen eine hohe

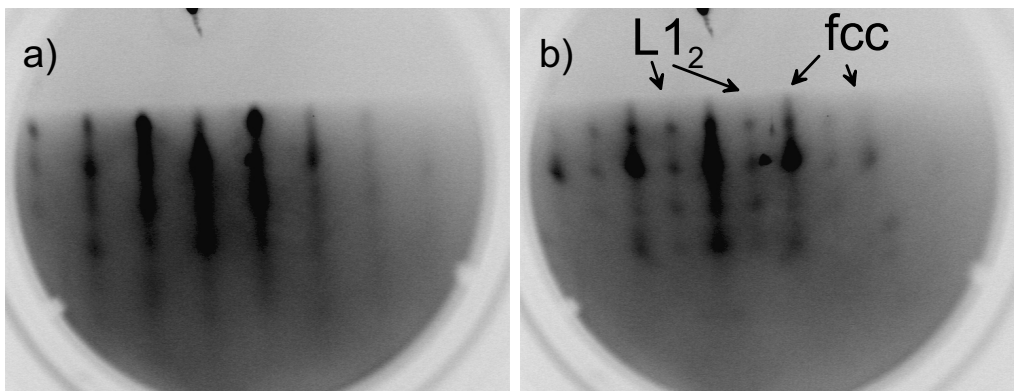


Abbildung 5.14: RHEED-Aufnahmen eines $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Films. In b) sind Signale der $L1_2$ -Überstruktur zu sehen.

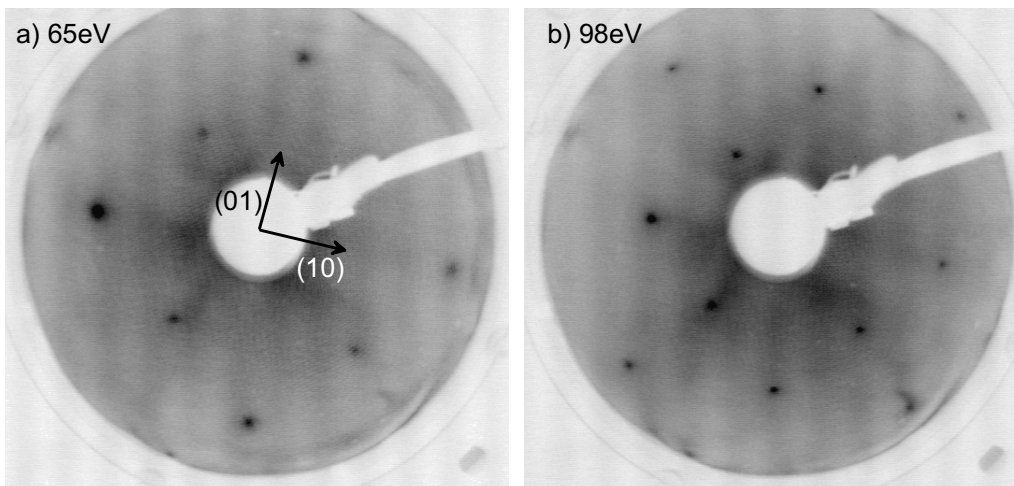


Abbildung 5.15: LEED-Aufnahmen eines $\text{CuAu}(001)$ -Films.

Kristallqualität an der Oberfläche des Films. In Abb. 5.15 ist das LEED-Bild eines 150\AA $\text{CuAu}(001)$ -Films dargestellt, der für 12 Stunden bei 800°C angelassen worden war. Da das Bild bei erhöhten Temperaturen um 400°C aufgenommen wurde, sind lediglich Fundamentalsignale zu erwarten. In Abb. 5.15 a) sind scharfe Reflexe der $(11L)$ -artigen Braggstäbe zu sehen, weiter au-

ßen die (20L)-artiger. Abb. 5.15 b) zeigt zusätzlich am äußeren Bildrand die (22L)-artigen Braggstäbe.

5.2.3 Charakterisierung der Legierungsfilme

Nach diesen Messungen wurden die Proben zur weiteren Charakterisierung mittels Röntgenstreuungsmethoden entweder aus dem Vakuum ausgeschleust oder in eine der beiden mobilen UHV-Kammern transferiert.

Röntgenreflektivität

Typischerweise wurde zunächst die Reflektivität der Proben vermessen, um Aufschluss über die tatsächliche Schichtdicke und über die Rauigkeit der Oberfläche bzw. Grenzfläche zu gewinnen. Die Reflektivitätskurven wurden mit einem Fitprogramm angepasst, das ursprünglich an der Ruhr-Universität Bochum entwickelt und danach an der BUGH Wuppertal weiterbearbeitet wurde. Es eignet sich für Kurvenanpassungen für Multilagensysteme nach dem Parratt-Formalismus. Fitparameter sind neben experimentellen Parametern wie Eingangsintensität und konstantem Untergrund die Dicke der Schichten sowie jeweils zwei optische Parameter (δ und β , siehe Kapitel 4.2) und die Rauigkeit für Schichten und Substrat. Bei der Anpassung der Kurven bestätigte sich die aus den RHEED-Bildern geschlossene Annahme, dass die (001)-Filme eine hohe Rauigkeit an ihrer Oberfläche aufweisen.

Abb. 5.16 zeigt eine Reflektivitätskurve einer 280\AA dicken $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Schicht. In diesem Fall sind einige wenige Oszillationen der Intensität mit wachsendem Impulsübertrag q_z zu sehen. Die Anpassung ergibt hier eine Oberflächenrauigkeit von mehr als 30\AA , die Rauigkeit der $\text{Cu}_3\text{Au}/\text{SrTiO}_3$ -Grenzfläche ist $3,5\text{\AA}$. Die Oberfläche dieses Films wurde zusätzlich mit einem AFM untersucht. Die Aufnahmen in Abb. 5.17 zeigen eine Oberflächenstruktur, die aus abgerundeten, sich überschneidenden Inseln besteht. Die Höhen-

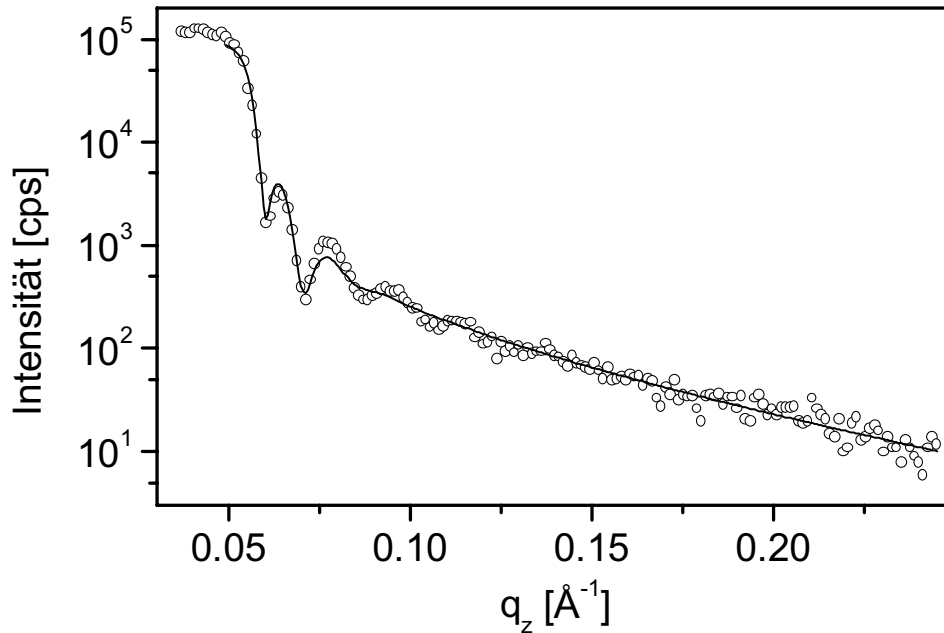


Abbildung 5.16: Reflektivitätskurve (Symbole) einer 280Å dicken $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Schicht nach dem Aufwachsen mit Anpassung (Kurve). (Aufgenommen an einer 3kW Co-Anode)

verteilung entlang des durch die weiße Linie angezeigten Pfades (Abb. 5.17 rechts unten), die sich über etwa 20Å erstreckt, ist mit den Ergebnissen aus den Reflektivitätsmessungen kompatibel.

Röntgenbeugung

Im Gegensatz zur Reflektivitätskurve sind bei dem in Abb. 5.18 gezeigten $\text{Cu}_3\text{Au}(002)$ -Fundamentalreflex keine Intensitätsszillation vorhanden. Eine Anpassung mit einem gaußförmigen Profil (Kurve über die Daten des $\text{Cu}_3\text{Au}(002)$ -Reflexes in Abb. 5.18) ergibt eine Breite von $\Delta q_z = 0,03\text{Å}^{-1}$, was einer mittleren Schichtdicke von ca. 200Å entspricht. D. h. die Probe mit

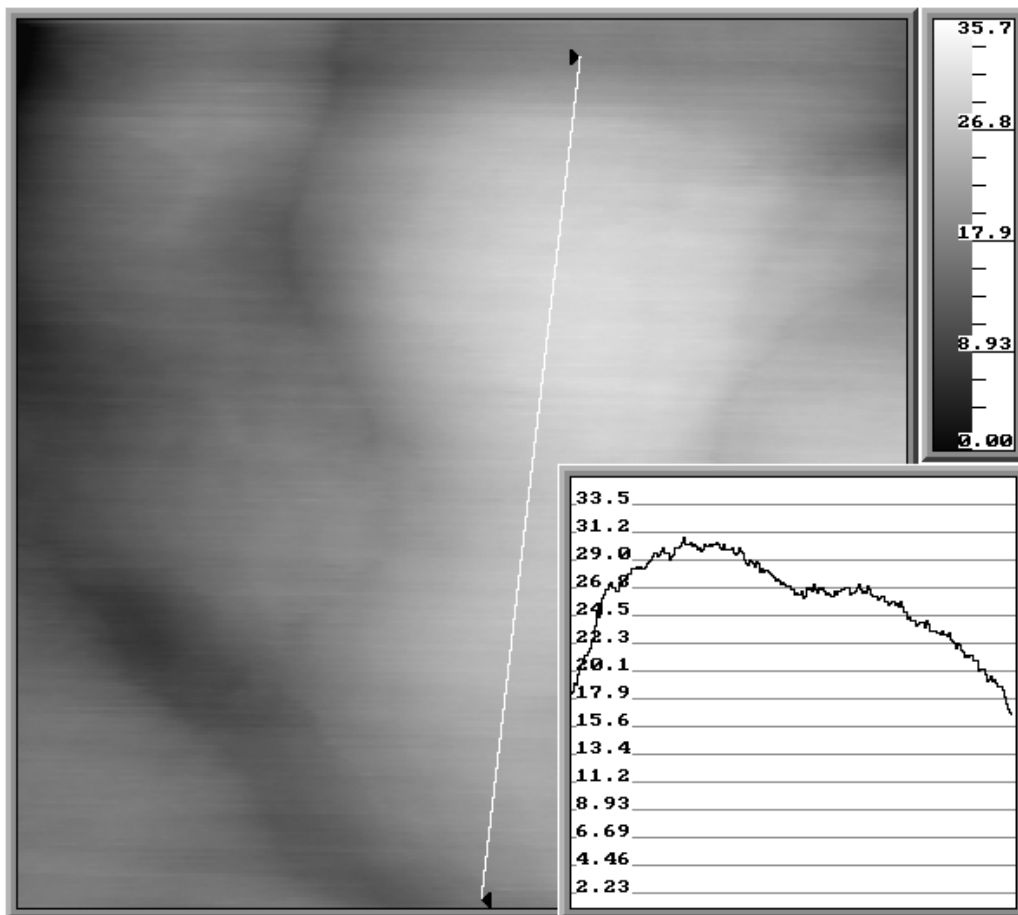


Abbildung 5.17: AFM-Aufnahme eines 280Å dicken Cu₃Au(001)-Films, die Seitenlänge beträgt 0,27µm. Die Gerade zeigt den Pfad des rechts unten abgebildeten Linienscans, rechts oben ist die Graustufencodierung angegeben. (Alle Angaben in Å)

einer Gesamtschichtdicke von 280Å besteht aus Kristalliten, deren Ausdehnung in z -Richtung geringer als 280Å ist, und kann daher kein kohärentes fcc -Gitter in z -Richtung besitzen.

Für keine der hergestellten CuAu(001)- oder Cu₃Au(001)-Filme konnte ein solches kohärentes Gitter gefunden werden. Auch die Rauigkeiten der Fil-

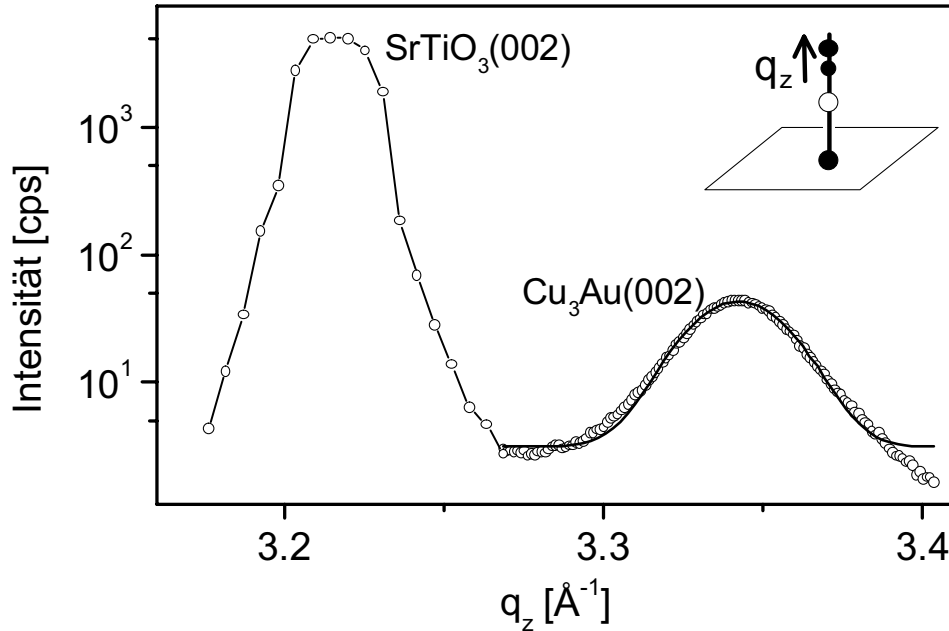


Abbildung 5.18: Spekulärer (002)-Braggreflex einer 280\AA dicken $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Schicht nach dem Aufwachsen. Die Kurve über den Daten des $\text{Cu}_3\text{Au}(002)$ -Reflex' stellt eine Anpassung mit einer Gaußkurve dar. Das Inset oben rechts zeigt einen Ausschnitt aus dem reziproken Raum mit $\text{SrTiO}_3(002)$ - und Film(002)-Reflex als volle Symbole und $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Reflex als offenes Symbol. (Aufgenommen an einer 3kW Co-Anode)

moberflächen waren im Allgemeinen noch größer als bei dem in Abb. 5.16 gezeigten Beispiel. Somit ist eine Rekonstruktion eines Ordnungsparameterprofils nicht möglich, da hierfür sowohl planparallel Grenzflächen als auch ein über die gesamte Filmdicke durchgehendes *fcc*-Gitter notwendig ist (siehe Kap. 4.1).

5.3 $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Legierungsfilme auf $\text{Nb}(110)/\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$

$\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Filme wurden auf $\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$ Substrate aufgewachsen. Hierbei war die Aufbringung einer Nb-Pufferschicht notwendig. Das Wachstum von Nb auf Al_2O_3 ist seit langem Gegenstand detaillierter Untersuchungen [111, 112, 113, 114], da es ein verbreitetes Material für Pufferschichten zwischen Filmsystemen und Al_2O_3 -Substraten ist. Auch im Falle von Cu_3Au Filmen hat sich diese Methode als praktikabel erwiesen [43]. Für $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ Filme wurden Al_2O_3 Substrate mit $(11\bar{2}0)$ -Oberfläche (A-plane-Saphir) gewählt, die mit einer reinen Nb(110) Pufferschicht versehen wurden.

Bei dieser Wahl des Substrats sind verschiedene Orientierungen des Filmsystems bzgl. des *bcc*-Nb-Puffers möglich, die sich durch eine Rotation um die Oberflächennormale ineinander überführen lassen. Die $(11\bar{2})$ -Richtung des *fcc*-Gitters kann parallel (sog. Nishiyama-Wassermann-Mode, NW) oder um $\pm 5, 26^\circ$ verdreht (sog. Kurdjumov-Sachs-Mode, KS) gegenüber der $(1\bar{1}0)$ -Richtung des *bcc*-Gitters liegen (siehe Abb. 5.19), wobei die Orientierung im Wesentlichen vom Verhältnis der Gitterkonstanten beider Systeme entlang der Oberfläche abhängt [115].

In Abb. 5.19 sind die beiden möglichen Orientierungen für eine $\text{Cu}_3\text{Au-L1}_2$ -Struktur auf einem Nb(110)-*bcc*-Gitter dargestellt. Bei der NW-Mode (links) liegen horizontale Atomreihen parallel zu den horizontalen Nb-Reihen entlang der Nb(001)-Richtung. Die Fehlanpassung dieser Reihen zwischen Substrat und Film liegt bei lediglich 1%. In der KS-Mode (rechts) ist die Fehlanpassung deutlich höher.

Das Wachstum von *fcc*(111)-Systemen kann in zwei Stapelfolgen verlaufen, in einer *ABC*- oder *ACB*-Reihenfolge. Bei einem nach herkömmlichen Methoden gezogenen Volumenkristall tritt in der Regel nur eine dieser Folgen auf, da sie durch den Impfkristall vorgegeben wird. Da bei der Mole-

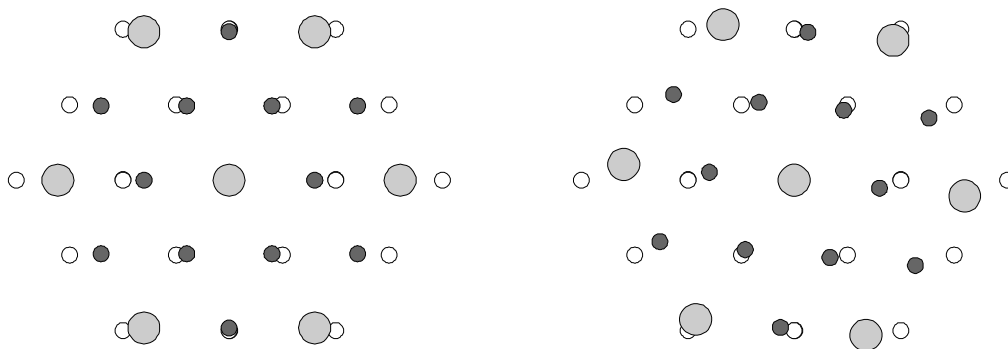


Abbildung 5.19: Zwei mögliche epitaktische Beziehungen an $fcc(111)$ - und $bcc(110)$ -Grenzflächen, hier für Cu_3Au in der $L1_2$ -Phase (große hellgraue (Au) und kleine dunkelgraue (Cu) Kreise) und Nb (kleine weiße Kreise).

kularstrahlepitaxie an vielen Stellen gleichzeitig Wachstumskeime entstehen, müssen diese nicht zwangsweise die gleiche Folge aufweisen. Bei Filmsystemen liegen daher beide Stapelfolgen nebeneinander vor. Beim Wachstum von $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ auf $\text{Nb}(110)$ kann das Verhältnis der Anzahl von ABC - zu ACB -Domänen durch eine geringe Fehlorientierung der Substratoberfläche gegenüber der (110) -Richtung beeinflusst werden [114, 116].

Das reziproke Gitter eines (111) -Filmsystems weist Braggreflexe auf, die jeweils nur einer der beiden bzw. beiden Domänen zuzuordnen sind. Abb. 5.20 zeigt einen Ausschnitt des reziproken Raums für die beiden Stapelfolgen. Da eine reelle Probe beide Domänen gleichzeitig beinhaltet, wird sich das reziproke Gitter aus einer Überlagerung der beiden Einzelgitter zusammensetzen.

Dabei liegen Braggreflexe der beiden Domänen entweder am selben Punkt, wie z. B. der $ABC(11\bar{2})$ -Reflex im linken Teil von Abbildung 5.20 und der $ACB(\bar{1}\bar{1}2)$ -Reflex im rechten Teil, oder nebeneinander, wie die (001) - und (110) -Reflexe beider Domänen. Alle Überstrukturreflexe in der Ebene von Abbildung 5.20 sind nur einer Ordnungsparameterkomponente zugeord-

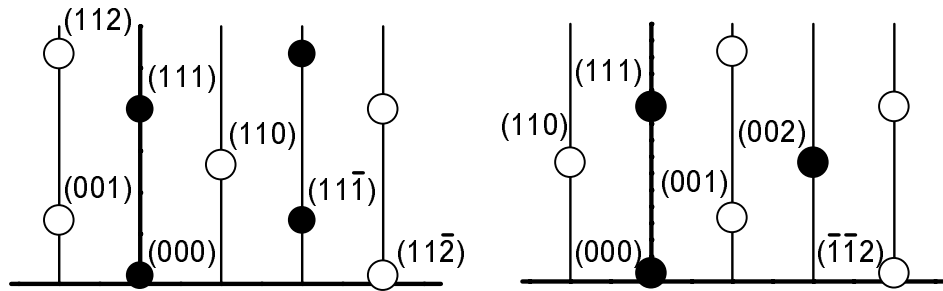


Abbildung 5.20: Das reziproke Gitter der beiden $fcc(111)$ -Stapelfolgen. Volle Kreise bezeichnen die Position von Fundamental-, offene Kreise die von Überstrukturreflexen. Die breiten Linien deuten die Oberfläche (horizontal) und die Oberflächennormale (vertikal) an. Dünne vertikale Linien zeigen den Verlauf der reziproken Gitterstäbe. Liegen beide Domänen nebeneinander vor, so sind Reflexe beider Gitter überlagert.

net, hier der Komponente Ψ_3 , wie aus Gleichung 2.4 ersichtlich ist. D. h. der gesamte reziproke Gitterstab misst ausschließlich eine der drei Ordnungsparemeterkomponenten.

5.3.1 Al_2O_3 -Substrate

Die Vorbehandlung der Substrate entspricht der der SrTiO_3 -Substrate, die in Abschnitt 5.2.1 beschrieben ist. Auch hier wurden die Substrate zunächst auf ihre Zusammensetzung und Kristallqualität an der Oberfläche mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie bzw. RHEED untersucht.

Wie im Falle von SrTiO_3 ist die einzige nachweisbare Verunreinigung Kohlenstoff, der an dem Signal bei 272eV im Auger-Spektrum in Abb. 5.21 zu erkennen ist. Die Saphir-Substrate besaßen eine sehr hohe Kristallqualität. Das in Abb. 5.22 gezeigte RHEED-Bild zeigt äußerst scharfe Bragg-Reflexe auf einem Lauekreis im Außenbereich des Bildes.

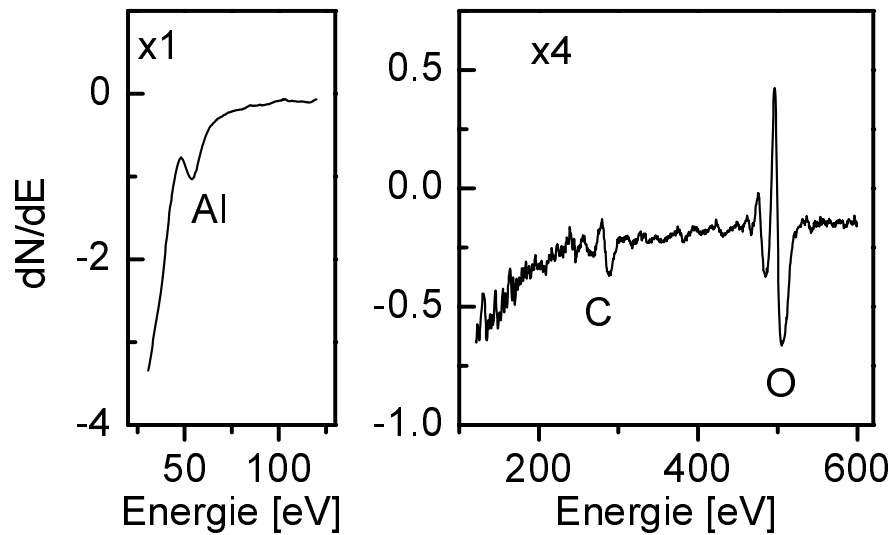


Abbildung 5.21: Auger-Elektron-Spektren eines Al_2O_3 -Substrats.

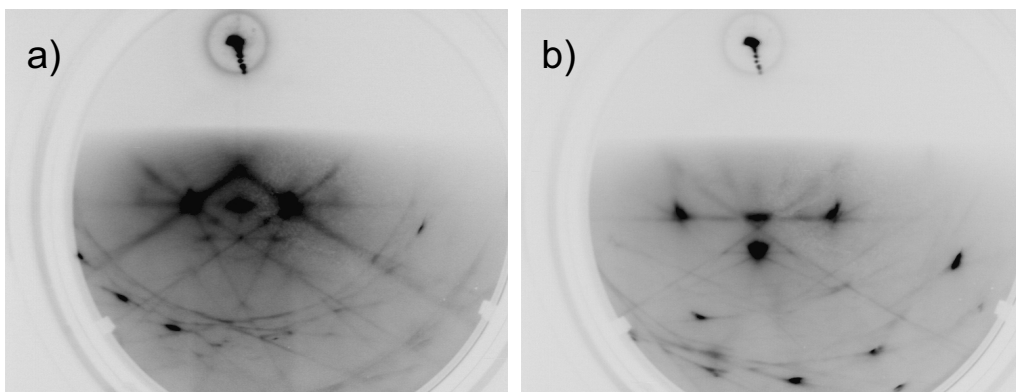


Abbildung 5.22: RHEED-Aufnahmen eines $\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$ -Substrats (45°)

5.3.2 Nb-Pufferschichten

Die Nb-Quelle (Reinheit 99,9%) wurde mittels des Elektronenstrahlverdampfers geheizt. Das Substrat wurde während des Aufwachsens mit der maximalen Leistung geheizt, die der Probenstation zugemutet werden kann.

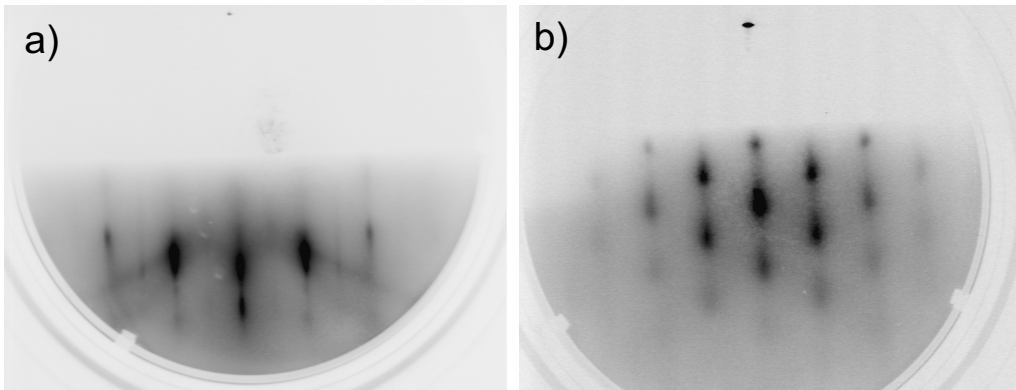


Abbildung 5.23: RHEED-Aufnahmen zweier Nb-Pufferschichten. Links ein glatter Film der ein ausgeprägtes Streifenmuster zeigt (Wachstumsrate $0,09\text{\AA}/\text{sec}$), rechts ein zu rauher Film, der typische Transmissionsmuster wegen hoher Oberflächenrauigkeit aufweist (Wachstumsrate $0,5\text{\AA}/\text{sec}$).

Dabei entstehen Temperaturen von ca. 800°C . Die Wachstumsraten der Nb-Pufferschichten wurden mit $0,1\text{\AA}/\text{sec}$ entsprechend niedrig gewählt. Bei höheren Wachstumsraten konnten RHEED-Bilder beobachtet werden, die auf eine zu hohe Rauigkeit an der Pufferoberfläche schließen lassen. Durch Reduktion der Raten auf unter $0,1\text{\AA}/\text{sec}$ konnte die Rauigkeit der Oberfläche extrem vermindert werden. Abb. 5.23 zeigt RHEED-Bilder zweier Pufferfilme mit Wachstumsraten kleiner und größer $0,1\text{\AA}/\text{sec}$.

Die Nb-Schichten wurden auch einer LEED- und AES-Analyse unterzogen, um Qualität und Reinheit des Puffermaterials zu überprüfen. Dabei zeigte sich, dass geringe Mengen Sauerstoffs und Kohlenstoffs an der Oberfläche der Nb-Filme vorhanden sind (siehe Abb. 5.25). Ansonsten konnten keine weiteren Verunreinigungen festgestellt werden. Die LEED-Aufnahmen (siehe Abb. 5.24) deuten auf eine hohe Kristallqualität bis zur Oberfläche des Puffers hin.

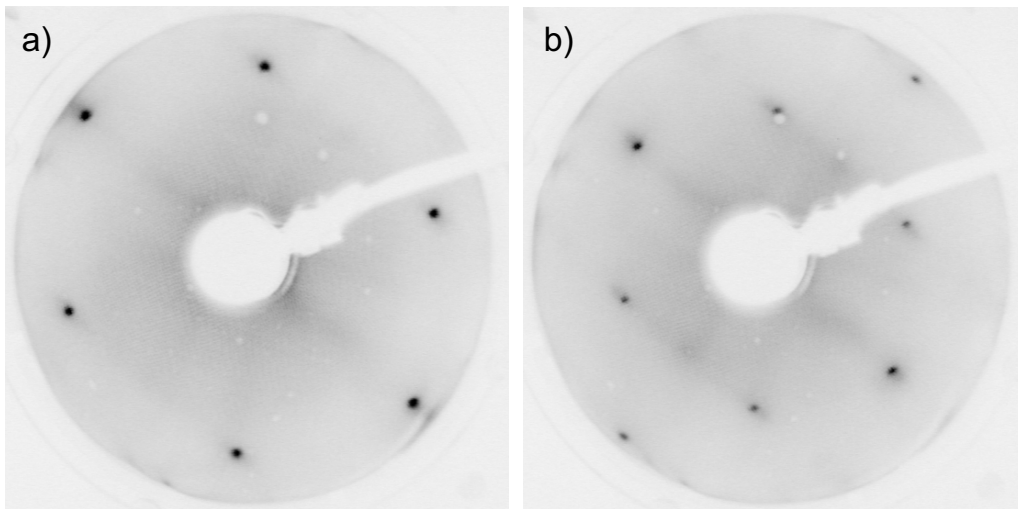


Abbildung 5.24: LEED-Aufnahmen einer Nb-Pufferschicht. Links bei 66eV, rechts bei 108eV.

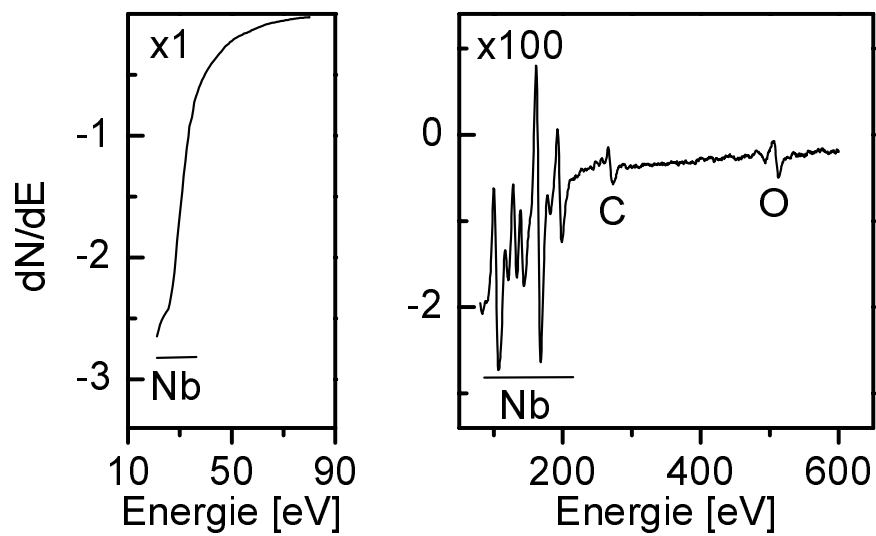


Abbildung 5.25: Auger-Elektron-Spektrum einer Nb-Pufferschicht

5.3.3 Herstellung der Legierungsfilme

Die Cu_3Au -Filme wurden bei Temperaturen von 300°C bis 350°C [114, 117] mit Raten von ca. $0,4\text{\AA}/\text{sec}$ bis $1\text{\AA}/\text{sec}$ aufgewachsen. Die Filmdicken reichten von 40\AA bis 350\AA . Abb. 5.26 zeigt eine Folge von RHEED-Bildern, die während und nach dem Aufwachsen eines 320\AA dicken $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Films aufgenommen wurden. Die Entwicklung des Streubildes lässt vermuten, dass der Legierungsfilm zunächst eine hohe Oberflächenrauigkeit besitzt, die mit wachsender Filmdicke abnimmt. Anfangs zeigt sich ein typisches punktförmiges Transmissionsbild (Abb. 5.26 oben). Bei Schichtdicken ab ca. 100\AA (Abb. 5.26 Mitte) geht dieses RHEED-Muster in eine Streifenform über, die von einer glatteren Oberfläche herrührt.

Die fertiggestellten Proben wurden für eine Stunde bei 450°C angelassen und dann mit maximal $0,4\text{K}/\text{min}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Abb. 5.27 zeigt eine Folge von RHEED-Aufnahmen, die während des Abkühlens auf Raumtemperatur gemacht wurden. Neben der Abnahme der diffusen Intensität zwischen den Intensitätsstäben kann eine Zunahme der Intensität von Überstruktur-Stäben beobachtet werden.

Anschließend wurden LEED- und AES-Experimente durchgeführt. Das LEED-Bild eines 200\AA $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Films ist in Abb. 5.28 dargestellt. Es wurde bei einer Energie von 55eV bei Raumtemperatur aufgenommen. Deutlich ist eine sechsfache Symmetrie erkennbar. Neben den intensiven Fundamentalreflexen am äußeren Rand des Schirms sind Überstruktursignale der L_{12} -Ordnung sichtbar. Diese liegen näher an der Mitte des Schirms und zwischen den Fundamentalreflexen. Hieraus lässt sich schließen, dass der Film bis zur Oberfläche geordnet ist. Die große Schärfe der Streusignale weist darüberhinaus auf eine hohe Kristallqualität hin. Es wurden auch LEED-Bilder bei höheren Temperaturen aufgenommen (Abb. 5.29). Hier zeigt sich eine generelle Abnahme der Überstruktursignale. Bereits bei 220°C (Abb. 5.29 b), d. h. fast 200K unterhalb der Phasenübergangstemperatur, sind diese kaum

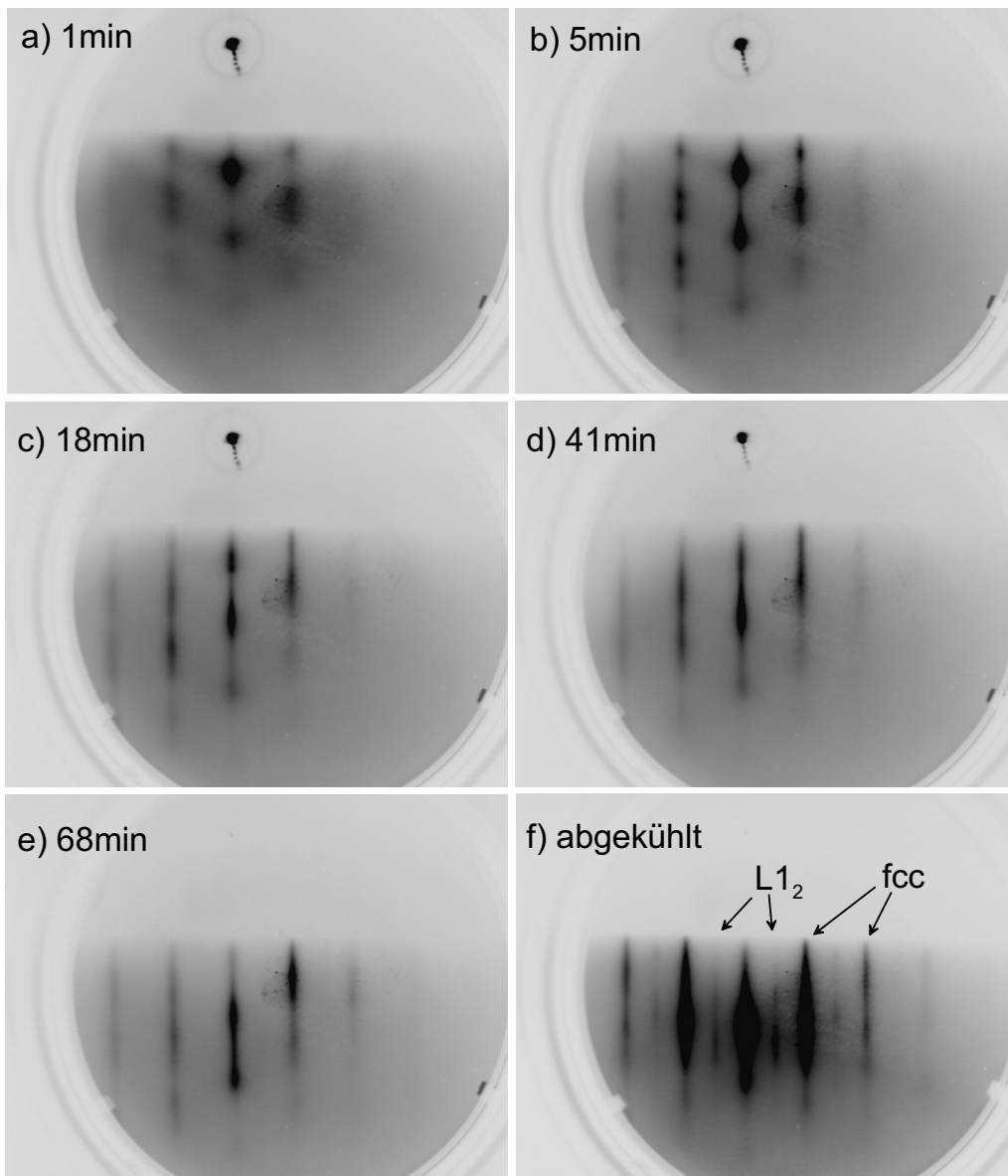


Abbildung 5.26: RHEED-Sequenz vom Wachstum einer 320Å dicken $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Schicht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur (f) sind Überstruktursignale der $L1_2$ -Ordnung sichtbar

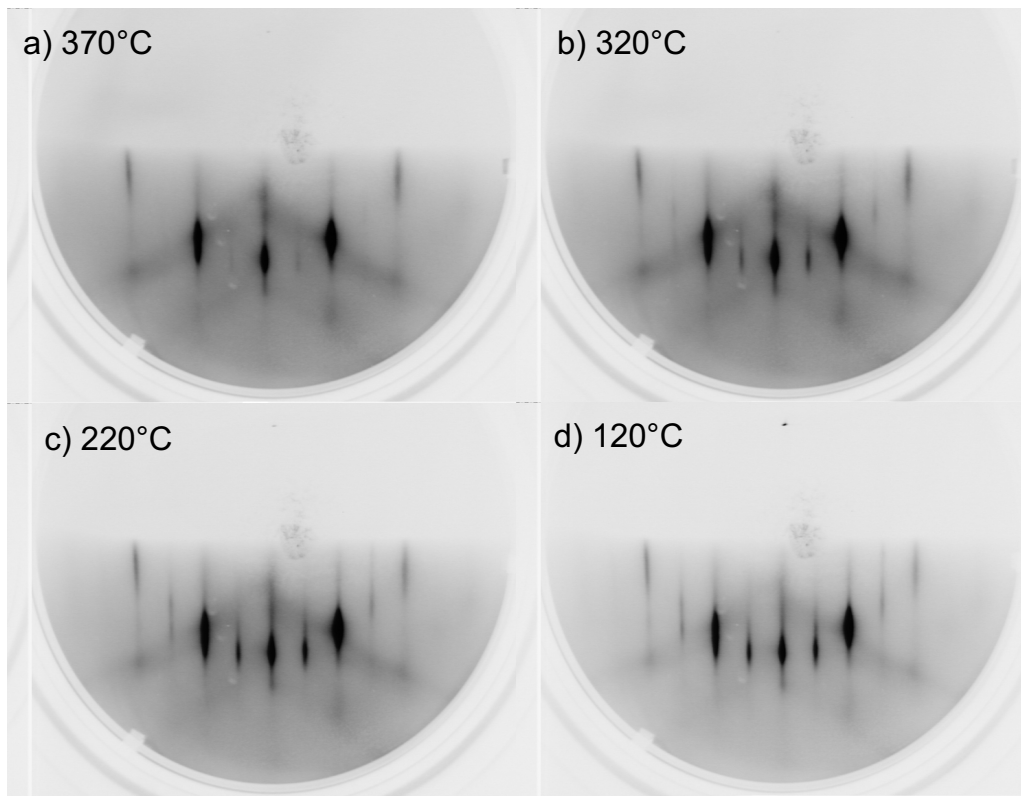


Abbildung 5.27: RHEED-Aufnahmen eines $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Films während des Abkühlvorgangs nach dem Aufwachsen.

noch auszumachen.

Abb. 5.30 zeigt ein typisches Auger-Elektronen-Spektrum eines $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Films direkt nach dem Aufwachsen. Hier sind ausschließlich Signale von Cu oder Au beobachtbar. Im niedrigen Energiebereich sind deutlich das 60eV-Signal von Cu und das Au-Signal bei 69eV zu erkennen, die Signale im mittleren Bildteil stammen von Cu (105eV) und Au (150eV–160eV). Auch bei höheren Energien (rechter Bildteil) sind lediglich Signale von Au (239eV) und Cu (776eV, 845eV und 920eV) zu erkennen. Verunreinigungen wie C bei 272eV oder O bei 503eV sind nicht nachweisbar. Auch kann kein Nb nach-

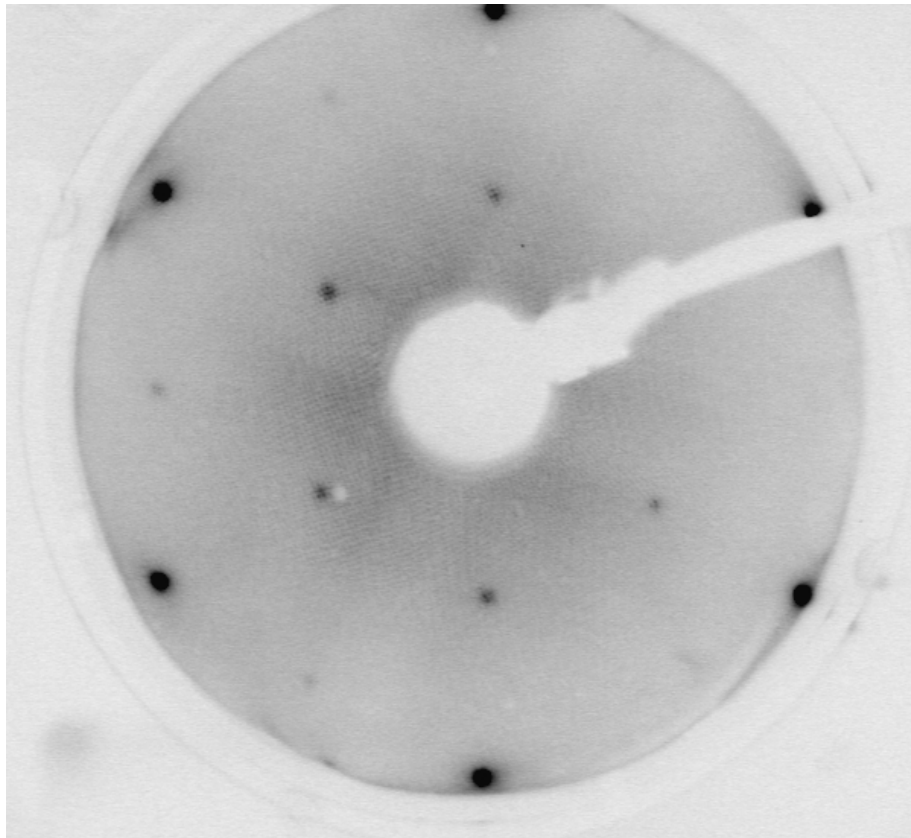


Abbildung 5.28: LEED-Bild eines 200\AA $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Films bei 55eV und Raumtemperatur

gewiesen werden, was auf eine geschlossene Oberfläche des Legierungsfilms hindeutet.

5.3.4 Charakterisierung der Legierungsfilme

Im Anschluss an die Untersuchungen im MBE-System wurden die Proben mittels Röntgenstreuungsmethoden an Luft oder in einer der mobilen UHV-Kammern weiter charakterisiert.

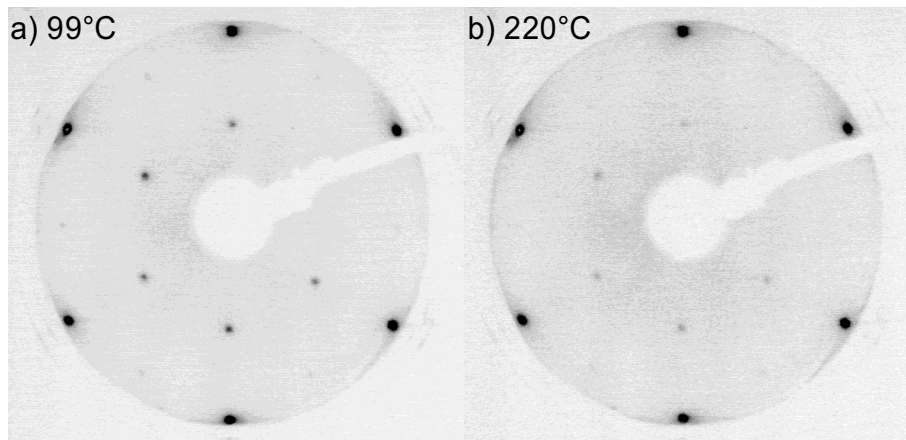


Abbildung 5.29: LEED-Bilder eines 200Å $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Films bei 55eV und 99°C bzw. 220°C

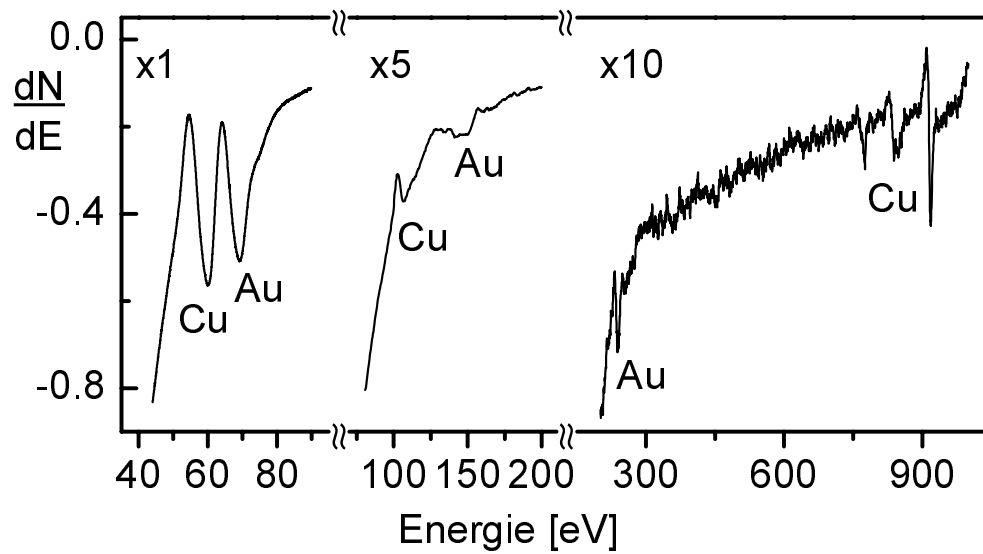


Abbildung 5.30: Typisches Auger-Elektronen-Spektrum einer Cu_3Au -Schicht direkt nach dem Aufwachsen

Röntgenreflektivität

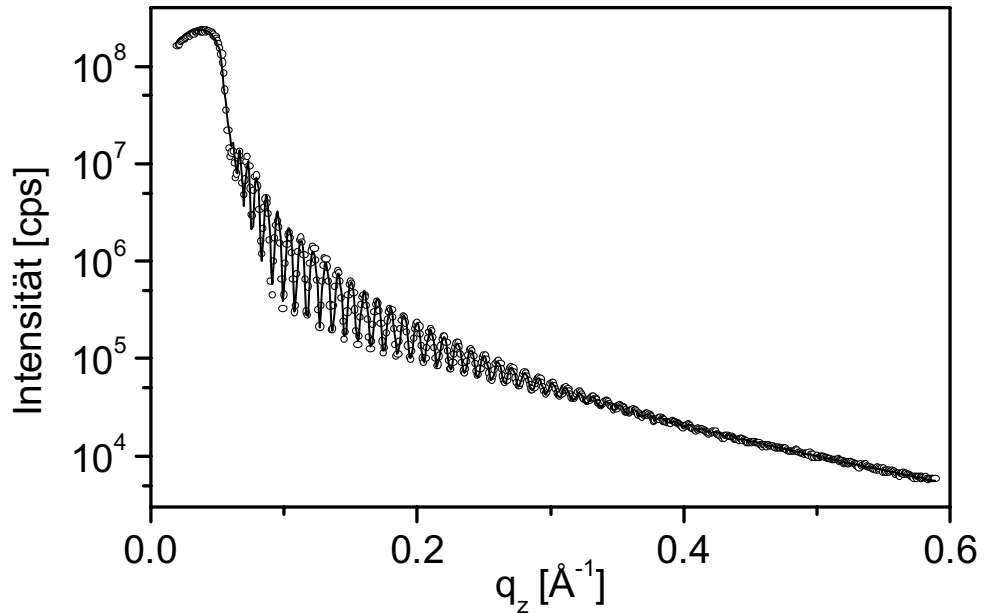


Abbildung 5.31: Reflektivitätskurve (Symbole) einer 40 \AA dicken $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Schicht nach dem Aufwachsen mit Anpassung (Kurve). (Aufgenommen an C1, HASYLAB)

Zur Bestimmung des Elektronendichteprofiles entlang der Oberflächennormalen und damit der tatsächlichen Dicken und Rauigkeiten der aufgewachsenen Schichten wurden Röntgenreflektivitätskurven aufgenommen. Die Reflektivitätskurven von zwei $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Filmen von 40 \AA und 200 \AA sind mit den zugehörigen Anpassungen in den Abbildungen 5.31 bzw. 5.32 gezeigt. In beiden Fällen ergibt sich eine sehr geringe Rauigkeit der Al_2O_3 -Substrate von nur $\sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3} \approx 1 \text{ \AA}$. Die ausgeprägten kurzperiodischen Oszillationen lassen auf eine ebenfalls geringe Rauigkeit der Nb-Pufferschichten schließen. Die Anpassung ergibt hier einen Wert von $\sigma_{\text{Nb}} = 6 \text{ \AA}$ (Abb. 5.31) bzw. $\sigma_{\text{Nb}} = 3 \text{ \AA}$ (Abb.

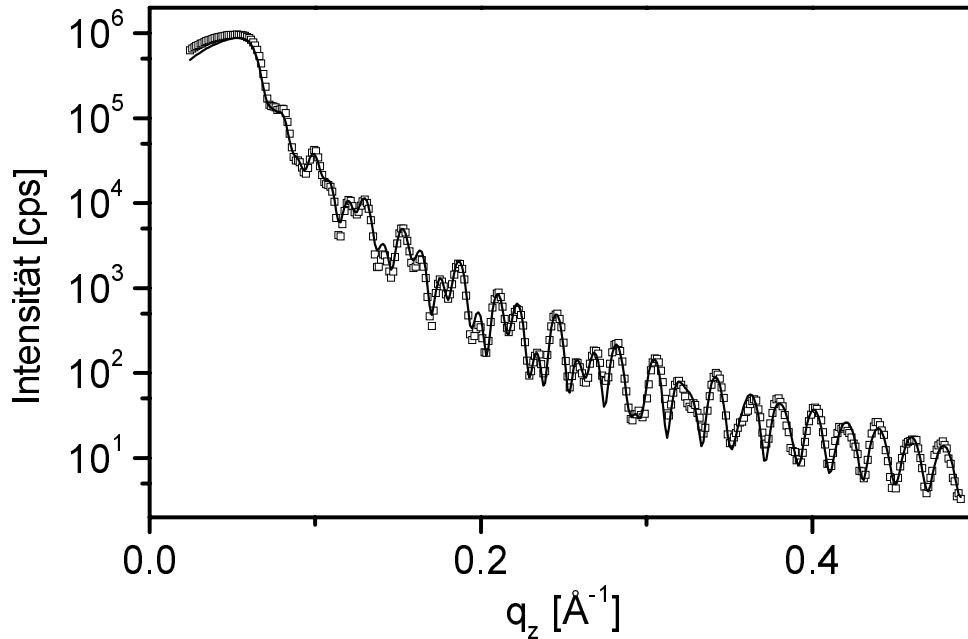


Abbildung 5.32: Reflektivitätskurve (Symbole) einer 200Å dicken $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Schicht nach dem Aufwachsen mit Anpassung (Kurve). (Aufgenommen an einer 3kW Co-Anode)

5.32) bei Schichtdicken von $D_{\text{Nb}}=600\text{Å}$ und $D_{\text{Nb}}=316\text{Å}$.

Bei kleinen Impulsüberträgen q_z sind die Oszillationen nochmals langperiodisch moduliert. Diese Modulation rührt von den Cu_3Au -Schichten her. In den beiden Abbildungen zeigen sich große Unterschiede zwischen Filmen geringer und größerer Dicke. Bei dem Film von nur $D_{\text{Cu}_3\text{Au}}=40\text{Å}$ Dicke ergibt sich eine Oberflächenrauigkeit von mehr als $\sigma_{\text{Cu}_3\text{Au}}=20\text{Å}$, d. h. es existieren keine wohldefinierten planparallelen Oberflächen. Daher ist bestenfalls eine schwache, überlagerte Intensitätsoszillation in Abb. 5.31 zu erkennen. Bei dem 200Å-Film (Abb. 5.32) ist eine deutlich stärker ausgeprägte Modulation zu erkennen, die über mehr als zehn Periodenlängen zu verfolgen ist. Die Anpassung ergibt in diesem Fall eine Oberflächenrauigkeit von $\sigma_{\text{Cu}_3\text{Au}}=8\text{Å}$.

Röntgenbeugung

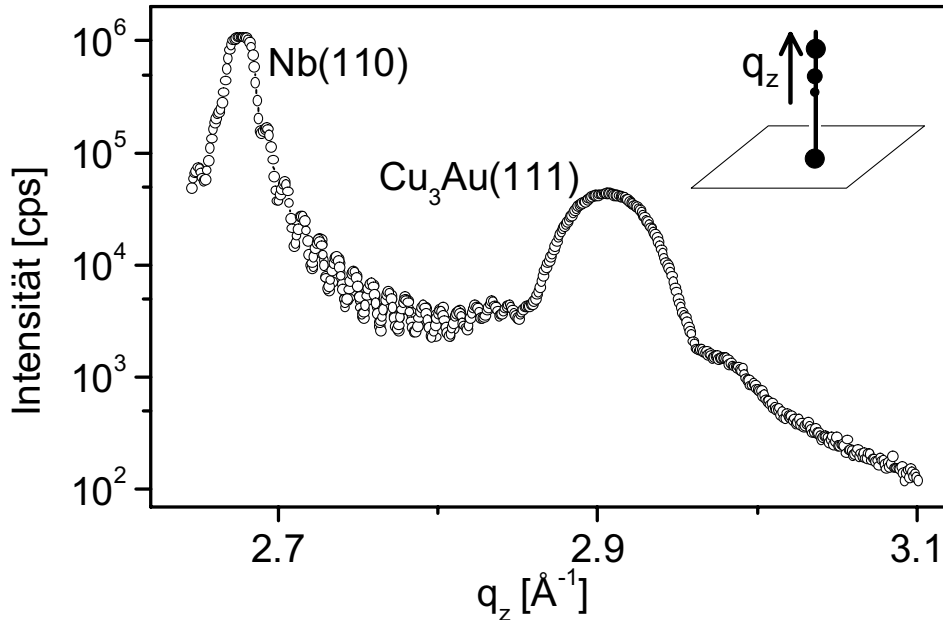


Abbildung 5.33: Nb(110)- und der $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Braggreflexe entlang des spekulären Pfades eines 40\AA $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Films auf Nb(110)/ $\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$. Das Inset oben rechts zeigt einen Ausschnitt des reziproken Raums mit der Position der Braggreflexe von Al_2O_3 , Nb und Cu_3Au (Aufgenommen an einer 3kW Co-Anode mit Vier-Kreis-Diffraktometer)

Neben den Reflektivitätsuntersuchungen wurden auch Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt, um Aufschluss über die Kristallqualität der Schichten zu gewinnen. Dabei konnte unter anderem nachgewiesen werden, dass $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Filme in der NW-Mode auf Nb(110) aufwachsen. Die Erkenntnisse über die mit wachsender Schichtdicke abnehmende Rauigkeit der Probenoberfläche, die mittels der in-situ aufgenommenen RHEED-Bilder (Abb. 5.26) und der Reflektivitätskurven gewonnenen werden konnten, finden

sich auch hier bestätigt. So ist bei geringen Filmdicken, wie bei dem 40Å-Film in Abb. 5.33, bestenfalls eine Oszillation der Intensität auf jeder Seite des (111)-Hauptmaximums auszumachen. Das Vorhandensein dieser Oszillationen spricht jedoch immerhin dafür, dass es sich bei diesem Film, im Gegensatz zu den (001)-Filmen auf SrTiO₃, um ein kohärentes *fcc*-Gitter in *z*-Richtung handelt.

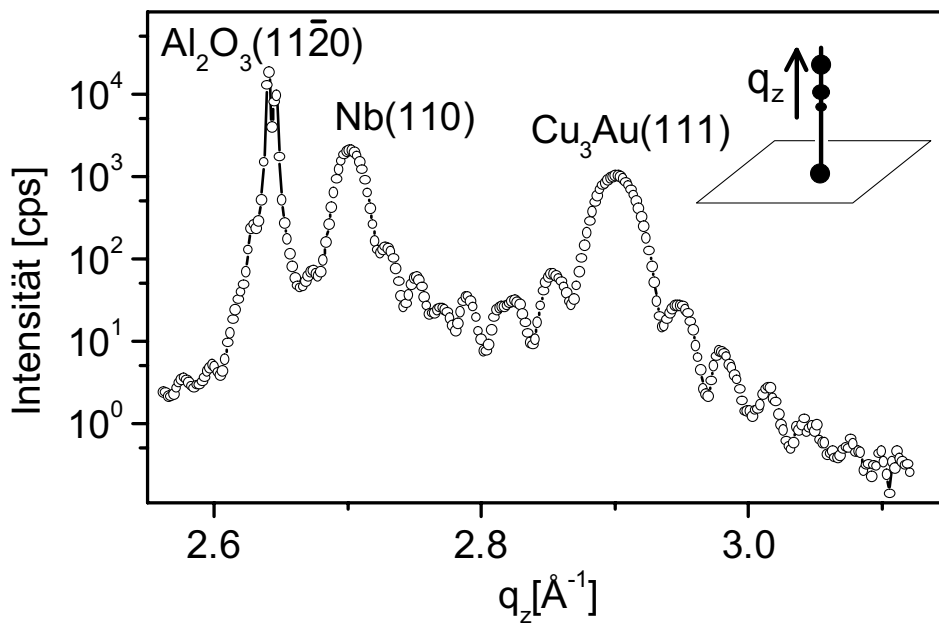


Abbildung 5.34: Radialscan entlang des spekulären Pfades (siehe Skizze rechts oben) eines Cu₃Au(111)/Nb(110)/Al₂O₃(11̄20)-Systems (aufgenommen an einer 3kW Co-Anode mit Vier-Kreis-Diffraktometer)

Bei größeren Filmdicken sind analog zu den Reflektivitätskurven auch weit mehr Oszillationen der Braggintensität mit dem Impulsübertrag sichtbar. Abb. 5.34 zeigt einen Scan entlang des spekulären Pfades einer 200Å Cu₃Au-Schicht. Deutlich sind neben dem Saphir-Braggreflex stark ausgepräg-

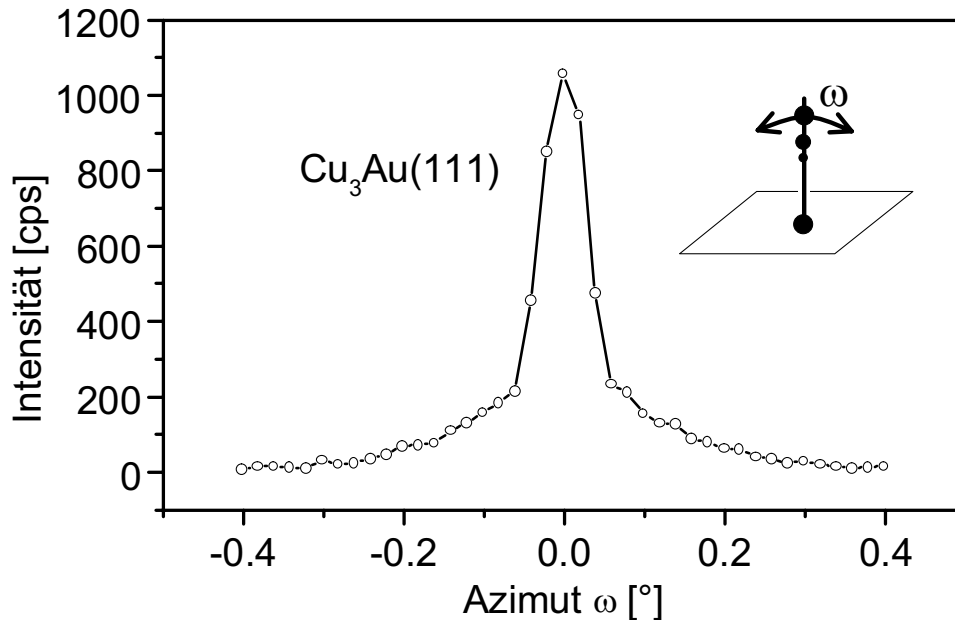


Abbildung 5.35: Azimutalscan (Rockingscan) des (111)-Reflexes einer 200Å $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Schicht nach dem Aufwachsen. Die Skizze oben rechts zeigt den Pfad des Scans im reziproken Raum. (Aufgenommen an einer 3kW Co-Anode mit Vier-Kreis-Diffraktometer)

te Intensitätsszillationen sowohl von der Nb-Pufferschicht als auch von dem Legierungsfilm zu sehen. Ein azimuthaler Scan des $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Reflexes senkrecht zu der in Abb. 5.34 gezeigten Richtung ist in Abb. 5.35 dargestellt. Die Halbwertsbreite entlang dieser Richtung beträgt etwa $0,06^\circ$.

Entlang des spekulären Pfades eines $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Films liegen lediglich Fundamentalreflexe (siehe Abb. 5.20). Alle Überstruktureffekte besitzen eine Komponente des Impulsübertrags parallel zur Oberfläche. Wesentlich für die Untersuchung des Ordnungsverhaltens eines $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Films ist daher auch die Kristallqualität und Mosaizität in der Filmebene. In den Abbildun-

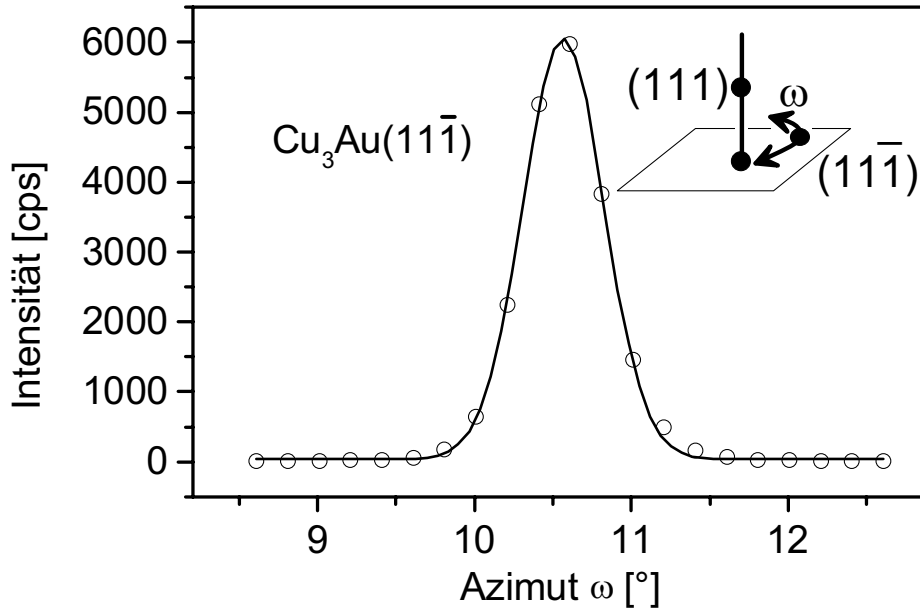


Abbildung 5.36: Azimutalscan des $(11\bar{1})$ -Reflexes einer 180\AA Cu_3Au -Schicht. Die durchgezogene Kurve zeigt eine Anpassung mit einer Gaußkurve. Das Inset oben links skizziert den Pfad des Scans im reziproken Raum.

gen 5.36 und 5.37 sind zwei Scans des $\text{Cu}_3\text{Au}(11\bar{1})$ in Richtungen parallel zu Oberfläche dargestellt. Abb. 5.36 zeigt einen Azimutalscan mit einer Anpassung durch eine Gaußfunktion mit einer Breite von $0,52^\circ$. D. h., die Mosaizität des Legierungsfilms liegt etwa bei diesem Wert, was ein außerordentlich gutes Ergebnis für eine dünne Schicht darstellt. Zusammen mit der Breite des radialen Scans parallel zur Oberfläche, der in Abb. 5.37 dargestellt ist, lässt sich auf eine Verteilung der Insel- bzw. Mosaikblockgrößen um etwa 250\AA schließen.

Damit standen für die Experimente zur tiefenaufgelösten Messung des Ordnungsparameterprofils Proben mit nahezu idealen Randbedingungen zur

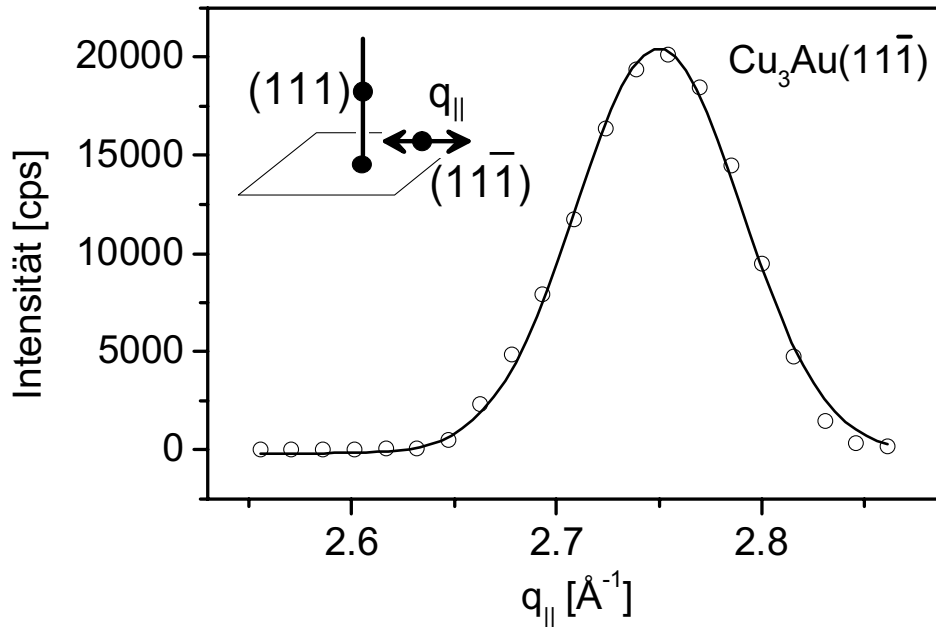


Abbildung 5.37: Radialscan entlang der Oberfläche des $(11\bar{1})$ -Reflexes einer 180\AA Cu_3Au -Schicht. Die durchgezogene Kurve zeigt eine Anpassung mit einer Gaußkurve. Das Inset oben links skizziert den Pfad des Scans im reziproken Raum.

Verfügung. Diese verfügten über geringe Rauigkeiten sowohl an der Oberfläche als auch an der Grenzfläche zur Nb-Pufferschicht und bestanden aus einem kohärent gewachsenen *fcc*-Gitter.

5.4 Probennachbehandlung

5.4.1 Reinigung und Dickenreduktion durch Sputtern

Proben die sich an Luft befunden hatten wurden nach der Röntgencharakterisierung zum Teil wieder ins MBE-System eingeschleust, um anschließend an

Synchrotronstrahlungsquellen Experimente unter UHV-Bedingungen durchführen zu können, insbesondere Versuche zur Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameterprofils.

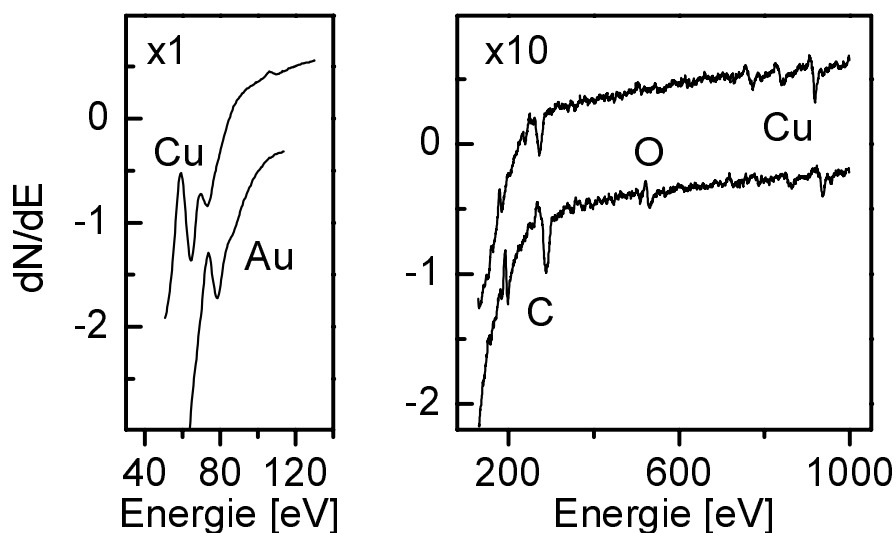


Abbildung 5.38: Auger-Elektronen-Spektren einer Cu_3Au -Schicht nach Exposition an Luft (unten) und nach mehreren Sputterzyklen (oben). Zur Übersicht wurden die Kurven gegeneinander versetzt.

Dazu wurden zunächst Auger-Elektron-Spektren aufgenommen, die Kontaminationen mit Sauerstoff und Kohlenstoff zeigten. Um diese Verunreinigungen zu entfernen wurden die Proben mit Ar-Ionen bombardiert. Anschließend wurde die chemische Zusammensetzung der Oberfläche wieder mittels AES untersucht und dieser Zyklus so lange wiederholt, bis keine nennenswerten Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden konnten. Für diesen Zweck waren relativ kurze Sputterzyklen von ca. 10min bei $25\mu\text{A}$ Ionenstrom und 500eV Ionenenergie bzw. 60min bei $2,5\mu\text{A}$ von Nöten. Nach dem Sputtervorgang konnten geringe Mengen Ar im Auger-Elektronen-Spektrum nachgewiesen werden, die sich jedoch durch kurzzeitiges Aufheizen auf 200°C

beseitigen ließen. Abb. 5.38 zeigt zwei Auger-Elektronen-Spektren vom Anfang und vom Ende eines solchen Sputtervorgangs. Neben der Abnahme der C- und O-Signale ist zu sehen, dass die Signale von Cu und Au deutlich stärker ausgeprägt sind.

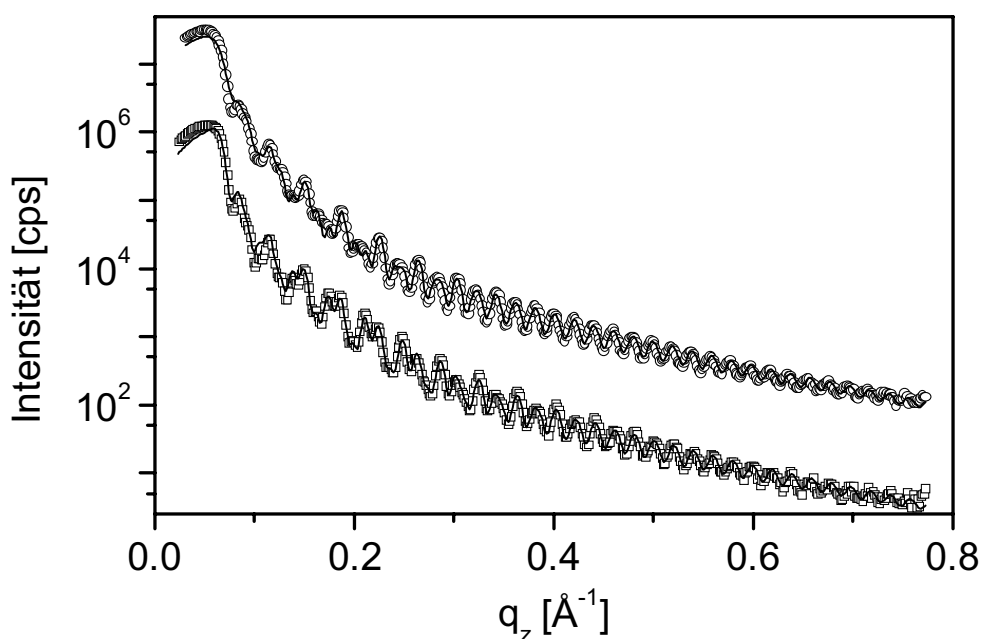


Abbildung 5.39: Reflektivität eines 150Å Cu₃Au-Films vor (unten) und nach (oben) der Reinigung der Oberfläche durch Ionenbombardement. Messpunkte sind als Symbole, Fitfunktionen als Linien eingezeichnet. Die obere Kurve wurde zur Übersichtlichkeit um den Faktor 50 verschoben. (Aufgenommen an einer 18kW Mo-Drehanode)

Die gleiche Methode wurde auch benutzt, um fertige Schichten mit genügend glatter Oberfläche in der Dicke zu reduzieren, nachdem sich gezeigt hatte, dass planparallele Grenzflächen lediglich in Filmen von mehr als 100Å Dicke auftreten. Um die Qualität der Oberfläche zu überprüfen, wurden vor

und nach dem Sputtern auch Reflektivitätskurven aufgenommen. Abb. 5.39 zeigt die Ergebnisse und die zugehörigen Fitfunktionen. Die gereinigte Schicht zeigt eine geringe Abnahme der Schichtdicke um ca. 6Å, gleichzeitig steigt die Rauigkeit der Oberfläche von 6Å lediglich auf 8Å an.

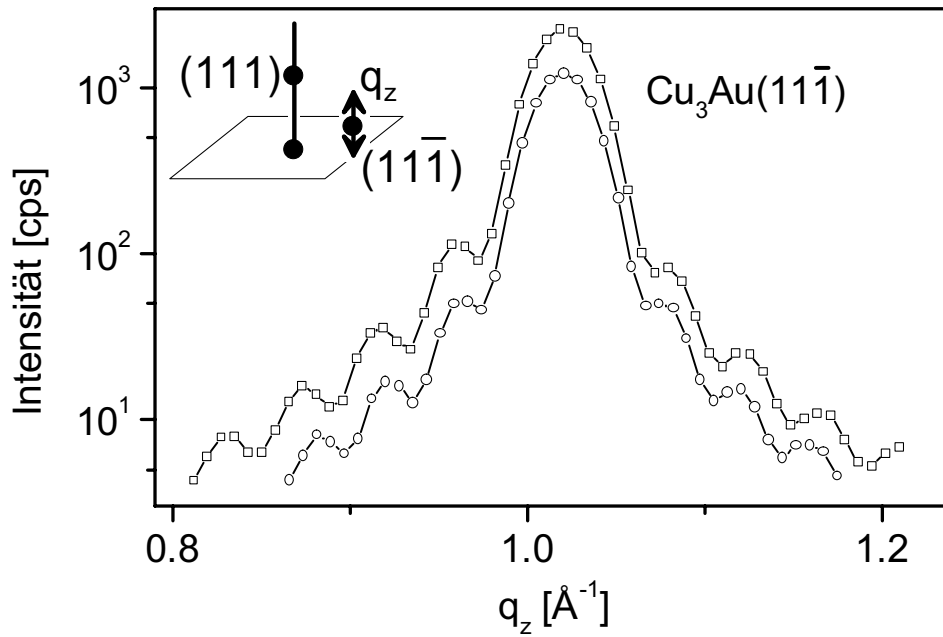


Abbildung 5.40: Bragg-Profil eines $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Films nach dem Sputtern (oben) und nach Anlassen bei 300°C für eine Stunde (unten). (Aufgenommen an einer 18kW Mo-Drehanode mit Sechs-Kreis-Diffraktometer)

Die Gitterstruktur eines gesputterten Films wurde anhand von Röntgenstreuexperimenten in einer UHV-Kammer an einem hauseigenen Diffraktometer untersucht. Dazu wurden q_z -Scans am $(11\bar{1})$ -Fundamentalreflex durchgeführt. Hierbei zeigte sich eine starke Asymmetrie des Reflexprofils, das vermutlich durch eine Änderung des Netzebenenabstands an der Oberfläche verursacht wird. Es zeigte sich jedoch, dass durch moderates Anlassen der

Probe bei 250°C bis 300°C diese Verzerrung der Netzebenen ausgeheilt werden kann. In Abb. 5.40 ist die Braggprofile eines ausgedünnten Films vor und nach dem Anlassen dargestellt. Der Vergleich zeigt eine starke Abnahme der Asymmetrie des Reflexprofils.

5.4.2 Proben mit symmetrischen Randbedingungen

Um eine Probe mit symmetrischen Randbedingungen bezüglich der chemischen Zusammensetzung beider Grenzflächen des Legierungsfilms herzustellen, wurde auf einen 140Å dicken $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Film eine dünne Nb-Deckschicht aufgewachsen. Um Interdiffusion zwischen Nb-Deckschicht und Legierungsfilm zu vermeiden, wurde das Wachstum bei Raumtemperatur ausgeführt. Nach einer Schichtdicke von nominell 60Å wurde der Aufwachsprozess gestoppt. Die auf diese Weise präparierte Probe zeigte keine Beugungsmuster, weder in RHEED- noch in LEED-Experimenten. Ursache hierfür ist vermutlich die schlechte Kristall- und Oberflächenqualität auf Grund der geringen Wachstumstemperatur.

Ein im Anschluss aufgenommenes Auger-Elektronen-Spektrum (siehe Abb. 5.41) zeigte jedoch neben geringen Verunreinigungen von O lediglich Signale von Nb, was auf eine geschlossene Schicht schließen lässt. Nach dem Transfer in eine mobile UHV-Kammer wurde erneut die Reflektivität der Probe vermessen (Abb. 5.42). Es zeigen sich wiederum mehrere überlagerte Perioden. Eine Anpassung der Kurve ergibt eine Nb-Schichtdicke von etwa 40Å. Die Rauigkeit der Nb-Deckschicht ist mit über 20Å sehr hoch.

5.4.3 Temperaturstabilität

Neben der Untersuchung der Struktur und der Zusammensetzung der Proben bei Raumtemperatur wurden auch Streuexperimente durchgeführt, in denen die Temperaturstabilität der Schichtsysteme untersucht werden soll-

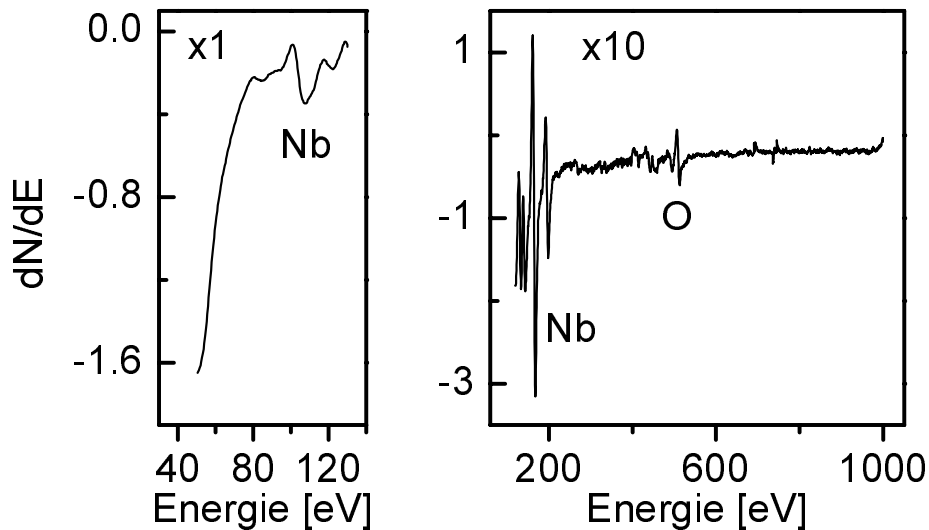


Abbildung 5.41: Auger-Elektronen-Spektrum eines Films mit Nb-Deckschicht. Das Fehlen von Cu- und Au-Signalen deutet auf einen geschlossenen Nb-Film hin.

te. Bei Proben, die mehrmals auf Temperaturen von ca. 450°C , oberhalb des Phasenübergangs, aufgeheizt und wieder abgekühlt worden waren, zeigte sich keine Veränderung in der Filmdicke oder der Rauigkeit der Cu_3Au -Nb-Grenzfläche. Eine Interdiffusion der Legierung oder einer ihrer Komponenten und des Puffermaterials ist somit in diesem Temperaturbereich auszuschließen.

Um eine etwaige Grenze für diese Temperaturstabilität abzuschätzen, wurde eines der Schichtsysteme mit einer Dicke von 300\AA auf noch höhere Temperaturen gebracht. Hierbei zeigte sich, dass oberhalb von ca. 500°C (520°C in diesem Fall) die Oszillationen im Reflektivitätsprofil nahezu verschwinden, die Anfangs bei Raumtemperatur sichtbar waren (siehe Abb. 5.43).

Auch bei den Braggprofilen den Cu_3Au -Films waren anfangs noch Oszil-

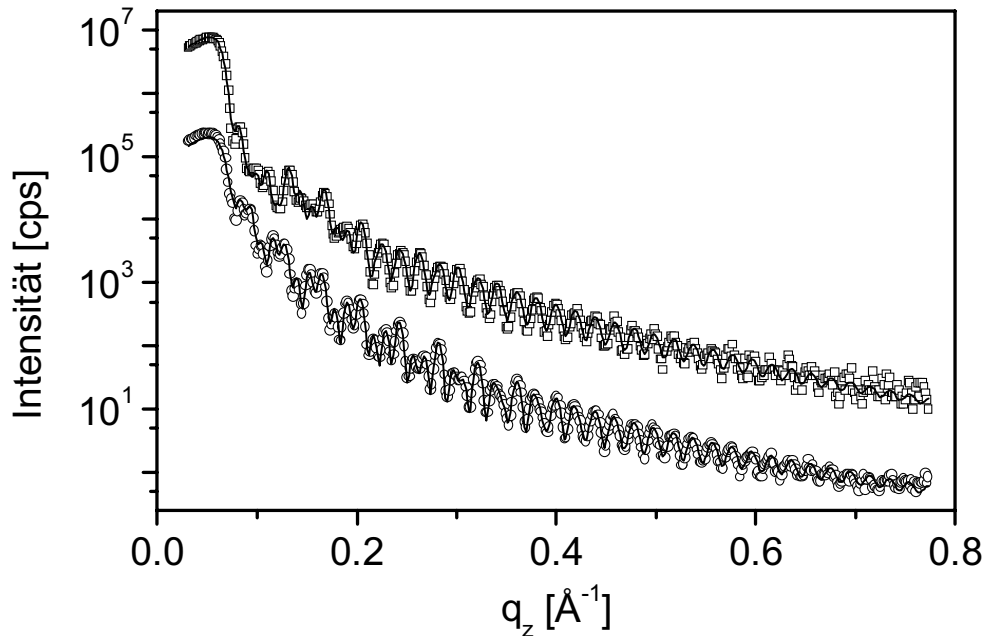


Abbildung 5.42: Reflektivitätskurve (Symbole) eines $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Films vor (unten) und nach (oben) dem Aufwachsen einer Nb-Deckschicht mit der jeweiligen Anpassung (durchgezogene Linien). Zur Übersichtlichkeit ist die obere Kurve um den Faktor 50 verschoben. (Aufgenommen an einer 18kW Mo-Drehanode)

lationen vorhanden, wie die obere Kurve in Abb. 5.44 zeigt. (Die Asymmetrie der Braggprofile rührt von der Nutzung der beiden charakteristischen Emissionslinien der Mo-Anode her, die bei der hier genutzten Röntgenanlage nicht getrennt werden können.) Die Messung bei 520°C weist eine Verschiebung der Braggreflexe auf Grund der thermischen Ausdehnung auf. Darüberhinaus sind allerdings die Oszillationen deutlich weniger ausgeprägt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur zeigen sowohl der Legierungsfilm als auch die Pufferschicht einen gegenüber dem Anfangszustand veränderten Gitter-

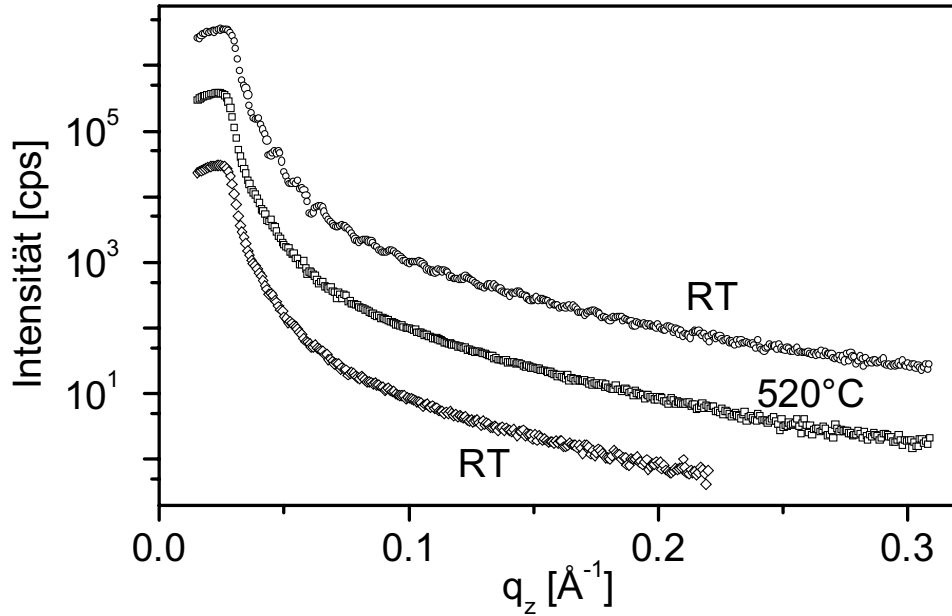


Abbildung 5.43: Reflektivitätskurve einer ursprünglich 320Å dicken $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Schicht vor (oben), während (Mitte) und nach (unten) dem Anlassen bei 520°C. Zur Übersicht wurden die beiden Raumtemperaturkurven um den Faktor 30 gegen die mittlere Kurve verschoben. (Aufgenommen an einer 18kW Mo-Drehanode)

parameter. Der des Nb-Films hat sich vergrößert, während der Netzebenenabstand des Cu_3Au -Films geringer geworden ist.

Zwar kann aus diesen Beobachtungen nicht auf die genaue Temperatur geschlossen werden, bei der die Interdiffusion zwischen den beteiligten Filmen einsetzt. Wohl kann aber eine Grenze für das Anlassen Filme nach dem Wachstum und eine Maximaltemperatur für Streuexperimente oberhalb des Phasenübergangs abgeschätzt werden.

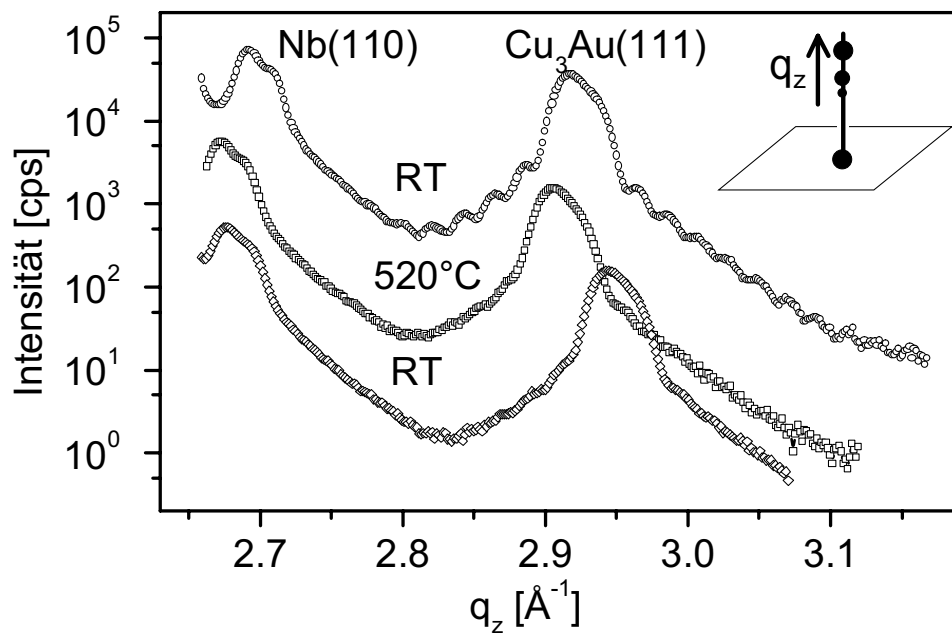


Abbildung 5.44: Spekulärer Braggscan einer ursprünglich 320Å dicken $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Schicht vor (oben), während (Mitte) und nach (unten) dem Anlassen bei 520°C. Zur Übersicht wurden die beiden Raumtemperaturkurven um den Faktor 30 gegen die mittlere Kurve verschoben. (Aufgenommen an einer 18kW Mo-Drehanode mit Sechs-Kreis-Diffraktometer)

Kapitel 6

Synchrotronexperimente

Die Experimente zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameterprofile in den $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Filmen konnten in einem angemessenen Zeitrahmen nur an Synchrotronstrahlungsquellen durchgeführt werden. Gründe hierfür sind einerseits die geringe Anzahl von Streuzentren in einem dünnen Film, andererseits die Notwendigkeit, Intensitätsprofile ähnlich denen in Abb. 4.4 mit hoher Präzision und hoher Auflösung aufzunehmen, um möglichst viele Fourierkomponenten des Realraumprofils zu vermessen. Gleiches gilt für die Vermessung von Fundamentalreflexen höherer Ordnung, deren Intensität wegen statischen und thermischen Auslenkungen der Atome aus den idealen Gitterpositionen mit zunehmendem Impulsübertrag abnimmt. Diese Intensitätsverteilungen senkrecht zur Oberfläche wurden zur tiefenaufgelösten Bestimmung der Netzebenenabstände aufgenommen, die sich durch die Gitterverzerrungen der Legierungsfilme an der Nb-Puffer- bzw. Nb-Deckschicht ergeben.

6.1 Versuchsaufbau und -ablauf

6.1.1 Experimentierplätze

Strahlungsquellen

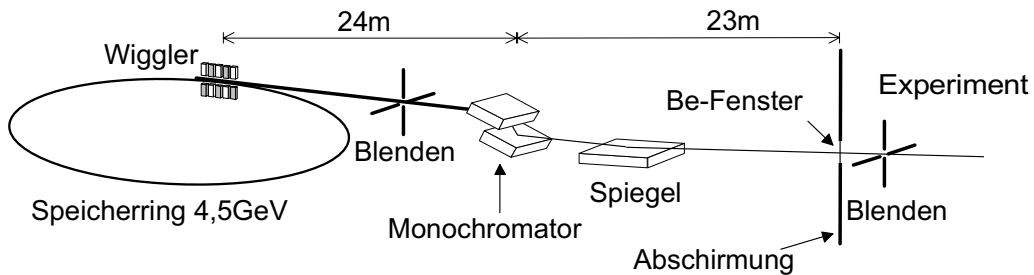


Abbildung 6.1: Aufbau der W1-Synchrotronbeamline

Im Wesentlichen wurden Beamlines am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB genutzt. In zahlreichen Messzeiten standen dafür die Instrumente W1 und C1 zur Verfügung. Die Beamline W1 (Abb. 6.1) nutzt als Strahlungsquelle einen 32-poligen Wiggler mit einer kritischen Energie von $E_C 8,1 \text{ keV}$. Im Abstand von 24m hierzu wird die Strahlung durch ein Blenden-system geführt und mittels eines Si(111)-Doppelkristalls monochromatisiert. Das monochromatische Röntgenlicht wird durch einen Au-beschichteten Toroidalspiegel auf den Probenort fokussiert. Durch diesen Spiegel werden bei einem Ein- und Ausfallswinkel von 7mrad auch höhere Harmonische (oberhalb 11,5keV) der eingestellten Wellenlänge λ unterdrückt. Die Strahlung wird danach durch ein Be-Fenster in die Experimentierhütte geführt, wo ein weiteres Blendensystem zur Kollimation des einfallenden Strahls genutzt wird. Ohne dies beträgt die Strahlgröße am Probenort etwa $2 \times 4 \text{ mm}^2$, der Fluss etwa $5 \cdot 10^{10} \text{ Photonen/sec/mm}^2$ bei 100mA Ringstrom. Die Energieauflösung liegt bei $\Delta\lambda/\lambda = 2 \cdot 10^{-4}$ (bei 9keV).

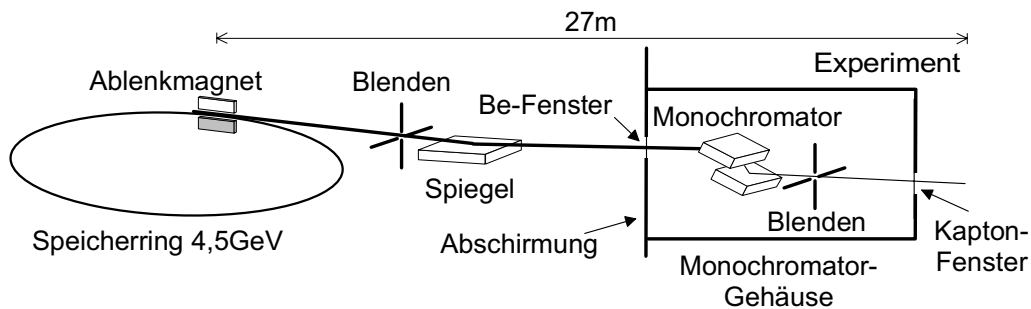


Abbildung 6.2: Aufbau der C1-Synchrotronbeamline

Bei der C1-Beamline handelt es sich um ein Strahlrohr an einem Ablenkmagneten mit einer kritischen Energie von $E_C=16,6\text{keV}$. Hier wird die entstehende Strahlung nach Passieren eines ersten Blendensystems zunächst durch einen Pd-beschichteten Toroidalspiegel auf den Probenort fokussiert. Der Si(111)-Doppelmonochromator und ein zweites Blendensystem befinden sich in einem abgeschirmten, He-durchströmten Monochromatorgehäuse innerhalb der Experimentierhütte. Der Eintritt des Strahls in dieses Gehäuse wird durch ein Be-Fenster, der Austritt durch ein Kapton-Fenster gestattet. Das Intensitätsmaximum dieser Beamline ist bei etwa zwischen 10 und 12keV. Der Fluss liegt bei 100mA Ringstrom mit ca. $1 \cdot 10^9\text{Photonen/sec/mm}^2$ um etwas mehr als eine Größenordnung niedriger als bei der W1-Beamline. Die Energieauflösung ist mit der des anderen Instruments vergleichbar.

Diffraktometer

Beide Beamlines verfügen über nahezu identische, horizontal aufgebaute Sechs-Kreis-Diffraktometer (siehe Kap. 5.1.2), deren Schema in Abb. 6.3 gezeigt ist. Hierbei liegt im typischen Aufbau die Probennormale in der Horizontalen. Für Streuexperimente bei geringeren Ein- und Ausfallswinkeln hat dies den Vorteil, dass bei hohen Impulsüberträgen parallel zur Oberfläche keine Intensität auf Grund der horizontalen Polarisation des Synchrotron-

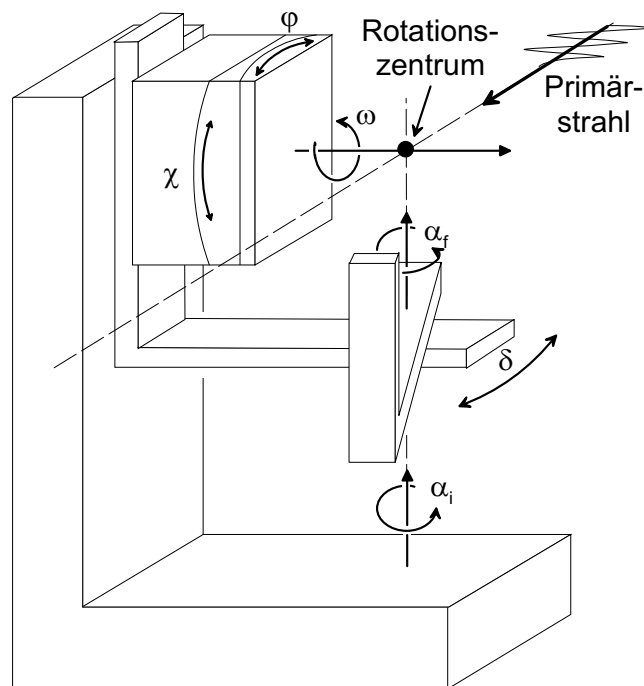


Abbildung 6.3: Schema des Diffraktometers

strahls, die in Abb. 6.3 angedeutet ist, verloren geht. Darüberhinaus erhöht sich die Auflösung in Richtungen parallel zur Oberfläche durch die intrinsisch geringere Divergenz des einfallenden Strahls in vertikaler Richtung.

Die Instrumente sind so dimensioniert, dass auch größere, schwere UHV-Kammern montiert und bewegt werden können. Da diese jedoch nur einseitig am Diffraktometer befestigt werden, müssen diese in einem Gegenlager aufgehängt werden, um zu starke Belastungen zu vermeiden.

Detektor

Als Detektoren wurden NaJ-Szintillationszähler und, soweit verfügbar, Si-Halbleiter-Zähler eingesetzt. Letztere bieten den Vorteil einer sehr hohen möglichen Zählrate. Das sehr störungsarme und lineare Verhalten der Signal-

spannung zur Energie des detektierten Röntgenquants erlaubt außerdem eine effektivere Diskriminierung höherer Harmonischer ($\lambda/3$ bei einem Si(111)-Monochromator).

Die Intensität des einfallenden Strahls wurde mittels einer Ionisierungskammer gemessen, die hinter den Eingangsblenden montiert war. Der hier gemessene Strom ist proportional zur Zahl der durchgehenden Röntgenquanten. Er wurde mittels eines Strom-Frequenz-Wandlers in ein Zählsignal für den Eingang der Computermesskarte umgewandelt. Auf Grund der zeitlichen Abnahme der Teilchenzahl im Synchrotron-Speicherring ändert sich bei einem Streuexperiment ständig die Primärstrahlintensität. Durch deren Messung kann die gemessene Streuintensität zur Auswertung der Daten auf die jeweilige Eingangsintensität normiert werden.

6.1.2 Probenumgebung und Temperaturregelung

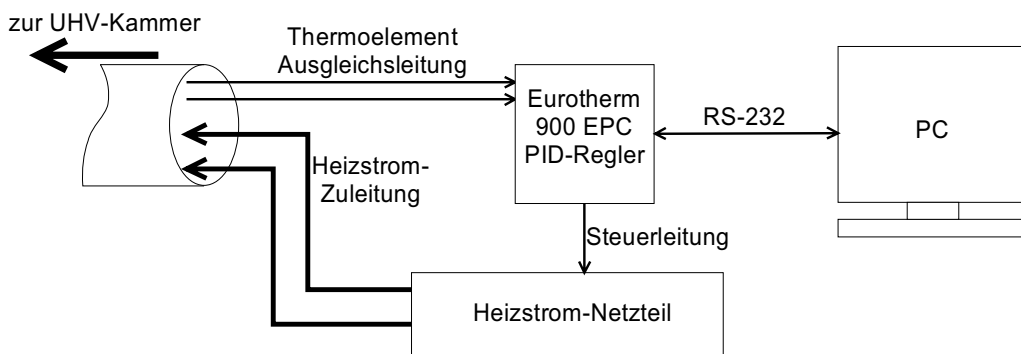


Abbildung 6.4: Schema des Temperaturregelkreises

Für die Experimente am Synchrotron wurden die selben UHV-Kammern genutzt, die schon z. T. zur Vorcharakterisierung der Filme eingesetzt worden waren (siehe Kap. 5.1.1). Zur Regelung der Temperatur wurde ein Eurotherm 900EPC PID-Regler eingesetzt. Dieser war über eine W-Re-

Ausgleichsleitung mit der Thermoelementdurchführung der UHV-Kammer verbunden und steuerte das Netzteil zur Stromversorgung der Probenheizung. Das Gerät kann über eine serielle Schnittstelle mit einem Computer ferngesteuert werden, der außerhalb der Diffraktometerhütte am Messstand platziert werden kann. Die Anzeigegenauigkeit beläuft sich auf $\pm 0,1\text{K}$. Während aller Messungen war die eingestellte Temperatur in diesem Rahmen konstant.

Vor den Röntgenstreuexperimenten am Synchrotron wurden die Proben - wie nach ihrer Herstellung - für kurze Zeit auf 450°C , also oberhalb der Phasenübergangstemperatur, aufgeheizt und dann wiederum mit maximal $0,4\text{K}/\text{min}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurden sie in eine der mobilen UHV-Kammern transferiert und hierin zum Synchrotron transportiert.

6.1.3 Streugeometrie

Für die Experimente wurden Wellenlängen zwischen 1\AA und $1,2\text{\AA}$ (Energien zwischen 10keV und 12keV) gewählt. Dies ergab sich als Kompromiss zwischen höherer Intensität des Primärstrahls bei längeren Wellenlängen und höheren maximalen Impulsüberträgen senkrecht zur Oberfläche bei kürzeren Wellenlängen wegen der Begrenzung von q_z durch die Höhe der Be-Fenster. Der monochromatisierte Strahl wurde durch eine Eingangsblende mit Öffnungen von typischerweise $0,5\text{-}1\text{mm}$ parallel zur Oberflächennormalen und $1\text{-}2\text{mm}$ senkrecht dazu kollimiert. Eine weitere Kollimationsstrecke zwischen Probe und Detektor schränkt dabei das Blickfeld des Detektors auf den vom Röntgenstrahl ausgeleuchteten Bereich der Probe ein und dient zur Erhöhung der detektorseitigen Winkelauflösung (siehe Abb. 6.5).

Grundsätzlich wurden die Intensitätsverläufe entlang von Braggstäben parallel zur Oberflächennormalen aufgenommen. Zur Bestimmung der L_{12} -

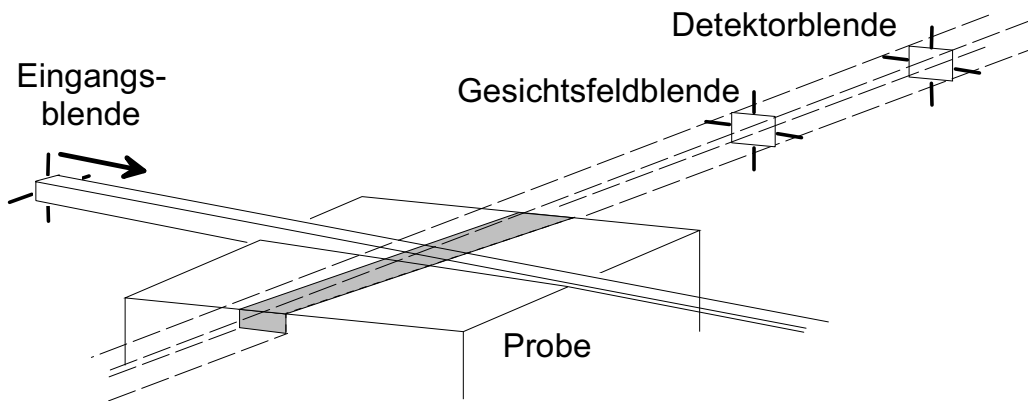


Abbildung 6.5: Schema der Streugeometrie zur Aufnahme der Intensität der Überstruktur-Braggstäbe. Der von links einfallende, kollimierte Strahl leuchtet einen Bereich an der Oberfläche der Probe aus. Die Kollimationsstrecke für die gestreute Strahlung schränkt das Gesichtsfeld des Detektors ein (grau gefüllter Bereich) und bestimmt die detektorseitige Winkelauflösung. Die detektierten Streuvorgänge stammen aus dem Überlapp von ausgeleuchtetem Bereich und Gesichtsfeld

Überstruktur wurde der Braggstab um den $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Reflex vermessen. Als Referenzreflex des *fcc*-Gitters wurde der Braggstab durch die $(11\bar{1})$ -Position gewählt. Abb. 6.6 zeigt den entsprechenden Ausschnitt des reziproken Gitters. Diese stellen jeweils den Fundamental- und Überstrukturefflex mit dem geringsten Impulsübertrag $|\mathbf{q}|$ dar und weisen somit die höchste Streuintensität auf. Der $(11\bar{1})$ -Reflex ist gleichzeitig derjenige mit dem geringsten, von 0 verschiedenen Impulsübertrag senkrecht zur Oberfläche. Die Weite der Scans entlang der Braggstäbe ist prinzipiell nur durch die Probenoberfläche nach unten ($q_z^{\min} = 0$) und durch die Höhe des Be-Fensters der UHV-Kammer nach oben ($q_z^{\max} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \vartheta_{\max}$) begrenzt. Sowohl der (001) - als auch der $(11\bar{1})$ -Reflex sind nur einer der beiden vorkommenden Domänen (siehe Kap. 5.3) zuzuordnen.

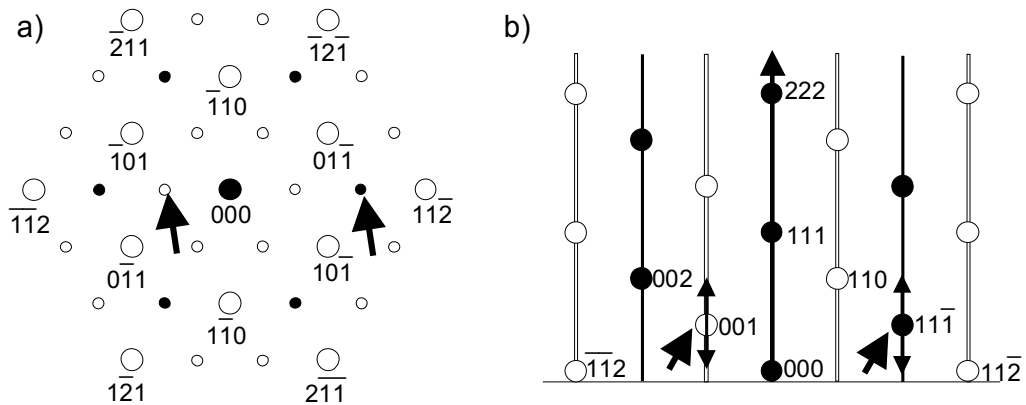


Abbildung 6.6: Ausschnitt des reziproken Gitters einer $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Oberfläche. a) Blick auf die Oberfläche, Braggreflexe in der Oberfläche ($q_z = 0$) sind als große Kreise ausgeführt, Braggstäbe durch die Oberfläche als kleine. b) Seitenansicht. Die offene Kreise und Linien zeigen Überstrukturbraggreflexe und -stäbe, volle die fundamentalen. Die gescannten Braggstäbe bzw. Bereiche sind mit Pfeilen markiert.

Zur Justage des untersuchten Braggstabes wurde der Impulsübertrag senkrecht zur Oberfläche mittels der Motoren für Ein- und Ausfallwinkel eingestellt, der laterale Impulsübertrag mit dem Detektorarm angefahren und die Probe um ihre Oberflächennormale gedreht (azimutaler Scan parallel zur Oberfläche). Nach Auffinden der lateralen Richtung des Braggreflexes wurde ein radialer Scan senkrecht zur Oberflächennormalen durchgeführt. Anschließend wurde der Braggstab in z-Richtung abgescannt (q_z -Scan).

Zur Bestimmung des Untergrundes und der Breite des Braggstabes parallel zur Oberfläche wurden an ausgewählten Positionen entlang der Braggstäbe Scans in einer Oberflächenrichtung durchgeführt, in dem die Probe bei konstantem Impulsübertrag um ihre Oberflächennormale gedreht wurde (azimutaler Scan). Abb. 6.7 zeigt repräsentativ verschiedene Azimutalscans an den Positionen entlang eines (001)-Braggstabs, die durch Pfeile gekenn-

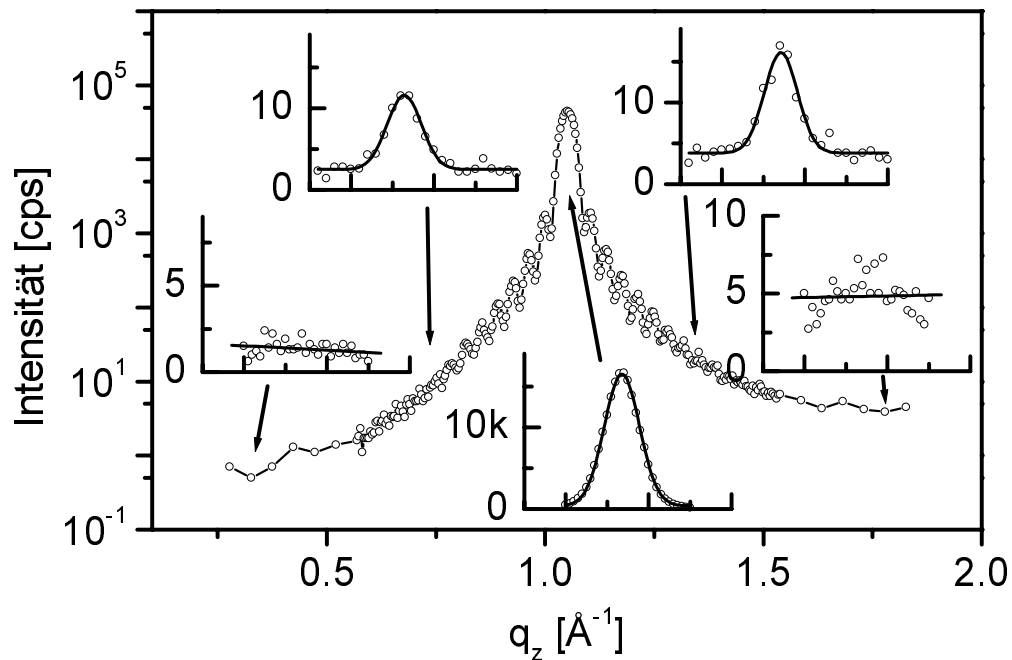


Abbildung 6.7: Azimutale Scans bei verschiedenen Positionen in q_z . Die in den kleinen Diagrammen dargestellten Bereiche erstrecken sich über jeweils 5° . Die mittleren drei Kurven wurden mit einer Gaußfunktion angepasst.

zeichnet sind. Eine Anpassung mit einer Gaußfunktion zeigt für die Breite des Braggstabes übereinstimmende Werte. Diese liegen bei $(0,85 \pm 0,02)^\circ$.

Nach jeder Temperaturänderung wurde diese Justage erneut vorgenommen und dann der (001)-Braggstab abgescannt. Bei größeren Temperaturschritten wurde der Fundamental-Braggstab durch den $(11\bar{1})$ -Reflex aufgenommen und die Justage der Probenposition auf das Rotationszentrum des Diffraktometers und die der Oberflächennormalen auf die entsprechende Drehachse (ω -Achse, siehe Abb. 6.3) überprüft.

6.2 Messergebnisse

6.2.1 Temperaturabhängigkeit der Braggprofile eines $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Films mit freier Oberfläche

Die ersten Experimente zur Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameterprofils wurden an einem 180\AA dicken $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Film mit freier Oberfläche durchgeführt. Bei den temperaturabhängigen azimutalen Messungen bei ähnlich denen, die in Abb. 6.7 dargestellt sind ergaben sich entlang der q_z -Richtung keine signifikanten Änderungen der Breiten der Braggstäbe in \mathbf{q}_{\parallel}). Dieser Umstand gestattet, lediglich die Intensitätsverteilung im Zentrum des Braggstabes (bzgl. des lateralen Impulsübertrags \mathbf{q}_{\parallel}) zu vermessen, da sie in diesem Fall proportional zur lateral integrierten Intensität ist. Wäre dies nicht der Fall, hätten an jedem Messpunkt entlang der q_z -Richtung die Breiten des Braggstabes in den beiden Richtungen parallel zur Oberfläche aufgenommen werden müssen. Dies hätte jedoch den Zeitrahmen, der für die Experimente verfügbar war, gesprengt. Ohne diese Vorgehensweise belief sich die Dauer eines Scans entlang des Braggstabes bereits auf mehrere Stunden bis zu einem halben Tag in der Nähe der Phasenübergangstemperatur T_0 .

Da die verwandten Probenstationen keine absolute Messung der Temperatur zulassen, konnte die Temperatur nur langsam an die Phasenübergangstemperatur T_0 angenähert werden. Deren Wert konnte lediglich an Hand des Verhaltens des bei tieferen Temperaturen gemessenen Intensitätsverlaufs abgeschätzt werden. Das betrachtete Ordnungsverhalten wies eine ausgeprägte Hysterese auf, die typisch für Phasenübergänge 1. Ordnung ist. Sie äußerte sich darin, dass die Zeitdauer zum Erreichen eines stabilen Zustands (gleichbleibende Intensität im Bragg-Maximum) beim Abkühlen erheblich größer war als bei Erhöhung der Temperatur. War ein Temperaturschritt zu hoch gewählt worden, wurde daher das Anlassprogramm der Probenvorbehandlung

wiederholt und die Temperatur mit maximal 0,4K/min stärker abgesenkt.

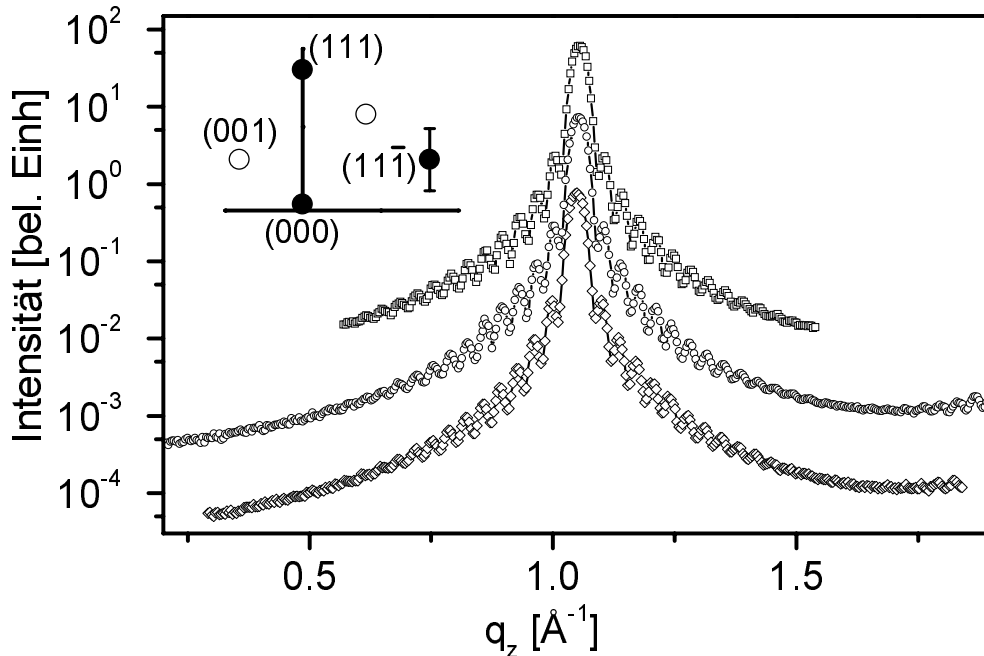


Abbildung 6.8: q_z -Scans des fundamentalen Braggstabes um die Position des $(11\bar{1})$ -Reflexes für (von oben nach unten) 230°C, 360°C und 470°C (nach Anzeige des Thermoelements). Zur besseren Übersicht sind die Kurven um den Faktor 10 nach oben bzw. unten verschoben. Das Inset zeigt eine Skizze des reziproken Raumes (vgl. Abb. 6.6). Volle Kreise zeigen die Positionen von Fundamentalreflexen, offene die von Überstruktureflexen. Die Linie durch den $(11\bar{1})$ -Reflex zeigt den Pfad der abgebildeten Scans.

Abb. 6.8 zeigt den Intensitätsverlauf des fundamentalen $(11\bar{1})$ Braggstabes. Dessen Form ist nahezu temperaturunabhängig. Die Reichweite der Schichtdickenoszillationen vom Zentrum weg deutet auf ein Filmsystem mit extrem ebenen und parallelen Grenzflächen hin. Bei der mittleren Kurve ist das erneute Ansteigen der Intensität zum (002) -Reflex der zweiten Domä-

ne zu erkennen. In Abb. 6.9 ist eine Temperaturreihe von Scans des (001)-Überstruktur-Braggstabes dargestellt. Bei geringen Temperaturen zeigt sich wie im Falle des $(11\bar{1})$ -Reflexes eine weitreichende Oszillation des Intensitätsverlaufs, wengleich der Braggstab nicht bis zum nächsten Braggreflex der zweiten Domäne weiterverfolgt werden konnte, da er vorher Untergrundniveau erreicht.

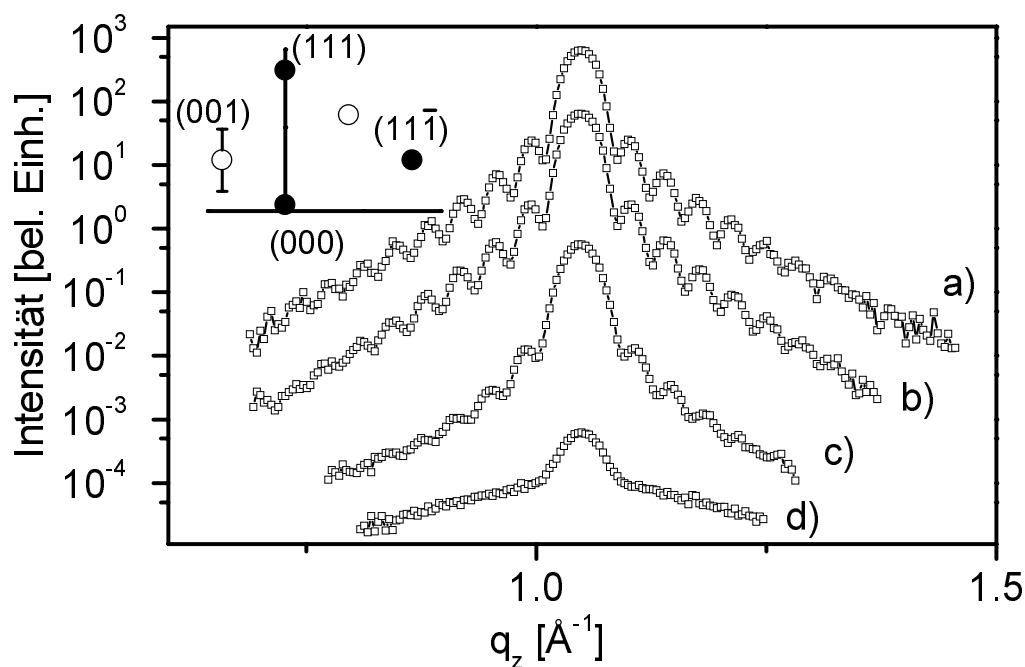


Abbildung 6.9: q_z -Scans (I-Scans) des Überstruktur-Braggstabes um die Position des (001)-Reflexes für verschiedene Temperaturen a) 390°C , b) 417°C , c) 448°C und d) 455°C nach Anzeige des Thermoelements. Die Kurven sind jeweils um den Faktor 10 gegeneinander verschoben. Die Skizze des reziproken Raumes im Inset entspricht der in Abb. 6.8.

Im Gegensatz zu den Fundamentalprofilen ist die Form des Überstruktur-Bragg-Stabes jedoch deutlich von der Temperatur abhängig. Die Messergeb-

nisse in Abb. 6.9 zeigen im wesentlichen drei unterschiedliche Temperaturbereiche. Zunächst (a bis b) ändert sich am Intensitätsverlauf wenig. Eine genauere Auswertung zeigt ein geringes Anwachsen von Oszillationsperiode und -dämpfung. Der generelle Abfall der Flanken und die Maximalintensität bleiben konstant. Aus der Zunahme der Periodenlänge lässt sich auf eine geringe Abnahme der Dicke des geordneten Teils des Films schließen. Die Zunahme der Dämpfung deutet auf eine wachsende Asymmetrie des Ordnungsparameterprofils hin. Bei weiter steigender Temperatur (b bis c) werden die genannten Änderungen deutlich stärker, zusätzlich nimmt die Intensität im Maximum stark ab, was auf eine Abnahme des mittleren Ordnungsparameters schließen lässt. Hierin zeigt sich bereits eine wesentliche Abweichung vom Cu_3Au -Volumenverhalten, wo die Intensität mit dem Ordnungsparameter diskontinuierlich bei der Phasenübergangstemperatur verschwinden sollte. Nahe der Phasenübergangstemperatur (c und d) sind bereits keine Oszillationen des Intensitätsprofils mehr sichtbar, die Maximalintensität nimmt weiterhin stark ab. Das Ordnungsparameterprofil muss hier eine stark ausgeprägte Asymmetrie aufweisen, bei einem nur noch geringen mittleren Ordnungsparameter.

6.2.2 Temperaturabhängigkeit der Braggprofile eines $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Films mit Nb-Deckschicht

In einer weiteren Messzeit wurden dieselben Experimente mit einem 140\AA dicken $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Film durchgeführt, der mit einer dünnen Deckschicht aus Nb versehen war (siehe Kapitel 5.4.2). Auch hier zeigt sich, dass die Form des fundamentalen $(11\bar{1})$ -Braggprofils nahezu unabhängig von der Temperatur ist.

Auch in diesem Falle zeigt die Form des (001) -Überstruktureflex' eine starke Temperaturabhängigkeit. Bei konstanter Maximalintensität ändert

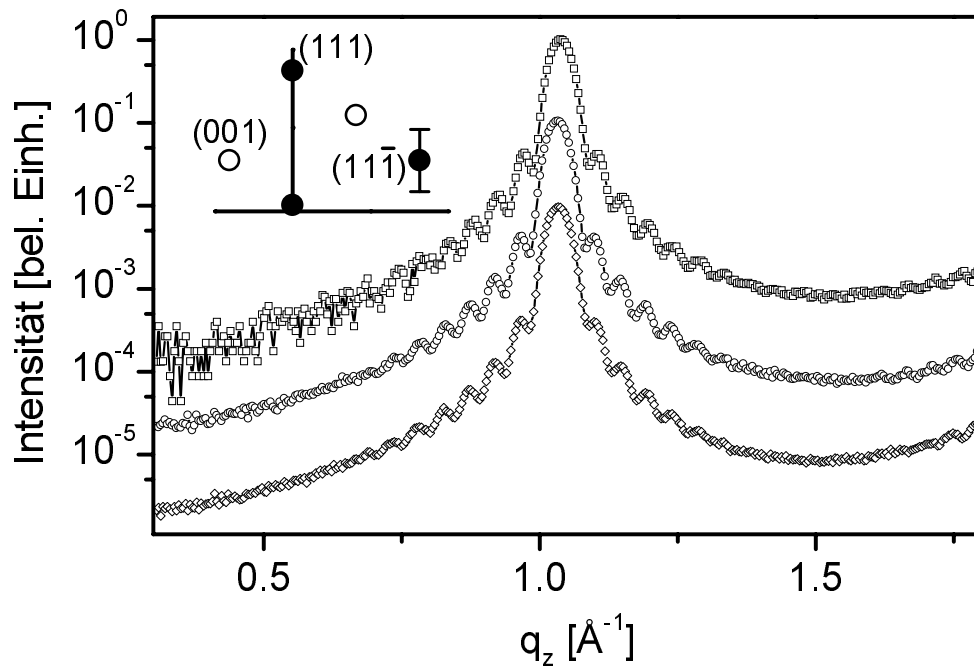


Abbildung 6.10: q_z -Scans des Fundamental-Braggstabes um die Position des $(11\bar{1})$ -Reflexes für verschiedene Temperaturen a) 20°C , b) 250°C und c) 480°C nach Anzeige des Thermoelements. Die Kurven sind jeweils um den Faktor 10 gegeneinander verschoben. Die Skizze des reziproken Raumes im Inset entspricht der in Abb. 6.8.

sich augenmerklich zunächst nur die Oszillationsperiode. Auch die Dämpfung der Oszillationsamplitude nimmt in geringem Maße zu (siehe Abb. 6.11 (a und b)). Etwa 20K unterhalb der Phasenübergangstemperatur (Abb. 6.11 c) werden diese Effekte drastischer, gleichzeitig nimmt auch die Maximalintensität ab. Später (Abb. 6.11 d) sind keine Oszillationen mehr messbar und die Form des zentralen Maximums ändert sich in starkem Maße.

Das Qualitative Verhalten des Ordnungsparameterprofils mit steigender Temperatur ändert sich offensichtlich nicht, wenn durch Aufdampfen einer

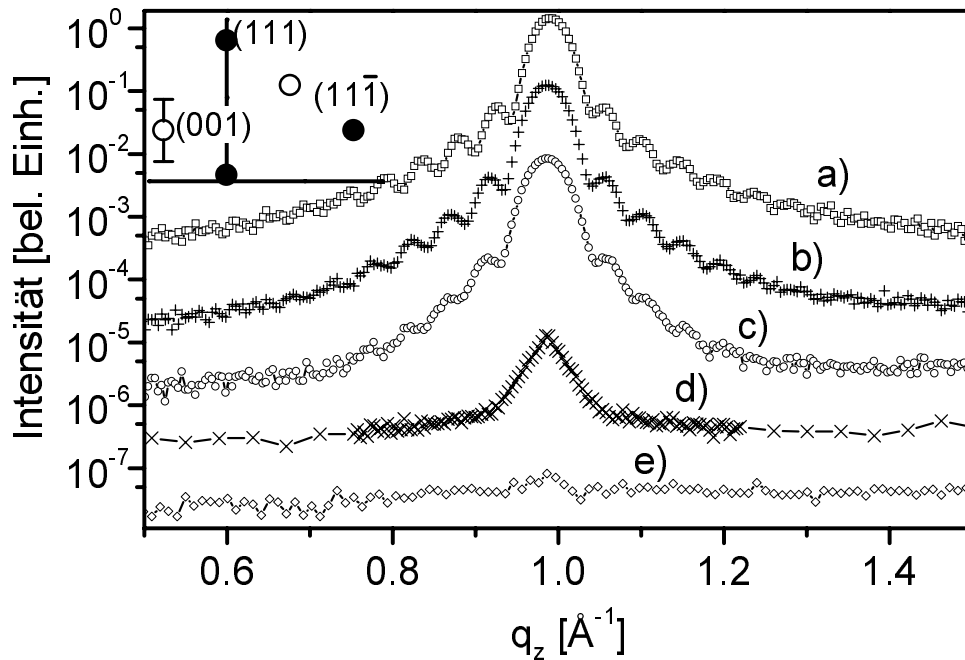


Abbildung 6.11: q_z -Scans des Überstruktur-Braggstabes um die Position des (001)-Reflexes für verschiedene Temperaturen a) 390°C, b) 417°C, c) 448°C, d) 455°C und e) 480°C nach Anzeige des Thermoelements. Die Kurven sind jeweils um den Faktor 10 gegeneinander verschoben. Die Skizze des reziproken Raumes im Inset entspricht der in Abb. 6.8.

Nb-Deckschicht symmetrische Randbedingungen für den Legierungsfilm erzeugt werden.

6.2.3 q_z -Abhängigkeit der Fundamentalreflexprofile eines $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Films

Zur Untersuchung des strukturellen Einflusses der Nb-Puffer- wie Nb-Deckschicht wurde ein weiteres Synchrotronstreuexperiment an der Wiggler-

Beamline W1 am HASYLAB durchgeführt. Dieses wurde bei Raumtemperatur ohne Verwendung der Vakuumkammern ausgeführt.

Zunächst wurden dabei Fundamentalreflexe des Cu_3Au -Films mit wachsendem Impulsübertrag senkrecht zur Oberfläche und konstantem Betrag entlang der Oberfläche in q_z -Richtung abgescannt. Eine Störung der Netzebenenabstände entlang der Oberflächennormalen auf Grund von durch Puffer oder Deckschicht induzierten Spannungen sollte eine umso stärkere Beeinflussung eines Braggprofils bewirken, je höher der Impulsübertrag in dieser Richtung ist (siehe Abb. 4.12).

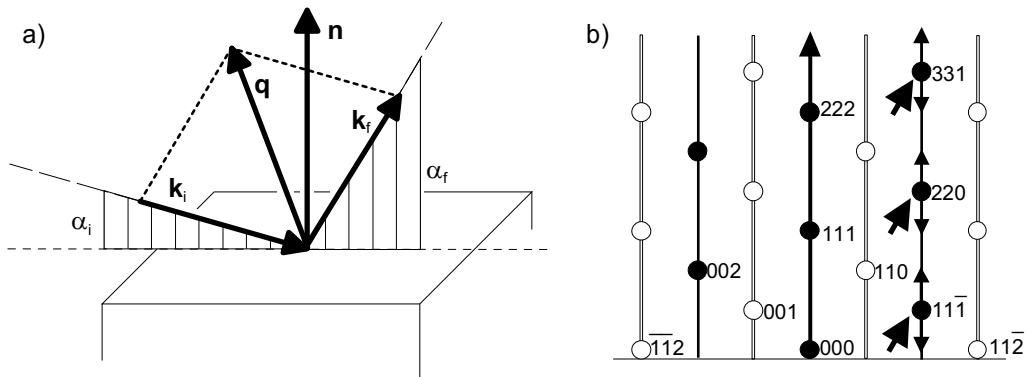


Abbildung 6.12: a) Streugeometrie für q_z -Scans an (220)- und (331)-Braggstäben. b) Ausschnitt des reziproken Raums. Die offene Kreise und Linien zeigen Überstrukturbraggreflexe und -stäbe, volle die fundamentalen. Die untersuchten Bereiche sind mit Pfeilen markiert.

Für diese Untersuchung wurden die $(11\bar{1})$ -, (220) - und (331) -Fundamentalreflexe gewählt, die im reziproken Raum entlang eines Pfades parallel zur Oberflächennormalen liegen (siehe Abb. 6.12 b). Im Falle des $(11\bar{1})$ -Reflexes wurde die Streugeometrie gewählt, die auch in den Experimenten zum Ordnungsverhalten genutzt wurde. Bei den anderen Reflexen erlaubte die Nutzung einer längeren Wellenlänge von $1,7\text{\AA}$ bzw. $1,4\text{\AA}$ eine Vierkreisgeometrie, bei der der Impulsübertrag parallel zur Oberfläche durch Anstellen

der Oberflächennormalen innerhalb der Streuebene ($2\vartheta = \alpha_i + \alpha_f$, $\alpha_i \neq \alpha_f$ in Abb. 4.1) gegenüber der spekulären Geometrie ($2\vartheta = \alpha_i + \alpha_f$, $\alpha_i = \alpha_f$) bestimmt wird. Abb. 6.12 a) zeigt eine schematische Darstellung dieser Streugeometrie.

In der Tat zeigen die vermessenen Bragg-Profile eine zunehmende Asymmetrie mit steigendem Impulsübertrag senkrecht zur Oberfläche (siehe Abb. 6.13). Das $(11\bar{1})$ -Profil ist noch nahezu symmetrisch, beim (220) -Reflex zeigt sich jedoch eine starke Dämpfung der ersten Oszillation rechts vom Zentralmaximum. Die folgenden Oszillationen sind wieder stärker ausgeprägt. Die Intensität ist auf der rechten Seite (zu höheren q_z) insgesamt geringer. Beim (331) -Reflex ist diese Eigenschaft noch stärker ausgeprägt.

Insgesamt deutet dieses Ergebnis auf einen nicht konstanten Netzebenenabstand im Legierungsfilm hin. Auf Grund der Gitterfehlpassung zwischen Cu_3Au und Nb liegt die Vermutung nahe, dass sich hierin eine laterale Verzerrung des Cu_3Au Gitters widerspiegelt.

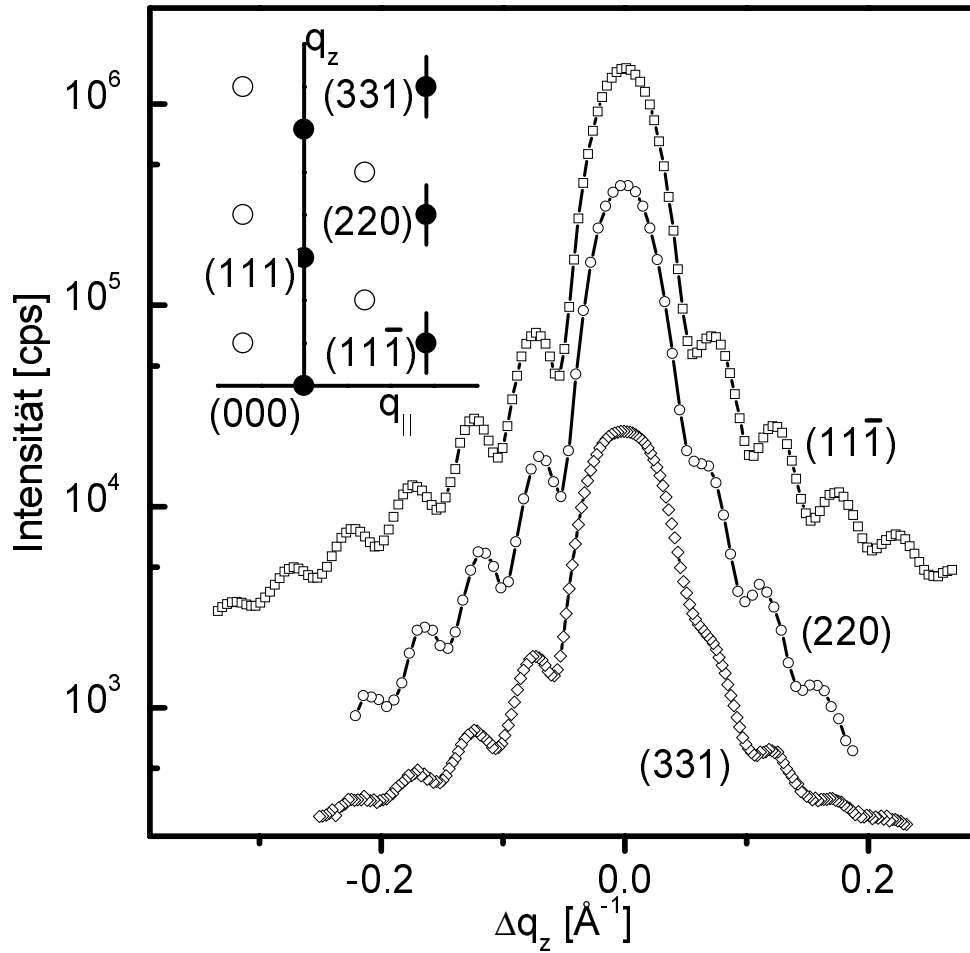


Abbildung 6.13: q_z -Scans eines fundamentalen Braggstabs um die Position der $(11\bar{1})$ -, (220) - und (331) -Reflexe (von oben nach unten). Zur besseren Übersicht ist die mittlere Kurve um den Faktor 6 nach oben verschoben. Das Inset zeigt eine Skizze des reziproken Raumes (vgl. Abb. 6.12 b). Die Linien durch die Reflexe im Inset zeigen die Pfade der abgebildeten Scans.

Kapitel 7

Auswertung und Diskussion

7.1 Ordnungsverhalten des $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Films mit freier Oberfläche

7.1.1 Modell für das Ordnungsparameterprofil

Zur Auswertung der Braggreflex-Profile wurde ein numerisches Modell zur Berechnung der Strukturamplitude benutzt, bei dem die Streubeiträge der einzelnen (111)-Netzebenen mit den jeweiligen Streuamplituden und Phasenfaktoren versehen werden, die dann aufsummiert werden.

Die einzelnen Streuamplituden errechnen sich aus den Parametern für das Struktur- bzw. Ordnungsparameterprofil, also Amplitude, Ausdehnung des *fcc*-Gitters bzw. des $L1_2$ -Profils in *z*-Richtung und den beiden strukturellen Rauigkeiten bzw. den Breiten der beiden Ordnungs-Unordnungs-Grenzflächen. Für den Verlauf der beiden Grenzflächen wurden versuchsweise tanh-, Fehler- und Fermifunktionen verwandt. Verschiedene Modelle führten jedoch lediglich zu kleinen Abweichungen der Fitparameter. Im Weiteren werden, falls nicht anders erwähnt, die Fitparameter für tanh-Funktionen angegeben. Als Zusammensetzung der Netzebenen wurde die

Cu₃Au-Stöchiometrie angenommen. Ein Versuch, die Daten der Fundamentalreflexe mit einem von einer der Oberflächen lorentz- oder gaußförmig abfallenden Abweichung der Au-Konzentration anzupassen, brachte keine signifikante Verbesserung der Ergebnisse. Außerdem sind die thermischen Debye-Waller-Faktoren (siehe Kap. 4.1.2), die von Atomsorte, Gesamtimpulsübertrag \mathbf{q} und Temperatur T abhängen (aus [11]), und die jeweiligen Atomformfaktoren (siehe (4.3)), die ebenfalls vom Element, von der verwandten Röntgenwellenlänge λ und dem Impulsübertrag abhängen (aus [118]) zu beachten.

Der Phasenfaktor ergibt sich aus der Multiplikation des Impulsübertrags \mathbf{q} mit der räumlichen Verschiebung der Netzebenen gegeneinander. Sie liegen um einen (111)-Netzebenenabstand in z -Richtung ($2,165\text{\AA}$) und um $3,062\text{\AA}$ in der $(11\bar{2})$ -Richtung parallel zur Oberfläche versetzt. Hierbei ist angenommen, dass sich der Netzebenenabstand entlang der z -Richtung nicht ändert. Auf Grund des geringen Impulsübertrags der untersuchten Braggreflexe in q_z -Richtung ist deren Form auf eine solche Änderung nicht sehr sensitiv (siehe Kap. 4.1.3), was eine solche Annahme rechtfertigt. (An dieser Stelle sei auch auf Kap. 7.3 verwiesen, wo dieser Aspekt eingehend diskutiert wird.)

Neben den strukturellen Eigenschaften des Legierungsfilms sind darüber hinaus instrumentelle Parameter wie die Auflösung und die Polarisation des einfallenden Strahls zu berücksichtigen (siehe Anhang A).

Eine weitere Besonderheit wird in Abb. 6.8 deutlich. Bei hohen Impulsüberträgen wird ein erneutes Ansteigen der Streuintensität und ein Beginn weiterer Oszillationen sichtbar. Ursache hierfür ist das Vorhandensein einer zweiten Domäne im Film, die eine invertierte Stapelfolge der (111)-Netzebenen besitzt (siehe Kap. 5.3). Das ebenfalls um 180° um die Oberflächennormale gedrehte Streubild im reziproken Raum führt damit zu einem Intensitätsmaximum bei $2q_z^{(11\bar{1})}$, was der um 180° gedrehten Position eines (002)-Reflexes entspricht. Um diese Eigenheit in das Fitprogramm mit

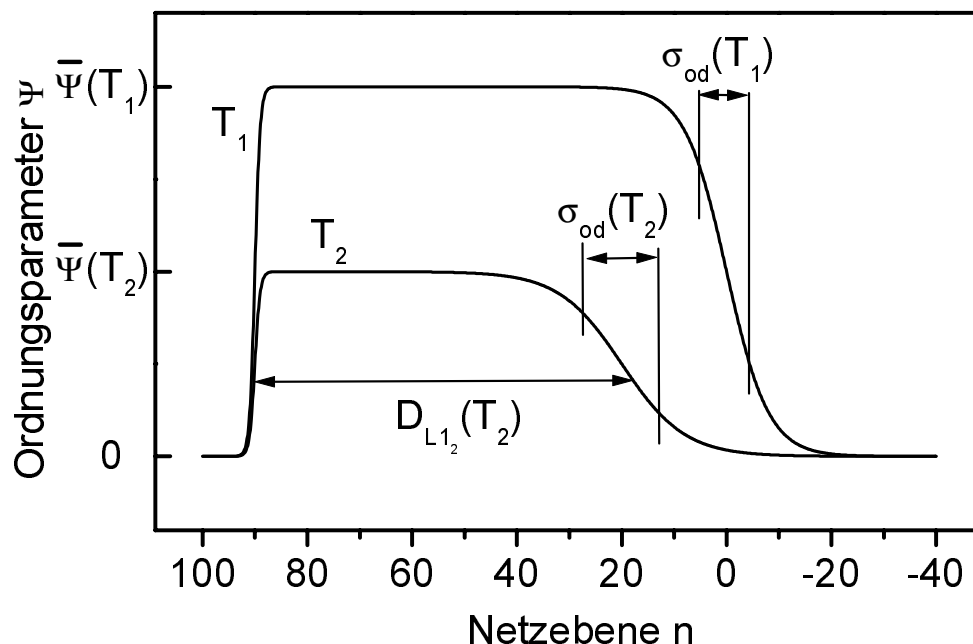


Abbildung 7.1: Fitmodell für den Verlauf des Ordnungsparameters als einfaches Kastenprofil mit ausgeschmiedenen Seiten für zwei Temperaturen T_1 und T_2 .

einzubinden, wurde zu der Intensitätsverteilung des $(11\bar{1})$ -Reflex' die eines (200) -Braggstabes hinzu addiert. Zur Einstellung des Intensitätsverhältnisses beider Streubeiträge wurde die Amplitude dieses Reflexes als weiterer Fitparameter miteinbezogen. Bei den Überstrukturprofilen konnte wegen der geringeren Ausdehnung der Scans in q_z -Richtung das erneute Ansteigen der Intensität nicht beobachtet werden. Die Ergebnisse für die Amplitude des Streubeitrags der anderen Domäne aus den Anpassungen zu den Fundamentalprofilen wurden jedoch hierfür übernommen und miteinbezogen.

Wesentliche Fitparameter für das angenommene Struktur- bzw. Ordnungsparameterprofil waren die Amplitude (entsprechend der Intensität bzw.

des mittleren Ordnungsparameters), die Anzahl der Netzebenen (bei denen die Amplitude größer als die Hälfte der mittleren Amplitude ist) und die beiden Rauigkeiten (der strukturellen Rauigkeiten bzw. der Breite der Grenzfläche zwischen geordnetem und ungeordnetem Teil des Films). Mit diesem sehr einfachen Modell, das in Abb. 7.1 gezeigt ist, können bereits alle wichtigen Details der meisten Braggprofile beschrieben werden.

7.1.2 Fitfunktionen

Fundamentalreflexe

Aus den Fitparametern ergeben sich eine Schichtdicke von 180\AA und Rauigkeiten von 1\AA bzw. 10\AA . Abb. 7.2 zeigt die Intensitätsverläufe bei den drei Temperaturen mit den zugehörigen Fits. Diese sind über den gemessenen Bereich temperaturunabhängig. Darüberhinaus liegen diese Werte in sehr guter Übereinstimmung mit Messungen der Reflektivität, bei der sich für die Schichtdicke ebenfalls 180\AA und für die Rauigkeiten Werte von 3\AA bzw. 8\AA ergaben. Im Falle der Reflektivität kann auch die Lage dieser beiden Rauigkeiten entnommen werden (siehe Kap. 4.2). Die größere der beiden Rauigkeiten liegt danach an der Oberfläche des Cu_3Au -Systems, die kleinere an der Grenzfläche zur Nb-Pufferschicht. Die Vergleichbarkeit der beiden Realraumprofile von Elektronendichte $\rho(z)$ bzw. der Besetzungsdichte der *fcc*-Netzebenen legen nahe, dass das gesamte Cu_3Au -Filmsystem ein durchgehendes *fcc*-Gitter aufweist.

Überstruktureffekte

Auch für die Überstruktur-Braggprofile zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Messdaten mit den Fitfunktionen, die aus diesem Modell resultieren (siehe Abbildungen 7.3 und 7.4). Bei tiefen Temperaturen ergibt sich die L_{1_2} -geordnete Schichtdicke wie beim Fundamentalreflex zu 180\AA , die

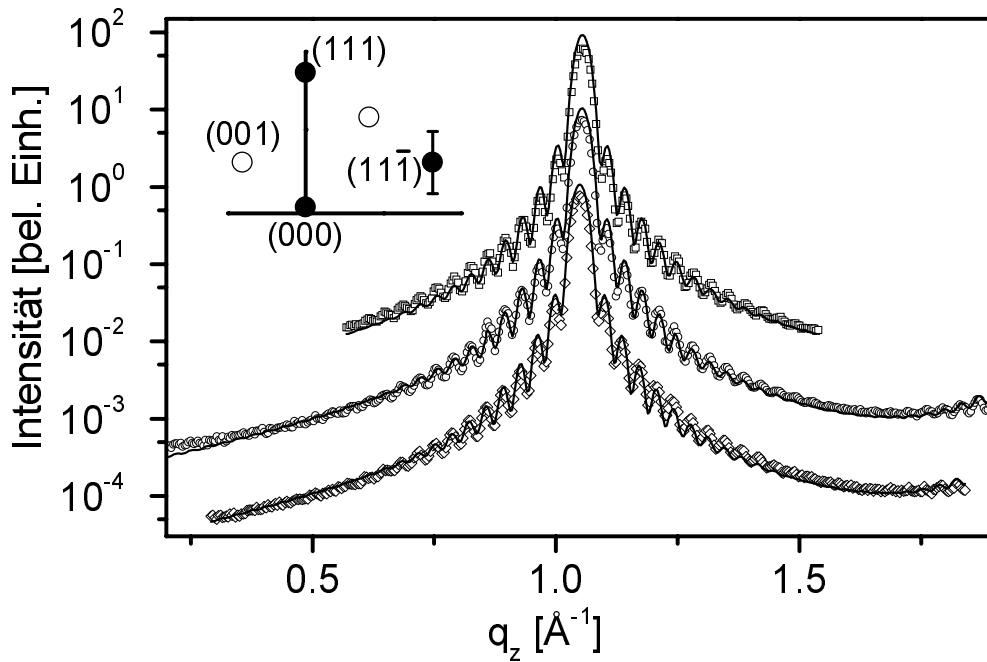


Abbildung 7.2: q_z -Scans (Symbole) und Fitfunktionen (Linien) des fundamentalen $(11\bar{1})$ -Braggstabes für (von oben nach unten) 230°C , 360°C und 470°C (nach Anzeige des Thermoelements). Zur besseren Übersicht sind die Kurven um den Faktor 10 nach oben bzw. unten verschoben. Das Inset zeigt eine Skizze des reziproken Raumes. Volle Kreise zeigen die Positionen von Fundamentalreflexen, offene die von Überstruktureflexen. Die Linie durch den $(11\bar{1})$ -Reflex zeigt den Pfad der abgebildeten Scans.

Rauigkeiten zu 4\AA bzw. 10\AA . Dies bedeutet, dass weit von der Phasenübergangstemperatur entfernt der Film über seine gesamte Ausdehnung geordnet ist. Der mittlere Ordnungsparameter $\bar{\Psi}$ liegt zwischen 0,54 und 1. Eine genaue Bestimmung des Absolutwerts von Ψ an Hand nur eines Paares von Fundamental- und Überstruktureflexen liefert keine genaueren Werte. Im Allgemeinen müssen Reflexe mehrerer Ordnungen vermessen und miteinan-

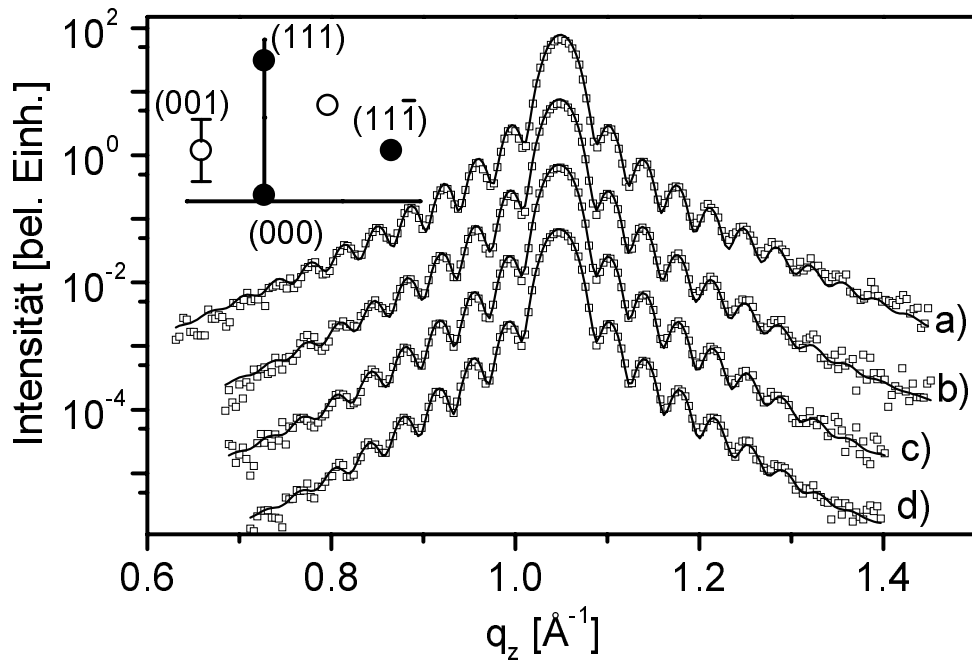


Abbildung 7.3: q_z -Scans (Symbole) und Fitfunktionen (Linien) des (001)-Überstruktur-Braggstabes für a) 360°C, b) 400°C, c) 415°C und d) 422°C (nach Anzeige des Thermoelements). Zur besseren Übersicht sind die Kurven um den Faktor 10 nach oben bzw. unten verschoben. Das Inset entspricht dem aus Abb. 6.8.

der verglichen werden (siehe Anhang A). Für die Tiefenabhängigkeit des Ordnungsparameters spielt dieser Faktor keine bedeutende Rolle. Ein Grund für einen geringeren Ordnungsparameter $\Psi < 1$ könnte eine vom 3:1-Verhältnis abweichende Stöchiometrie sein (siehe Kap. 2.2). Unter der Annahme, dass der Film im Zustand der maximal möglichen Ordnung ist, ergäbe sich hierbei nach (2.2) eine Zusammensetzung von $\text{Cu}_{0,86}\text{Au}_{0,14}$. Die sorgfältige Kalibrierung der Aufwachsrate von Cu und Au, die in Kap. 5.1.1 beschrieben wurde, macht eine solch hohe Abweichung von der Cu_3Au -Stöchiometrie allerdings

sehr unwahrscheinlich.

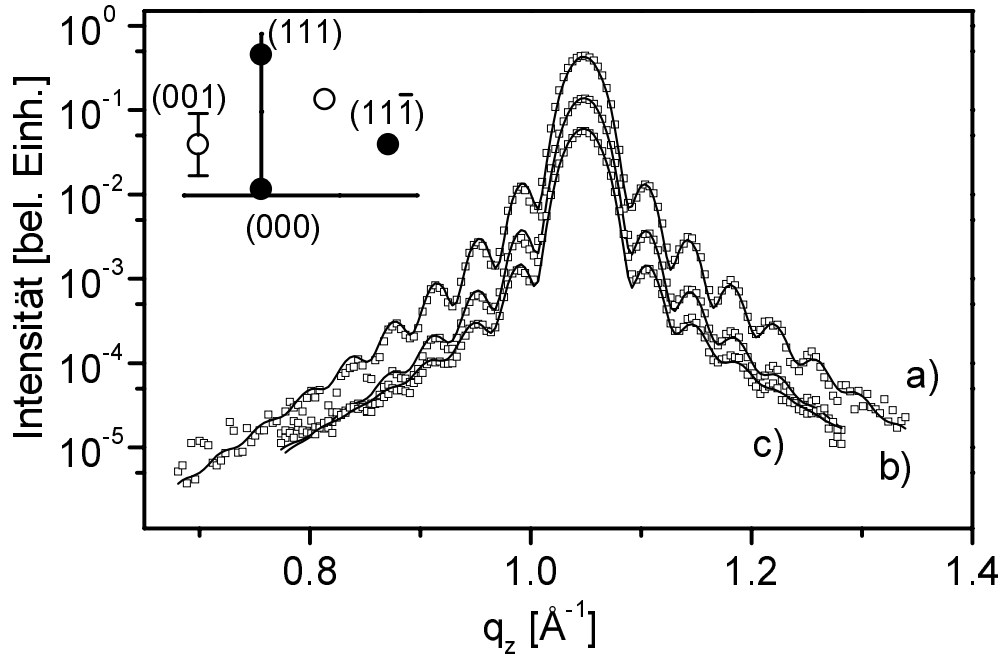


Abbildung 7.4: q_z -Scans (Symbole) und Fitfunktionen (Linien) des (001)-Überstruktur-Braggstabes für (von oben nach unten) 426°C, 436°C, 445°C und 448°C (nach Anzeige des Thermoelements). Das Inset entspricht dem aus Abb. 6.8.

Die Fitparameter für die beiden Rauigkeiten liefern darüberhinaus, wie sich im Weiteren herausstellen wird, eine wertvolle Information. Die Übereinstimmung mit den Werten aus den Messungen der strukturellen Eigenschaften und der Röntgenreflektivität lassen eindeutig darauf schließen, dass sich die größere der beiden Rauigkeiten an der freien Oberfläche des Filmsystems befindet. Bei steigender Temperatur wächst nun die Asymmetrie des Ordnungparameterprofils weiter an, während die Dicke des geordneten Bereichs geringer wird. Die kleinere der beiden Rauigkeiten bleibt jedoch stabil. Die

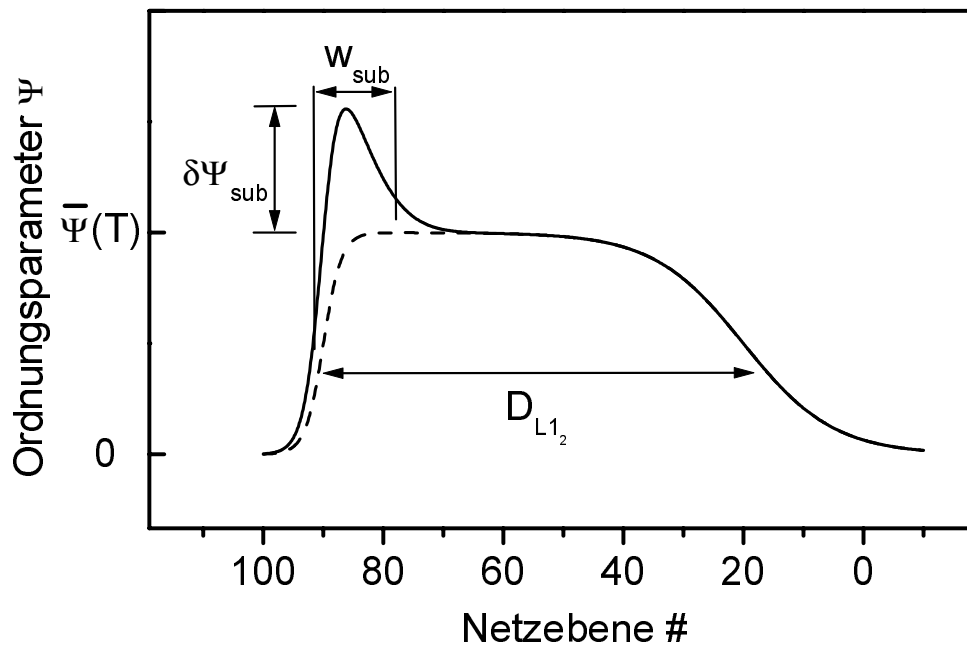


Abbildung 7.5: Fitmodell für den Verlauf des Ordnungsparameters nahe der Phasenübergangstemperatur T_0 .

oberflächeninduzierte Unordnung scheint also nur die freie Oberfläche des Systems zu betreffen.

Bei weiterer Annäherung der Temperatur an die des Phasenübergangs versagt dieses einfache Modell für den Verlauf des Ordnungsparameters jedoch. Abb. 6.8 (d) zeigt ein Beispiel für ein solches Braggprofil. Neben einem noch recht scharfen, gaußförmigen Anteil zeigt sich eine zusätzliche, breitere Komponente, die nicht mehr mit nur einer Komponente des Ordnungsparameterprofils angepasst werden kann. Als Fitmodell für diese Kurven wurde ein Profil genutzt, bei dem zum ausgeschmierten Kastenmodell ein exponentiell zerfallendes Profil an der Nb-Grenzfläche hinzu addiert wird. Für ein solches Modell spricht, dass die Nb-Pufferschicht offensichtlich die geordnete

Phase des Legierungssystems stabilisiert, da in der Nähe des Phasenübergangs die Nb-Grenzfläche nicht von der Oberflächeninduzierten Unordnung betroffen ist. Abb. 7.5 zeigt ein schematisch ein solches Ordnungsparameterprofil.

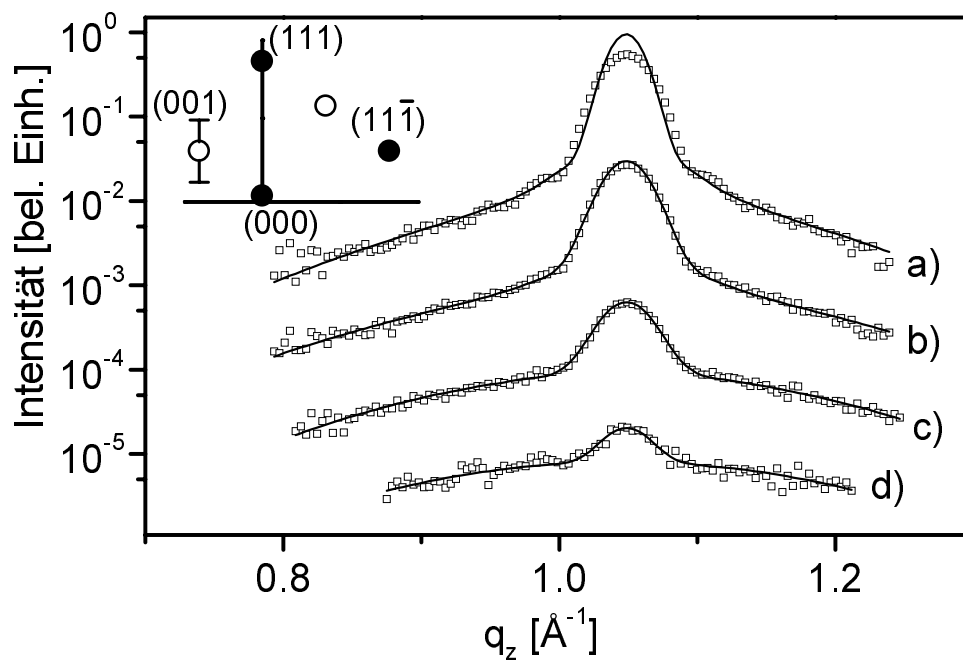


Abbildung 7.6: q_z -Scans (Symbole) und Fitfunktionen (Linien) des (001)-Überstruktur-Braggstabes für (von oben nach unten) 452°C, 453°C, 454°C und 456°C (nach Anzeige des Thermoelements). Das Inset entspricht dem aus Abb. 6.8.

Die Hochtemperaturscans zeigen eine gute Übereinstimmung mit diesem Modell (Abb. 7.6). Das Fehlen ausgeprägter Oszillationen in den Flanken der Braggprofile lässt jedoch keine genaue Bestimmung der Ausdehnung des Ordnungsparameterprofils noch der Breite der beiden Grenzflächen zu. In den weiteren Betrachtungen zur Temperaturabhängigkeit der einzelnen Fitpara-

meter und deren Diskussion werden daher diese Profile nicht mit einbezogen. Lediglich zur Bestimmung der Phasenübergangstemperatur T_0 wurden die Ergebnisse für den mittleren Ordnungsparameter $\bar{\Psi}(T)$ verwandt, welcher nach wie vor aus der schärferen, gaußförmigen Komponente des Intensitätsprofils abgeleitet werden kann.

7.1.3 Ordnungsparameterprofile

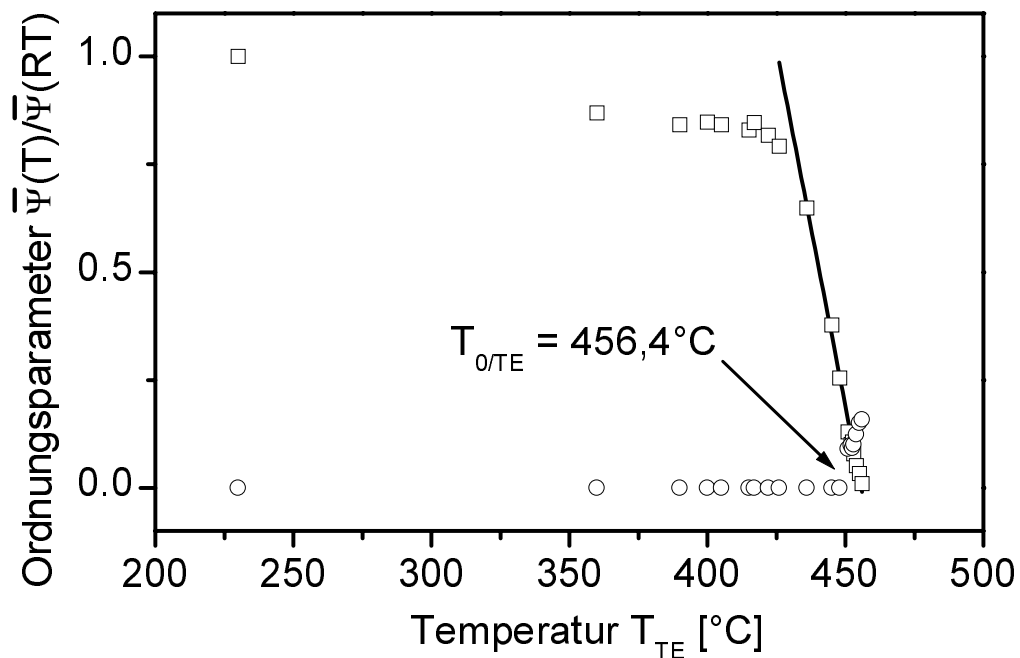


Abbildung 7.7: Mittlerer Ordnungsparameter des geordneten Teils des Films $\bar{\Psi}(T)$ (Kreise) und Überschuss an der Nb-Grenzfläche $\Psi_{bot}(T)$ (Quadrate). Die Gerade zeigt einen linearen Fit durch die letzten 10 Punkte zur Bestimmung der Phasenübergangstemperatur $T_{0/TE}$.

Abb. 7.7 zeigt die Fitparameter $\bar{\Psi}(T)$ und $\Psi_{bot}(T)$ in Abhängigkeit von

der vom Temperaturcontroller angezeigten Temperatur T_{TE} . Zur Bestimmung der Phasenübergangstemperatur $T_{0/TE}$ wurden die letzten 10 Punkte linear angefitet. Die Fitparameter ergeben eine Phasenübergangstemperatur von $T_{0/TE} = (456,4 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Neben dem linearen Abfall des mittleren Ordnungsparameters sieht man bei den letzten 7 Temperaturen ein etwa gleich starkes Anwachsen der Überschussordnung an der Nb-Grenzfläche, womit der Ordnungsparameter hier nahezu konstant bleibt. Die Ordnung des Systems wird - zumindest in gewissem Maße - durch den Kontakt zur Nb-Pufferschicht stabilisiert. Dieses Verhalten bestätigt die Vermutung, dass die Oberflächeninduzierte Unordnung lediglich an der freien Oberfläche, nicht aber an der Nb-Grenzfläche stattfindet.

Aus den abgebildeten Parametern lässt sich nun für jede Temperatur das Ordnungsparameterprofil im Filmsystem rekonstruieren. Eine Auswahl dieser Profile über einen großen Temperaturbereich ist in Abb. 7.8 gezeigt. Desweiteren kann die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters jeder einzelnen Netzebene bestimmt werden. Dies ist beispielhaft für drei charakteristische Positionen innerhalb des Films in Abb. 7.9 dargestellt.

In der Mitte des Films bleibt die Ordnung zunächst erhalten, bis sie auf den letzten ca. 20K abfällt. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich für Netzebenen nahe der Nb-Grenzfläche. Die Ordnung verschwindet jedoch nicht gänzlich. Der Ordnungsparameter knickt vor Erreichen der Phasenübergangstemperatur ab und nähert sich einem konstanten Wert. Eine völlig andere Temperaturabhängigkeit zeigen die oberflächennahen Schichten. Hier nimmt der Ordnungsparameter über den ganzen abgebildeten Temperaturbereich kontinuierlich ab.

Das Inset von Abb. 7.9 zeigt $\Psi_1(T)$ in doppeltlogarithmischer Auftragung. Ein linearer Fit bestätigt das vorhergesagte Verhalten nach einem Potenzgesetz $\Psi_1(T) \propto t^{\beta_1}$. Der Exponent ergibt sich zu $\beta_1 = 0,802 \pm 0,020$. Wie in

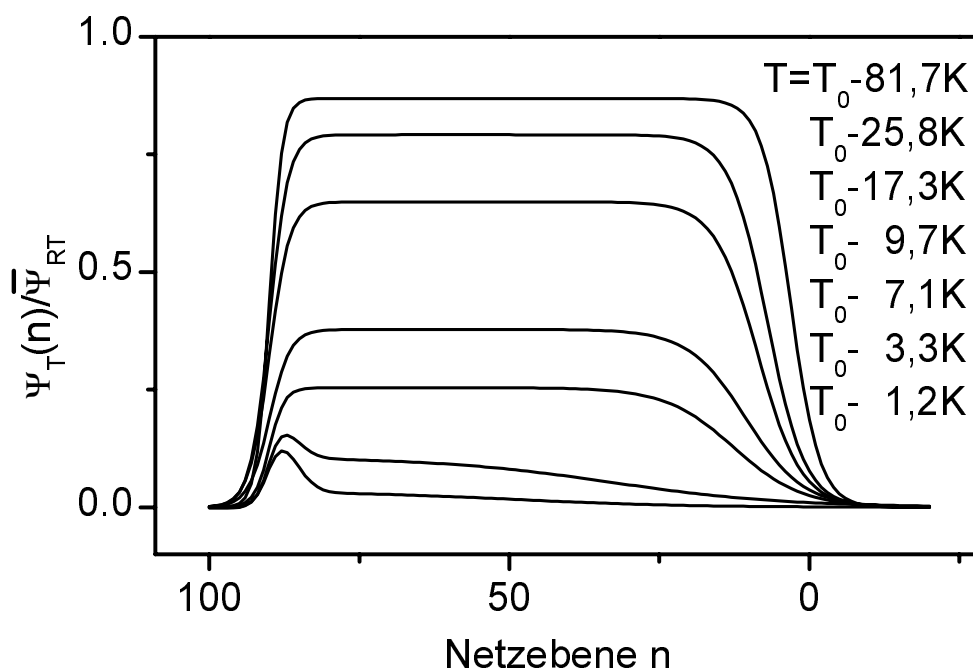


Abbildung 7.8: Ordnungsparameterprofile der Cu_3Au -Schicht für ausgewählte Temperaturen.

Kap. 3 dargelegt wurde, deutet eine Abweichung $\beta_1 > 0,5$ darauf hin, dass die Fluktuationen der Ordnungs-Unordnungs-Grenzfläche und damit die des Ordnungsparameters in der Nähe der Oberfläche größer sind, als im Rahmen der Mean Field-Theorie vorhergesagt. Die vorliegende Messung gestattet aber auch, das Verhalten dieser Grenzfläche selbst genauer zu betrachten.

7.1.4 Position $D_{\text{dis}}(T)$ und Breite $\sigma_{\text{od}}(T)$ der Ordnungs-Unordnungs-Grenzfläche

Die Position der Grenzfläche zwischen der geordneten und der ungeordneten Phase, d. h. die Dicke der ungeordneten Schicht an der freien Ober-

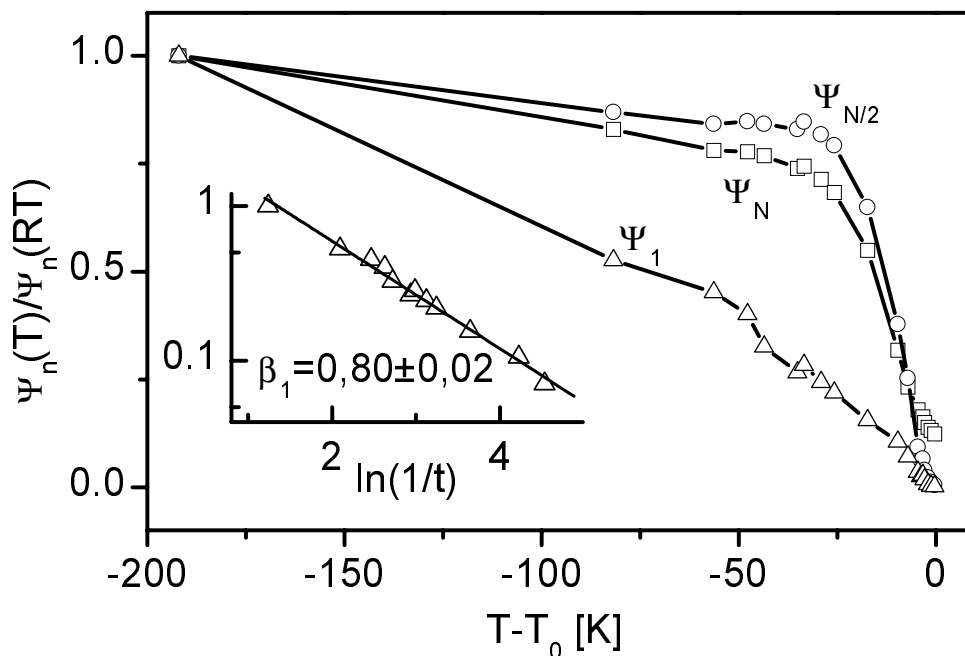


Abbildung 7.9: Ordnungsparameter in Netzebenen an der Oberfläche (Dreiecke), in der Mitte (Quadrate) und an der Nb-Grenzfläche (Kreise) der Cu_3Au -Schicht in Abhängigkeit von der Temperatur. Das Diagramm unten links zeigt eine logarithmische Auftragung von $\Psi_1(T)$ gegen $\ln(1/t)$ mit einer Anpassung an ein Potenzgesetz gemäß $\Psi_1(T) \propto t^{\beta_1}$ (Linie).

fläche D_{dis} lässt sich nun als Differenz aus der Gesamtfilmstärke $D_{f_{cc}}$ und der Dicke des geordneten Teils $D_{L_{12}}$ berechnen. Trägt man diese Größe gegen die Temperatur auf (siehe Abb. 7.10), so zeigt sich in beeindruckender Weise ein logarithmisches Wachstum. Hier soll noch einmal betont werden, dass dieses Temperaturverhalten nicht in die Fitroutinen zur Auswertung der Braggprofile eingebunden war, sondern jeder Messpunkt das Ergebnis eines unabhängigen Fits darstellt. Aus den Fitparametern für diese Verhalten lassen sich nun sowohl die Amplitude als auch die Onsettemperatur des

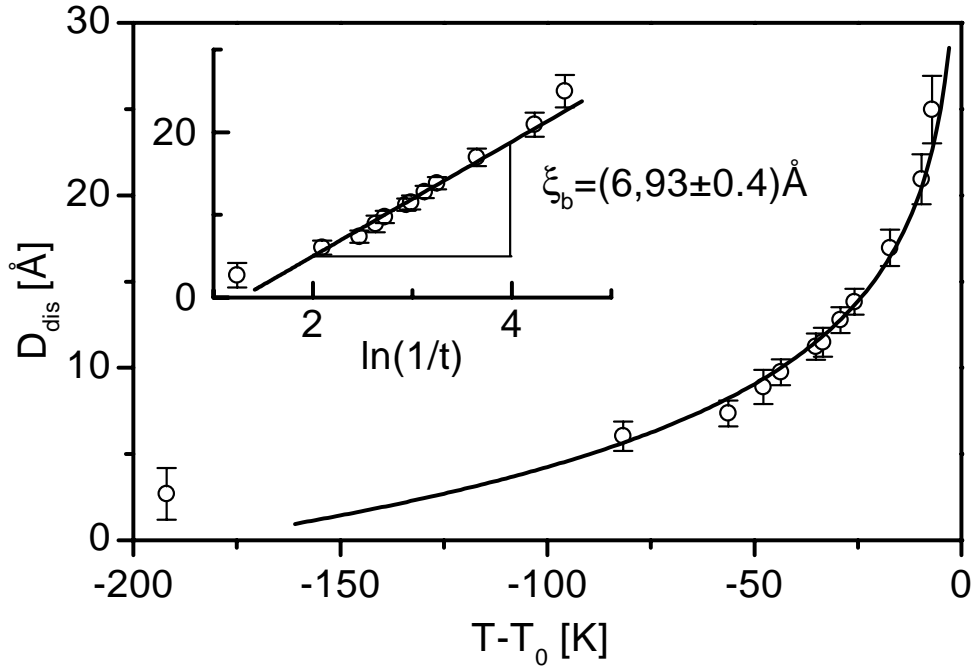


Abbildung 7.10: Dicke D_{dis} der ungeordneten Schicht an der Oberfläche des Systems, aufgetragen gegen den Abstand zur Phasenübergangstemperatur $T - T_0$. Das Inset zeigt den gleichen Datensatz in halblogarithmischer Darstellung gegen $\ln(1/t)$. Die durchgezogenen Linien zeigen die Fitfunktionen für ein logarithmisches Wachstum von D_{dis} .

Wachstums bestimmen. Für letzte ergibt sich ein Wert von $205,2^\circ\text{C}$. D. h., fast 185K unterhalb der Phasenübergangstemperatur setzt das Wachstum der entordneten Schicht an der Oberfläche ein. Die Wachstumsamplitude beträgt $(6,93 \pm 0,4)\text{Å}$, was in hervorragender Übereinstimmung mit Messungen aus [15] zur Bestimmung der Volumenkorrelationslänge ξ_{bulk} ist (siehe Kap. 2.3 und Abb. 2.7). Auch liegt dieser Wert in der Nähe des Ergebnisses aus Röntgenstreuexperimenten in der Geometrie des steifenden Einfalls (siehe Kap. 2.4.1).

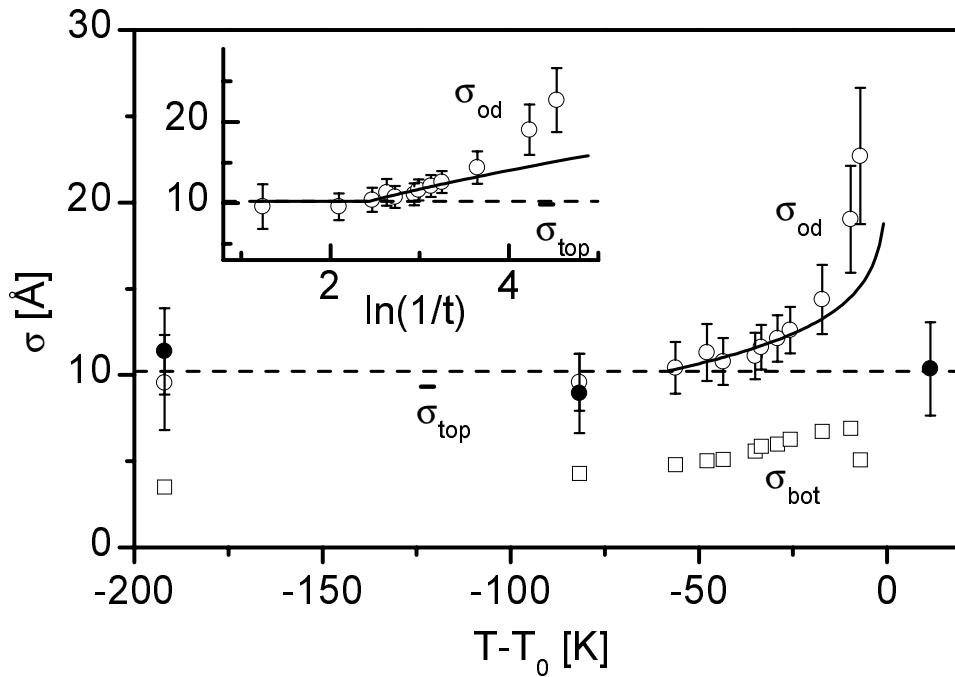


Abbildung 7.11: Verhalten der beiden Rauigkeiten des Ordnungsparameterprofils an Ober- (σ_{od} , offene Kreise) und Unterseite (σ_{bot} , offene Quadrate) des Systems (geschlossene Symbole: strukturelle Rauigkeit σ_{top} , unterbrochene Linie: Mittelwert $\bar{\sigma}_{top} = 10,22\text{\AA}$). Im Diagramm oben links ist σ_{od} logarithmisch gegen $\ln(1/t)$ aufgetragen. Die durchgezogenen Kurven zeigen eine Anpassung an $\sigma_{od} \propto \sqrt{\ln 1/t}$ (3.5) für die Temperaturpunkte $T_0 - 55\text{K}$ bis $T_0 - 25\text{K}$.

Auch die Rauigkeit des Ordnungsparameterprofils an der Oberseite σ_{od} , die Abb. 7.11 zeigt, steigt stark bei Annäherung an die Phasenübergangstemperatur. Zunächst liegt sie bei dem Wert, der durch die strukturelle Rauigkeit der Oberfläche σ_{top} vorgegeben ist (volle Symbole in Abb. 7.11, die unterbrochene Linie zeigt den Mittelwert $\bar{\sigma}_{top} = 10,22\text{\AA}$). Ca. 50K unterhalb der Phasenübergangstemperatur beginnt jedoch auch hier das Wachstum. Dage-

gen bleibt die Verschmierung des Profils an der Unterseite σ_{bot} im gesamten Temperaturbereich nahezu konstant.

Die durchgezogene Linie in Abb. 7.11 zeigt eine Anpassung an ein Verhalten gemäß $\sigma_{\text{od}} \propto \sqrt{\ln 1/t}$ nach (3.5). Da sich bei Einbeziehen aller Temperaturpunkte, bei denen die Verschmierung des Ordnungsparameterprofils größer als die strukturelle Rauigkeit ist (oberhalb von etwa $T_0 - 55\text{K}$), ein sehr schlechtes Fitergebnis zeigte, wurden hier nur Punkte einbezogen, die augenscheinlich einem solchen Verhalten folgen ($T < T_0 - 25\text{K}$). In diesem Falle ergibt sich für die Amplitude dieses Wachstumsgesetzes ein Wert von $(8,6 \pm 1,8)\text{\AA}$, was wiederum nahe bei den Ergebnissen für die Dicke der entordneten Schicht D_{dis} und die Volumenkorrelationslänge ξ_{bulk} liegt. Im folgenden Abschnitt soll dies eingehender behandelt werden.

7.1.5 Diskussion

Diese experimentellen Ergebnisse sind von einigen der in Kap. 2.4 beschriebenen durchaus stark verschieden. So ergibt sich für den Exponenten $\beta_1 = 0,8$, was am ehesten mit dem der LEED-Messungen von Alvarado et al. [23] für eine $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Oberfläche ($\beta_1 = 0,77$) und mit Ergebnissen der MC-Simulationen von Schweika et al. [27] für eine $\text{CuAu}(111)$ -Oberfläche ($\beta_1 = 0,64$) vergleichbar ist. Alle anderen Untersuchungen hatten Werte von $\beta_1 \leq 0,55$ ergeben. Eine Abweichung der Phasenübergangstemperatur der Oberfläche von der des Volumens konnte nicht nachgewiesen werden. Anders als bei den eingangs zitierten Experimenten von Zhu et al. [43] wurde keine höhere Ordnung an der Oberfläche als im Inneren des Films gefunden. Im Gegenteil beginnt die Oberfläche, bereits unterhalb der Volumenphasenübergangstemperatur zu entordnen. Anders als in den vorangegangenen Experimenten wurde hier jedoch sowohl eine höhere Tiefenauflösung erreicht als auch eine höhere Zahl von Messungen um die Phasenübergangstemperatur

durchgeführt.

Im Hinblick auf die Vorhersagen der Theorie der kritischen Benetzung, die in Kap. 3.2 vorgestellt wurden, sind die oben genannten Einzelergebnisse widersprüchlich. Die äußerst gute Übereinstimmung der Amplitude des logarithmischen Wachstumsgesetzes für die Dicke der entordneten Schicht D_{dis} (3.4) mit der Volumenkorrelationslänge ξ_{bulk} deutet auf ein Verhalten analog zur Mean Field-Theorie hin. Diese gilt im Grenzfall für einen verschwindenden Kapillarwellenparameter ω . Jede Abweichung $\omega > 0$ würde (für $\omega \leq 1/2$) zu einer größeren Amplitude $\frac{1+2\omega}{1-\omega} \xi_{\text{bulk}}$ führen (siehe Tabelle 3.1). Im Gegensatz dazu widerspricht der Wert des Exponenten $\beta_1 = 0,8$ den Vorhersagen der MF-Theorie $\beta_1^{\text{MF}} = 0,5$. Das aus den Messungen bestimmte β_1 entspricht einem Wert von $\omega = 0,61$ aus dem zweiten Regime $1/2 < \omega < 2$. Die Amplitude des logarithmischen Wachstums wäre damit $\frac{1+2\omega}{1-\omega} \xi_{\text{bulk}} = 5,7 \xi_{\text{bulk}}$, was einer Korrelationslänge von $\frac{6,93}{5,7} \text{\AA} = 1,22 \text{\AA}$ entspricht, die mit den experimentellen Untersuchungen [9, 12, 13, 14, 15] nicht zu vereinbaren ist.

Ein besonderes Verhalten zeigt sich bei der Breite der Grenzfläche zwischen dem geordneten und dem ungeordneten Teil des Cu_3Au -Films. Im Gegensatz zu den beiden anderen Größen $D_{\text{dis}}(T)$ und $\Psi_1(T)$ weicht sie von jeglichem vorhergesagten Wachstum ab. Offenbar prägt sich zunächst die strukturelle Rauigkeit der Probenoberfläche auf die Ordnungs-Unordnungs-Grenzfläche auf. Bei $T = T_0 - 55\text{K}$ beginnt dann eine Zunahme, die mit einem Wachstum gemäß (3.5) beschrieben werden kann. Auch hier liegt die Amplitude sehr nahe bei der Volumenkorrelationslänge ξ_{bulk} , ist allerdings auf Grund nur weniger Datenpunkte mit einem größeren Fehler behaftet. Geht man von einer Korrelationslänge $\xi_{\text{bulk}} \approx 7 \text{\AA}$ aus, so lässt sich aus $\sigma_{\text{od}}(T)$ für $(T_0 - 55\text{K} < T < T_0 - 25\text{K})$ der Kapillarwellenparameter nach Tabelle 3.1 zu $\omega = 0,186$ berechnen. Mittels (3.8) kann daraus die Grenzflächenspannung Σ zu etwa $5 \cdot 10^{-4} \text{eV}/\text{\AA}$ abgeleitet werden.

Diese kann mit einer einfachen Abschätzung verglichen werden. Ver-

größert man die Grenzfläche zwischen dem geordneten und dem ungeordneten Teil eines Systems (unter Beibehaltung der Volumina beider Teile), so bedingt dies eine größere Anzahl ungünstigerer Nachbarkonfigurationen über die Grenzfläche hinweg. Bei einer voll geordneten (001)-Ebene erhöht sie sich im Durchschnitt um gerade eine halbe Konfiguration pro Atom, wenn die Nachbarebene entordnet statt voll geordnet ist. Der Energiebeitrag dieser Nachbarpaare von zwei Atomen in einer Netzebene der Einheitszelle erhöht sich dann gerade um das effektive Paarpotential $V_{\text{eff}} = 1/2(V_{\text{CuCu}} + V_{\text{AuAu}} - 2V_{\text{CuAu}})$, wobei die $V_{\alpha\beta}$ die Wechselwirkungsparameter von α - und β -Atomen in der ersten Koordinationsschale darstellen. Mit Paarwechselwirkungsparametern von 32meV (aus [119]) für die erste Koordinationsschale und einem Gitterparameter von $a_0=3,75\text{\AA}$ für Cu_3Au ergibt dies eine Grenzflächenenergie von $\Sigma = 32\text{meV}/(3,75\text{\AA})^2=2,3\text{meV}/\text{\AA}^2$. D. h., der aus den Messwerten abgeleitete Wert liegt in einer vernünftigen Größenordnung. Hier ist zu beachten, dass in der Abschätzung entropische Beiträge vernachlässigt wurden.

Etwa 20K-25K unterhalb der Phasenübergangstemperatur beginnen die Messwerte von diesem Wachstumsgesetz stärker abzuweichen. Ein solches überproportionales Wachstum deutet auf eine Zunahme des Kapillarwellenparameters ω und damit auf eine Abnahme der Grenzflächenspannung Σ hin. Abb. 7.12 b) zeigt noch einmal das Verhalten der Grenzflächenbreite $\sigma_{\text{od}}(T)$ in einer Auftragung gegen $\ln(1/t)$, Abb. 7.12 c) die daraus errechnete Grenzflächenspannung $\Sigma(T)$. Diese zeigt eine deutliche Abnahme auf weniger als die Hälfte des ursprünglichen Wertes. Diese Abnahme geschieht in genau dem Temperaturbereich, in dem auch der Ordnungsparameter in der Mitte des Films $\Psi_{N/2}$, der durch die vollen Symbole in Abb. 7.12 a) dargestellt ist, zu fallen beginnt. Die unterbrochene, vertikale Gerade in Abb. 7.12 markiert diesen Übergangsbereich. Dies bedeutet, dass die Abnahme der Grenzflächenspannung auf die Abnahme des mittleren Ordnungsparameters

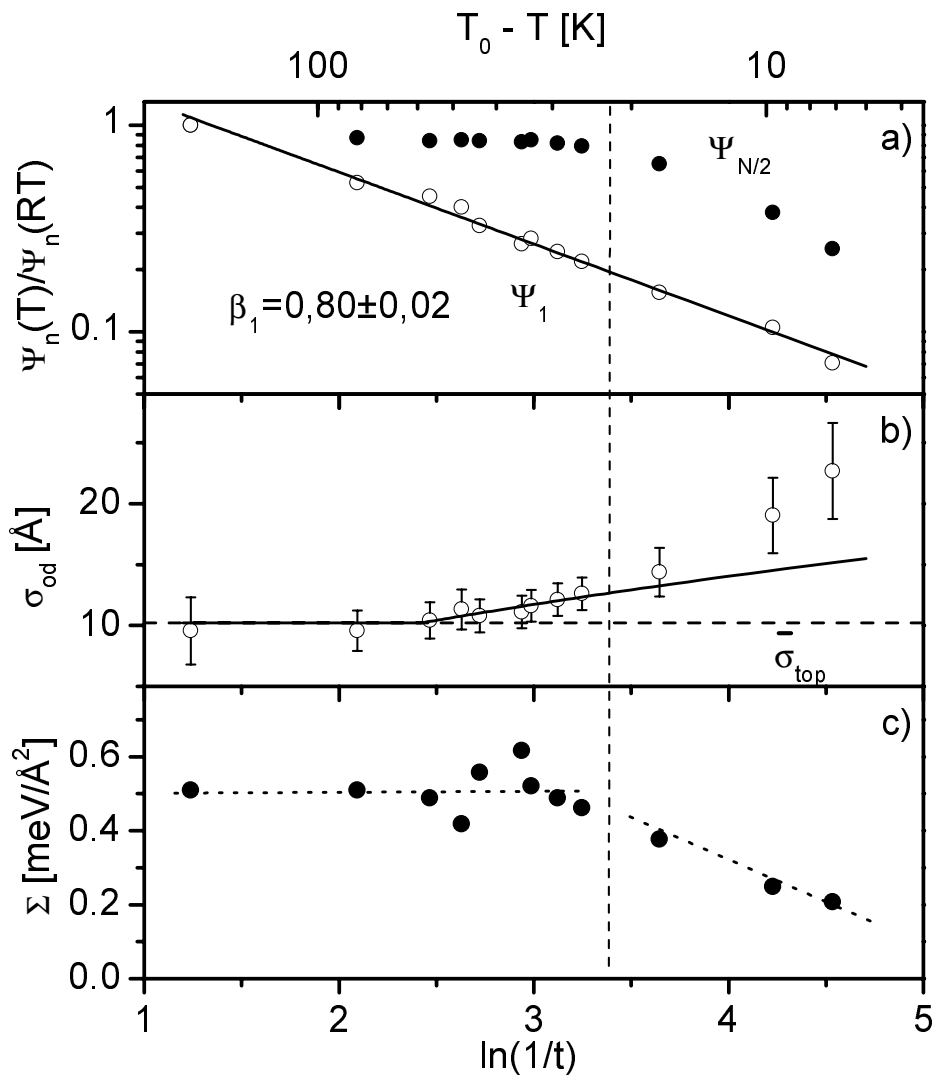


Abbildung 7.12: a) Ordnungsparameter in der Mitte (volle Symbole) und an der Oberfläche (offene Symbole) und Fit mit einem Potenzgesetz (Gerade). b) Grenzflächenbreite σ_{od} , gemittelte strukturelle Rauigkeit $\bar{\sigma}_{\text{top}}$ (unterbrochene Gerade) und Fit nach (3.5) (durchgezogene Kurve). c) Grenzflächenspannung Σ mit Andeutung des Verhaltens (unterbrochene Geraden).

zurückzuführen ist. Der Energieaufwand zur Vergrößerung der Grenzfläche wird umso geringer, je kleiner der Ordnungsparameter des noch geordneten Teils des Films ist.

Eine Abnahme der Grenzflächenspannung bei tieferen Temperaturen, wie diese von Jin und Fisher [69] auf Grund abnehmender Wechselwirkungen der Ordnungs-Unordnungs-Grenzfläche mit der freien Oberfläche mit zunehmender Distanz D_{dis} vorgeschlagen wurde, kann nicht beobachtet werden. Vielmehr bleibt sie zu tieferen Temperaturen hin konstant. Es muss allerdings angemerkt werden, dass die detaillierte Untersuchung eines solchen Phänomens eine viel geringere Oberflächenrauigkeit erfordert, als sie in den hier hergestellten Filmen erreicht wurden. Die höhere Rauigkeit der Filmsysteme macht den von diesen Autoren angesprochenen Bereich nur sehr schwer zugänglich, da das Verhalten der Grenzflächenbreite $\sigma_{\text{od}}(T)$ bei geringen Temperaturen von der Anpassung an die strukturelle Rauigkeit dominiert wird.

Das Verhalten der Dicke der entordneten Schicht $D_{\text{dis}}(T)$ deutet darauf hin, dass die strukturelle Rauigkeit der Oberfläche die Ordnung des Benetzungsphasenübergangs nicht ändert. Dieser bleibt kontinuierlich, obwohl die Größe der Oberflächenrauigkeit mit etwa 10\AA von der Größenordnung der Korrelationslänge ξ_{bulk} ist (siehe Kap. 3.3.3). Die hervorragende Übereinstimmung mit einem logarithmischen Wachstum legt darüber hinaus nahe, dass langreichweitige Wechselwirkungen zwischen der Grenzfläche und der Oberfläche ausgeschlossen werden können. In diesem Falle wird ein Potenzverhalten erwartet (siehe Kap. 3.3.2).

7.2 Ordnungsverhalten des $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Films mit Nb-Deckschicht

Zur Auswertung der Messdaten des mit einer Nb-Deckschicht versehenen Legierungsfilms wurde der gleiche numerische Ansatz wie für das System mit freier Oberfläche benutzt (siehe Kap. 7.1). Auch das Struktur- bzw. Ordnungsparameterprofil zur Anpassung der gemessenen Intensitätsverteilungen entspricht dem aus Abb. 7.1.

7.2.1 Fitfunktionen

Fundamentalreflexe

Aus den Anpassungen für den $(11\bar{1})$ -Fundamentalreflex (Abb. 7.13) ergibt sich eine Schichtdicke von 140\AA . Der selbe Wert wurde auch mittels Röntgenreflektivitätsmessungen (Abb. 5.42) bestimmt. Für die Rauigkeiten der beiden Grenzflächen ergeben sich wiederum ähnliche Werte wie bei der Reflektivität von ca. 1\AA und 8\AA . Auf Grund der Phasenempfindlichkeit der Reflektivität kann auch hier die kleinere der beiden Rauigkeiten der Unterseite, also der Nb-Puffergrenzfläche, die größere der Oberseite, also der Grenzfläche zur Nb-Deckschicht zugeordnet werden.

Überstruktureffekte

Auch im Falle der Überstruktureffekte ergibt sich ein ähnliches Bild wie im vorangegangenen Abschnitt. Wiederum weist die Periode der Oszillationen auf eine bei Raumtemperatur vollständig geordnete Cu_3Au -Schicht hin. Nahe der Phasenübergangstemperatur nimmt auch die Maximalintensität stark ab. Bei höheren Temperaturen wurden daher die Außenbereiche des Profils nur noch mit gröberer Schritten gescannt und auch nicht mehr in die Fits miteinbezogen (Abb. 7.14, untere Kurve). Es wurden hier nur diejenigen

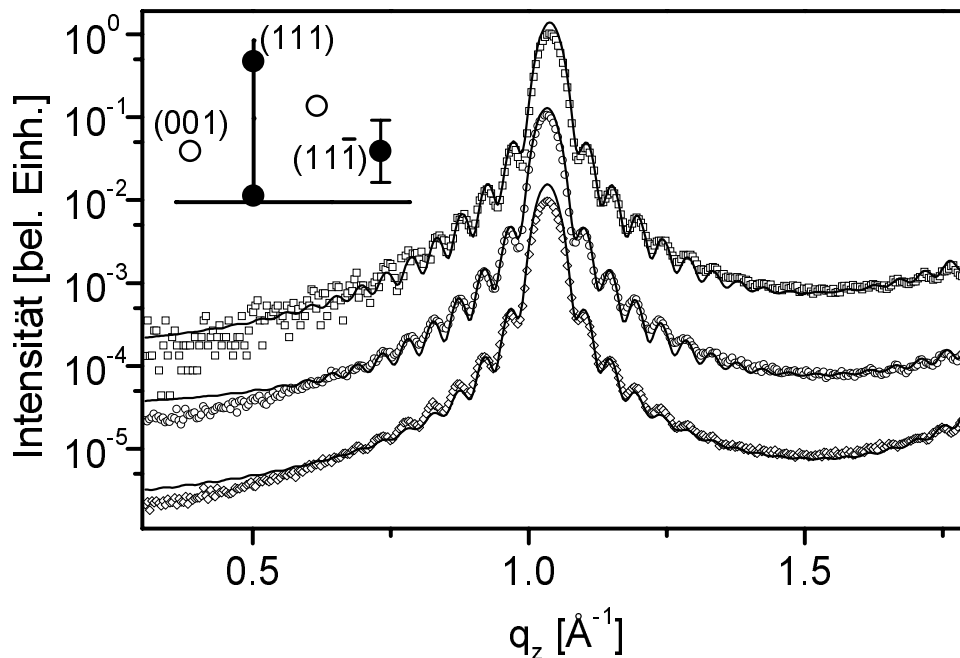


Abbildung 7.13: Daten und Fitfunktionen für q_z -Scans des fundamentalen $(11\bar{1})$ Braggstabes für verschiedene Temperaturen a) 20°C , b) 250°C und c) 480°C nach Anzeige des Thermoelements. Die Kurven sind jeweils um den Faktor 10 gegeneinander verschoben. Die Skizze des reziproken Raumes im Inset entspricht der in Abb. 6.8.

Intensitätsprofile zur Auswertung herangezogen, bei denen deutlich Oszillationen sichtbar waren.

7.2.2 Ordnungsparameterprofile

Zunächst kann aus dem Verhalten der Amplitude des Ordnungsparameterprofils $\bar{\Psi}$, d.h. aus der Höhe des homogenen Anteils, die Phasenübergangstemperatur bestimmt werden. Hierzu wurden die letzten 6 Punkte in Abb. 7.15, bei denen diese Größe in starkem Maße abnimmt, linear angefitet. Aus

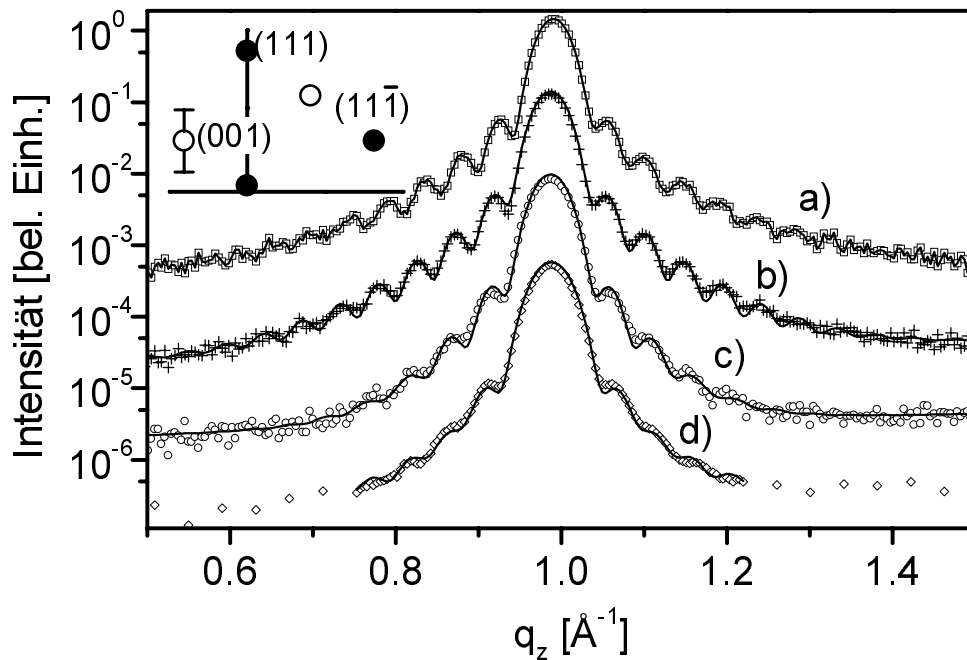


Abbildung 7.14: q_z -Scans des Überstruktur-Braggstabes um die Position des (001)-Reflexes für verschiedene Temperaturen a) Raumtemperatur, b) 360°C, c) 415°C und d) 426°C nach Anzeige des Thermoelements. Die Kurven sind jeweils um den Faktor 10 gegeneinander verschoben. Die Skizze des reziproken Raumes im Inset entspricht der in Abb. 6.8.

diesem Fit ergibt sich eine Phasenübergangstemperatur nach Thermoelementanzeige von $T_0^{TE} = (440,3 \pm 1)^\circ C$.

Erneut können die Ordnungsparameterprofile entlang der Filmmormalen mit den Parametern rekonstruiert werden, die sich aus den Anpassungen ergaben. Abb. 7.16 zeigt einige dieser Profile für ausgewählte Temperaturen. Auffällig ist, dass die unteren zwei Profile ($T_0 - 12,4K$ und $T_0 - 3,6K$) bereits kein Plateau des Ordnungsparameters in der Mitte des Films mehr aufweisen, wie es bei den übrigen beobachtet werden kann. Die Ausschmierung des

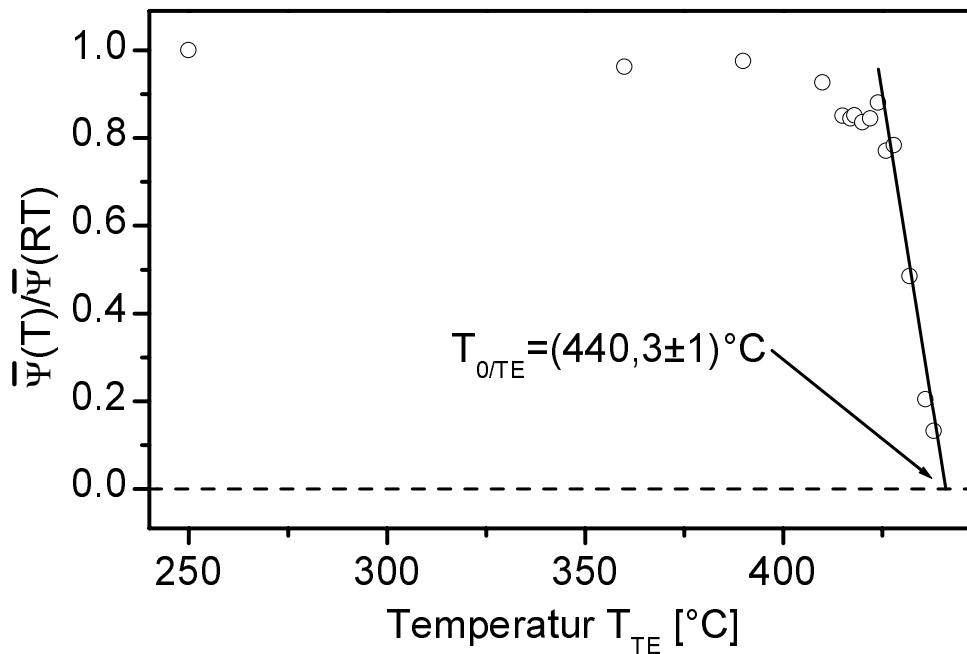


Abbildung 7.15: Mittlerer Ordnungsparameter $\bar{\Psi}$ im homogenen Teil des Ordnungsparameterprofils. Die eingezeichnete Gerade gibt einen Fit für die Bestimmung der Phasenübergangstemperatur nach der Thermoelementanzeige an. Hieraus ergibt sich eine Phasenübergangstemperatur nach Thermoelementanzeige von $T_{0/TE} = 440,3^\circ C$.

Profils an der Oberseite des Films ist so ausgeprägt, dass sie das gesamte Profil beeinflusst.

Auch das Temperaturverhalten des Ordnungsparameters an verschiedenen Positionen im Film, das in Abb. 7.17 dargestellt ist, unterscheidet sich auf subtile Weise von dem des Systems mit einer freien Oberfläche (siehe Kap. 7.1). In der logarithmischen Auftragung (linkes unteres Diagramm in Abb. 7.17) ist kein eindeutiges Potenzverhalten wahrnehmbar, das dem in Abb. 7.9 ähnlich wäre.

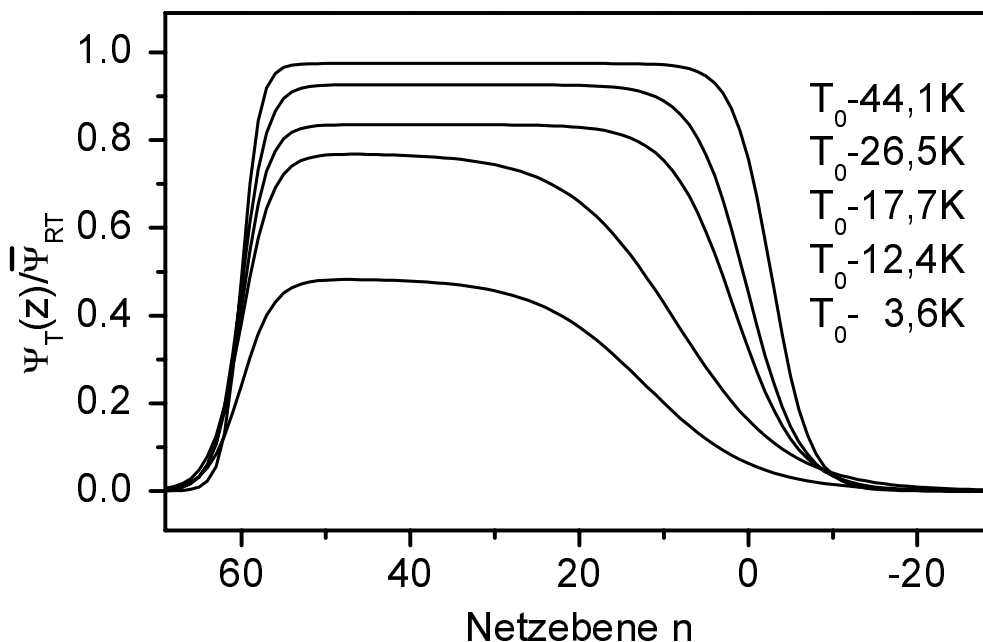


Abbildung 7.16: Ordnungsparameterprofile eines $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Films mit Nb-Deckschicht für ausgewählte Temperaturen

7.2.3 Position $D_{\text{dis}}(T)$ und Breite $\sigma_{\text{od}}(T)$ der Ordnungs-Unordnungs-Grenzfläche

Die wachsende Periode der Oszillationen in den Überstrukturreflexen aus Abb. 7.14 mit steigender Temperatur spiegelt sich direkt in einer Abnahme der Ausdehnung des Ordnungsparameterprofils D_{L1_2} wieder. Aus der bekannten Gesamtdicke des Films D_{fcc} und diesem Fitparameter lässt sich so wiederum direkt die Dicke der entordneten Schicht D_{dis} bestimmen. Diese ist in Abb. 7.18 gegen die Temperatur aufgetragen. Auch für diesen Fall zeigt sich zunächst ein Ansteigen, das mit einem logarithmischen Wachstum angepasst werden kann. Die Wachstumsamplitude, die aus einem Fit mit einem solchen Gesetz errechnet wurde (siehe Inset von Abb. 7.10) beträgt $(7,19 \pm 0,54)\text{Å}$,

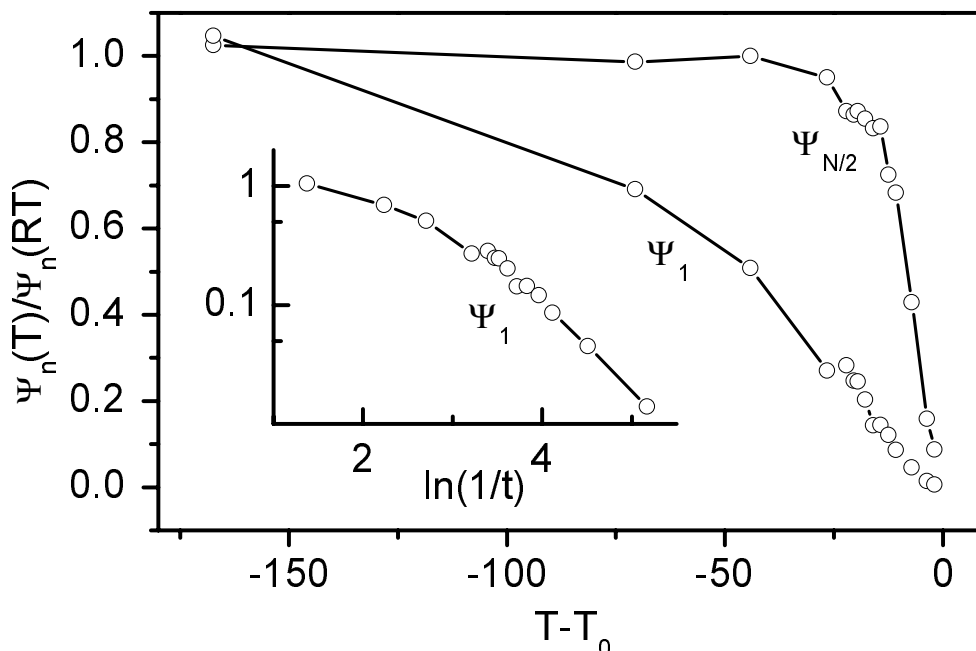


Abbildung 7.17: Ordnungsparameter an der Oberfläche und in der Mitte eines $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Films mit Nb-Deckschicht gegen die Temperatur. Das Diagramm unten links zeigt ein logarithmische Auftragung von Ψ_1 gegen $\ln(1/t)$. Zur Übersicht sind die Punkte miteinander verbunden.

was innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut mit der Amplitude bei einer freien Oberfläche von $(6,93 \pm 0,4)\text{\AA}$ und Angaben aus [15] übereinstimmt. Aus dem Achsenabschnitt der Fitfunktion ergibt sich eine Onsettemperatur von $T_0 - 190\text{K}$; erneut eine gute Übereinstimmung mit dem vorherigen Ergebnis $T_0 - 185\text{K}$.

Ca. 20K unterhalb der aus Abb. 7.15 ermittelten Phasenübergangstemperatur weicht dieser Fitparameter in starkem Maße von diesem Wachstumsverhalten ab. Bei etwa der gleichen Temperatur hatte sich bei dem Film mit freier Oberfläche ein stärkeres Anwachsen der Grenzflächenbreite σ_{od} zwi-

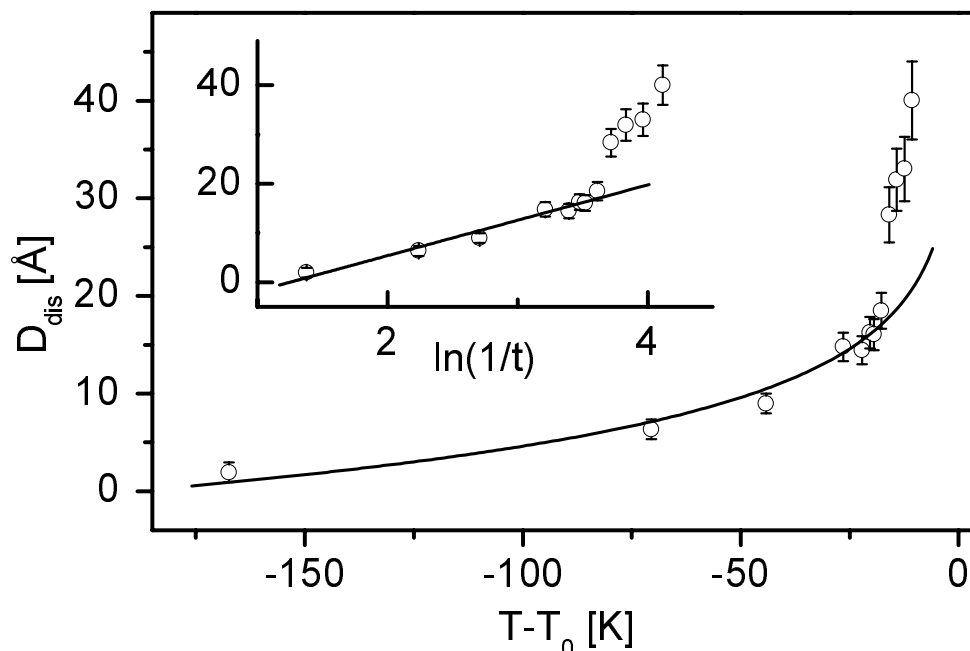


Abbildung 7.18: Dicke der entordneten Schicht D_{dis} an der Grenzfläche zur Nb-Deckschicht nach den in den Abbildungen 7.13 und 7.14 gezeigten Fitfunktionen.

schen dem ungeordneten und dem geordneten Bereich des Legierungsfilms gezeigt.

Im Falle des Films mit Deckschicht wächst diese Größe wesentlich stärker. Die Ergebnisse hierzu sind in Abb. 7.19 dargestellt. Im unteren Temperaturbereich ($T - T_0 \leq -70\text{K}$) prägt sich wiederum die strukturelle Rauigkeit des Films von ca. 8\AA auf die der Ordnungs-Unordnungs-Grenzfläche auf (unterbrochene Linie in Abb. 7.19). Danach beginnt ein Wachstum, das mit einem $(\ln(1/t))^{1/2}$ -Gesetz beschrieben werden kann (durchgezogene Linie in 7.19). Hierbei beträgt die Amplitude im Temperaturbereich $T_0 - 70\text{K} < T < T_0 - 20\text{K}$ $(22, 4 \pm 1, 2)\text{\AA}$. Ein weiteres Anwachsen der Tempe-

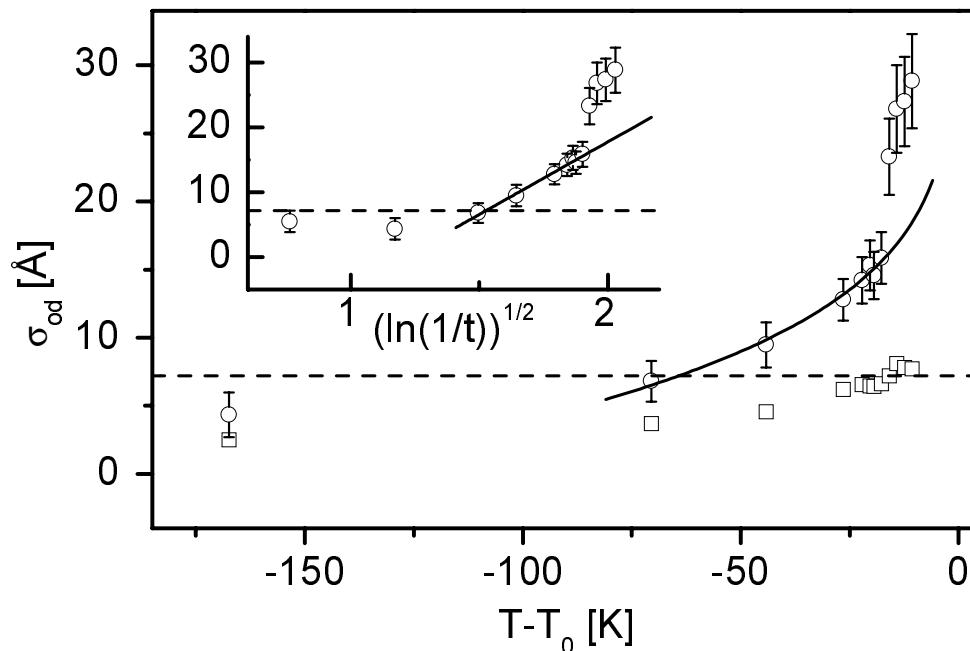


Abbildung 7.19: Dicke der entordneten Schicht an der Grenzfläche zur Nb-Deckschicht nach den in den Abbildungen 7.13 und 7.14 gezeigten Fitfunktionen.

ratur auf weniger als 20K unterhalb der Phasenübergangstemperatur bedingt auch hier eine starke Abweichung von einem solchen Wachstum.

7.2.4 Diskussion

Zunächst ist anzumerken, dass bisher keine zu diesem vergleichbare Experimente durchgeführt worden sind. Bei einem Legierungsfilm mit einer Deckschicht ist die Ordnung an der Oberfläche und in ihrer Nähe für andere experimentelle Methoden gar nicht oder nur äußerst schwer zugänglich.

Das Verhalten des hier untersuchten Films weicht in starkem Maße von dem in Kap. 7.1 diskutierten ab. Diese Abweichung wiederum äußert sich

jedoch nicht bei den untersuchten Größen in gleicher Weise. So folgt das Wachstum der entordneten Schicht bis $T_0 - 20\text{K}$ dem gleichen Gesetz, das für den gesamten Temperaturbereich in Kap. 7.1.4 gefunden werden konnte. Im Gegensatz dazu zeigt die Breite der Grenzfläche ein wesentlich stärkeres Anwachsen, als im anderen Fall. Bei einer Amplitude von $22,4\text{\AA}$ und einer Volumenkorrelationslänge $\xi_{\text{bulk}} \approx 7\text{\AA}$ ergibt dies $\nu_{\parallel} = 3,2$ und damit $\omega = 0,73$ (siehe Tabelle 3.1). Damit beträgt die Grenzflächenspannung Σ in diesem Fall nur etwa ein Viertel des Wertes, der sich für den Film mit freier Oberfläche ergeben hat. Wiederum sind die Zahlenwerte der beiden Wachstumsgesetze für D_{dis} und σ_{od} in diesem Temperaturbereich nicht mit den Vorhersagen der Theorie zur kritischen Benetzung vereinbar.

Bei noch höheren Temperaturen ($T > T_0 - 20\text{K}$) weichen beide Größen von diesem Verhalten ab und beginnen, wesentlich stärker anzusteigen. Fraglich ist, worin diese Abweichung begründet liegt. Da die Filmdicke in diesem Fall nur etwa 20% geringer ist, als die des Films mit freier Oberfläche, ist unwahrscheinlich, dass das beobachtete Verhalten allein hierauf zurückzuführen ist. Vielmehr scheint die stärkere Fluktuation der Grenzflächenposition - und damit die größere Breite der Grenzfläche σ_{od} - hierfür verantwortlich zu sein. D. h. oberhalb von $T_0 - 20\text{K}$ tritt die Grenzfläche mit der Unterseite des Cu_3Au -Films in Kontakt, was das gesamte Ordnungsverhalten des Systems beeinflusst. Es ist allerdings nicht klar, worauf die stärkere Fluktuation beruht. Da außer der nur wenig verschiedenen Systemgröße der einzige Unterschied in der aufgetragenen Nb-Deckschicht besteht, liegt es nahe, deren Einfluss auf das Filmsystem zu untersuchen. Ein vorstellbarer Mechanismus, der so weitreichende Auswirkungen auf das thermodynamische Verhalten zeigen kann ist die Verzerrung der Gitterstruktur.

7.3 Strukturprofile

7.3.1 Algorithmus zur Datenauswertung

Prinzipiell können auch die Stressprofile mit dem selben numerischen Verfahren angepasst werden, das auch bei der Auswertung der Ordnungsparameterprofile genutzt wurde. Dabei muss neben dem funktionalen Verlauf des Strukturprofils auch ein solcher für das Stressprofil angenommen werden. Die Amplitude dieses Profils am Ort der jeweiligen Netzebene gibt dann deren Verschiebung gegenüber einem unrelaxierten Gitter wieder. Es erweist sich jedoch als sehr schwierig, die Messdaten mit einem solchen Modell anzupassen, wenn nicht zu Beginn bereits der etwaige funktionale Zusammenhang, dessen Amplitude und Zerfallslänge bekannt sind. Vielmehr bietet es sich an, eine Methode zu benutzen, die aus der Asymmetrie des Intensitätsprofils direkt auf die Verschiebung der einzelnen Netzebenen zu schließen in der Lage ist.

Hier wurde ein Algorithmus nach Gerchberg und Saxton (GS) [120] benutzt (siehe Abb. 7.20). Hierbei wird ein Strukturprofil, das bereits möglichst gut bekannt sein muss, Fourier-transformiert. Für jede Netzebene wird ein zufällig generierter Phasenfaktor hinzu multipliziert. Man erhält wiederum einen Datensatz aus Amplitude und Phase für den reziproken Raum. Die Amplitude wird durch $\sqrt{I(q)}$ ersetzt, wobei $I(q)$ die gemessene Intensität ist, und das Ergebnis rücktransformiert. In dem so gewonnenen Realraumprofil wird wiederum die Amplitude durch das vorher bestimmte Realraumprofil ersetzt, und der Zyklus beginnt von Neuem. Nach genügend vielen Iterationen konvergiert der Algorithmus gegen einen Satz von Phasen, der mit dem vorgegebenen Strukturprofil den gemessenen Intensitätsverlauf wiedergibt.

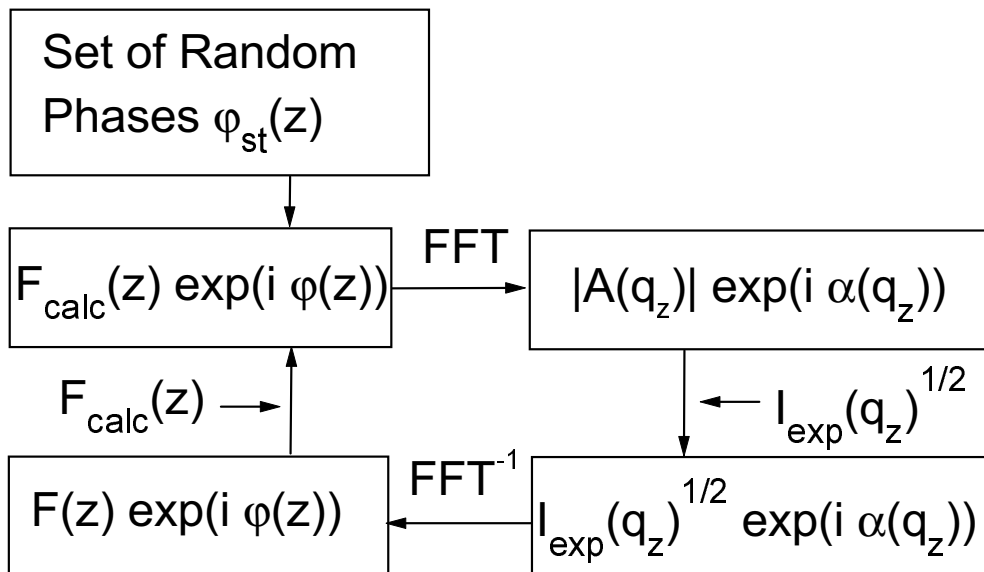


Abbildung 7.20: Diagramm des Iterationsalgorithmus' nach Gerchberg und Saxton [120].

7.3.2 Fitfunktionen

Im vorliegenden Fall wurde das Intensitätsprofil des $(11\bar{1})$ -Bragg-Reflexes, das eine nahezu symmetrische Verteilung aufweist, zur Bestimmung des Strukturprofils herangezogen. Die so erhaltene Amplitude der Streukraft der einzelnen Netzebenen wurde dann für die Iterationen nach dem GS-Algorithmus benutzt. Hierbei unterscheidet sich das Strukturprofil allerdings von dem, das in Kap. 7.2 an die Daten angepasst wurde, da in der für die Strukturuntersuchungen genutzten Fitroutine die instrumentelle Auflösung nicht berücksichtigt werden konnte. Die Ausschmierung der Grenzflächen in dem so erhaltenen Realraumprofil (siehe Abb 7.22 a), das durch zwei Fermi-

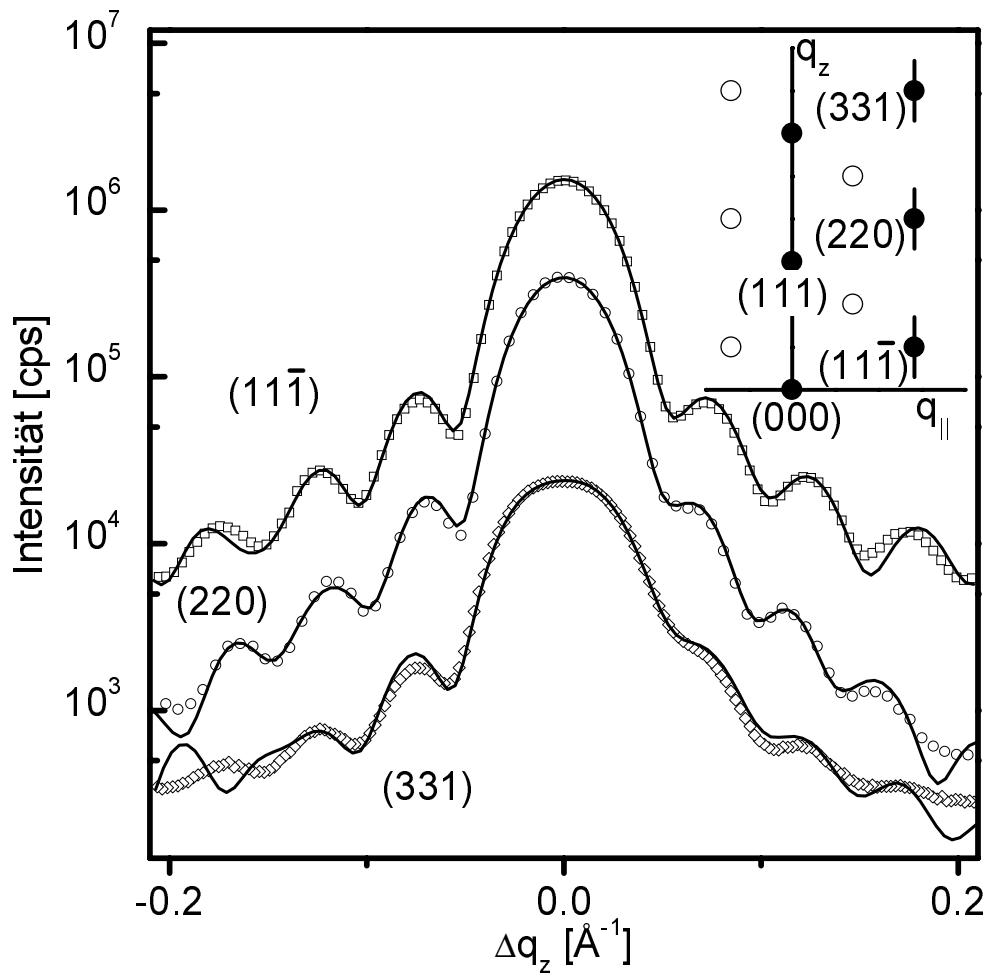


Abbildung 7.21: Daten (Symbole) und Fitfunktionen (Linien) für die drei vermessenen Fundamentalreflexe. Diese sind gegen die Abweichung Δq_z der z -Komponente des Impulsübertrags q_z vom Braggmaximum q_z^{hkl} aufgetragen. Das Inset zeigt die Anordnung der Reflexe im reziproken Raum, die kurzen Linien den Pfad der durchgeführten Scans.)

funktionen

$$F(z) = \left(1 + \exp\left(-\frac{z + D_{fcc}/2}{\sigma_1}\right)\right)^{-1} \left(1 + \exp\left(\frac{z - D_{fcc}/2}{\sigma_2}\right)\right)^{-1} \quad (7.1)$$

modelliert wurde, weist somit höhere Werte für die Rauigkeiten der Grenzflächen von jeweils 14\AA auf. Die Filmdicke stimmt mit 140\AA mit den Ergebnissen aus den Messungen der Reflektivität überein. Abb. 7.21 zeigt die so gewonnenen Fitfunktionen zusammen mit den gemessenen Daten. Die starke Asymmetrie der Intensitätsverläufe des (220)- und vor allem des (331)-Stabes werden sehr gut wiedergegeben.

7.3.3 Phasen- und Strukturprofile

Die Ergebnisse der Anpassungen nach dem in Kap. 7.3.1 geschilderten Algorithmus sind in Abb. 7.22 dargestellt. Für die Phasenfaktoren $\varphi(z)$ ergeben sich Werte, die zu den Grenzflächen des Films hin ansteigen. Abb. 7.22 (b) zeigt diese im Vergleich für das Profil des (220)- und des (331)-Reflexes. Aus diesen lässt sich wiederum nach (4.20) die Gitterverzerrung Δz bestimmen. Für beide Profile ergibt sich ein nahezu identischer Verlauf.

Die aus den Ergebnissen zum (220)- und (331)-Reflex gemittelten Daten für die Verschiebung der Netzebenen sind in Abb. 7.22 (c) aufgetragen. An beiden Grenzflächen des Cu_3Au -Films steigt die Abweichung etwa im gleichen Maße an. Bemerkenswert ist, dass sie auf beiden Seiten das gleiche Vorzeichen aufweist. Eine Verschiebung in positive z -Richtung bedeutet jedoch auf der einen Seite eine Kontraktion des Netzebenenabstands, auf der anderen Seite eine Expansion.

7.3.4 Diskussion

Wenngleich das angenommene Strukturprofil (Abb. 7.22 a) auf Grund seiner Symmetrie bzgl. $z = 0$ keine Schlüsse zulässt, welche der beiden Grenzfläche die Expansion und welche die Kontraktion aufweist, so ist doch augenscheinlich, dass in dieser Differenz das unterschiedliche Ordnungsverhalten der beiden Seiten des Legierungsfilms begründet sein muss.

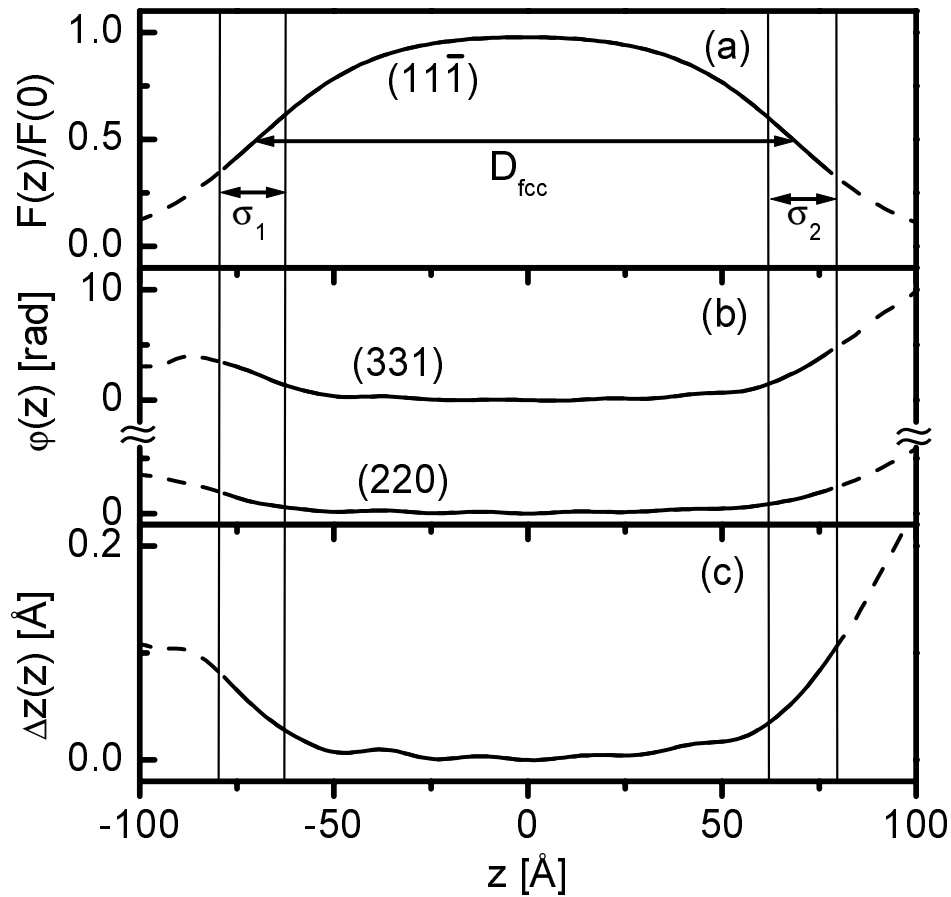


Abbildung 7.22: Ergebnisse für die Strukturamplitude $F(z)$ (a), den Phasenfaktor $\varphi(z)$ (b) und das hieraus abgeleitete Verzerrungsfeld $\Delta z(z)$ (c)

Im ersten geschilderten Fall des Legierungsfilms mit einer freien Oberfläche (Kap. 7.1) wirkt sich die Anwesenheit der Nb-Pufferschicht offenbar stabilisierend auf den geordneten Zustand aus. Die beiden Oberflächen zeigen ein unterschiedliches Verhalten bei dem sich an der freien Oberfläche eine entordnete Schicht bildet.

Bei dem Legierungsfilm, der mit einer Nb-Deckschicht versehen ist (Kap.

7.2) haben Puffer- und Deckschicht wiederum verschieden Auswirkungen auf das Ordnungsverhalten. Nach wie vor bildet sich die entordnete Schicht auf der Oberseite des Films. Die Ordnung wird also durch die Nb-Schicht an dieser Seite nicht stabilisiert. Sie beeinflusst lediglich das Temperaturverhalten der Breite der Grenzfläche zwischen der geordneten und der ungeordneten Phase, die wesentlich stärker wächst als bei dem Film mit freier Oberfläche. Dies führt dazu, dass 20K unterhalb der Phasenübergangstemperatur, wo sich die Verschmierung der einen Seite des Profils bereits über nahezu die gesamte Filmdicke erstreckt, das Wachstum der entordneten Schicht erheblich gestört wird.

Die Experimente veranschaulichen, wie schwierig es ist, in einem realen System symmetrische Randbedingungen zu erzeugen. Die gleiche chemische Zusammensetzung der angrenzenden Schicht reicht dazu offenbar nicht aus. Vielmehr spielen Details der epitaktischen Beziehungen zwischen Substrat und Film einerseits und zwischen Film und Deckschicht andererseits eine wesentliche Rolle.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden dünne CuAu-Legierungsfilme hergestellt und deren Struktur und Ordnungsverhalten detailliert untersucht. Bei $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Filmen, die auf $\text{Al}_2\text{O}_3(11\text{-}20)$ -Substrate mit $\text{Nb}(110)$ -Pufferschichten aufgebracht wurden, erlaubte die hohe Probenqualität bezüglich Kristallstruktur und Planparallelität der Grenzflächen eine Ausnutzung der Dünnschichtgeometrie für Streuexperimente. Hierbei zeigten sich Interferenzmuster sowohl bei fundamentalen Braggreflexen als auch bei Überstruktureffekten, aus denen sich das zu Grunde liegende Realraumprofil rekonstruieren ließ. Damit war es erstmals möglich, Details des Ordnungsparameterprofils an einer $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Oberfläche aufzulösen.

Für ein Filmsystem mit freier Oberfläche konnte ein logarithmisches Anwachsen einer entordneten Schicht an der Vakuumgrenzfläche nachgewiesen werden. Die Amplitude dieses Wachstums entspricht mit $(6,93 \pm 0,4) \text{ \AA}$ der Volumenkorrelationslänge ξ_{bulk} und erfüllt damit die Vorhersagen aus der Mean Field-Theorie. Im Gegensatz hierzu weichen der Exponent für den Zerfall des Ordnungsparameters an der Oberfläche $\beta_1 = 0,80 \pm 0,20$ und die Wachstumsamplitude für das Verhalten der Breite der Grenzfläche zwischen den beiden beteiligten Phasen σ_{od} mit $(8,6 \pm 1,4) \text{ \AA}$ von diesen Vorhersagen ab. In

der Nähe der Phasenübergangstemperatur T_0 beginnt die Grenzflächenbreite darüberhinaus, überproportional zu wachsen. Der Grund hierfür ist die gleichzeitige Abnahme des mittleren Ordnungsparameters im noch geordneten Teil des Films und damit eine Abnahme der Grenzflächenenergie.

Experimente an einem Filmsystem, bei dem auf die freie Oberfläche wiederum eine Nb-Deckschicht aufgebracht worden war, haben gezeigt, dass hier nicht - wie ursprünglich geplant - symmetrische Randbedingungen für den Legierungsfilm vorliegen. Wiederum entsteht die entordnete Schicht an der substratabgewandten Seite. Bei tieferen Temperaturen zeigt deren Dicke das selbe Verhalten wie im Falle des Films mit freier Oberfläche. Andererseits wächst die Ausdehnung der Grenzfläche hier wesentlich stärker. 20K unterhalb der Phasenübergangstemperatur beeinflusst dieses starke Wachstum das Ordnungsverhalten des gesamten Films und auch die Dicke der entordneten Schicht beginnt, wesentlich stärker zu wachsen.

Auch die Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten an den beiden Cu_3Au -Nb-Grenzflächen wurde beleuchtet. Wiederum konnte aus den Interferenzmustern von Fundamentalreflexen mit steigendem Impulsübertrag in q_z -Richtung ein tiefenaufgelöstes Profil der Gitterverzerrungen des Legierungsfilms in z -Richtung (parallel zur Oberflächennormalen) abgeleitet werden. Dieses zeigt entgegengesetzte Abweichungen des Netzebenenabstands vom Cu_3Au -Volumenwert an beiden Grenzflächen.

Die hier gemachten Beobachtungen liefern damit einen wichtigen Beitrag zur weiteren Untersuchung kritischer Benetzungsphasenübergänge. Insbesondere bedarf es einer Klärung, in welcher Weise Gitterverzerrungen das Ordnungsverhalten an Oberflächen beeinflussen können. Die oben genannten Ergebnisse geben einen ersten Eindruck, wie vielfältig und auf subtile Weise unterschiedlich solche Auswirkungen sein können.

Die Nutzung der Synchrotronstrahlung in Verbindung mit der besonderen Geometrie der Probe hat gezeigt, dass hiermit eine leistungsfähige Methode

zur Untersuchung tiefenaufgelöster Struktur- und Ordnungsprofile zu Verfügung steht. Diese lässt sich auch auf weiter in ihrer Geometrie reduzierte Proben anwenden, wie z. B. auf periodisch strukturierte Filmsysteme [121].

Für künftige Experimente auf diesem Gebiet wäre es wünschenswert, wenn das Ordnungsverhalten in größerem Ausmaß auf seine Abhängigkeit von der Ausdehnung des Systems und der kristallographischen Orientierung der Oberfläche untersucht werden kann. Dies setzt einerseits ein System voraus, das über einen weiten Dickenbereich mit planparallelen Grenzflächen erzeugbar ist. Andererseits werden auch die Ansprüche an die genutzte Strahlungsquelle höher, da bei dünneren Systemen eine höhere Intensität, bei dickeren Systemen eine höhere Auflösung nötig ist.

Es ist auch denkbar, dass zur genaueren Bestimmung der Position des Ordnungsparameterprofils innerhalb des Films die Interferenz mit dem Streusignal des Unterliegenden Substrats genutzt werden kann. Dies setzt allerdings ein System voraus, bei dem ein Überstruktureflex, dessen zugehörige Ordnungsparameterkomponente untersucht werden soll, entlang der Position (in \mathbf{q}_{\parallel} im reziproken Raum) eines Braggstabes des Substrats liegt.

Ein gleichzeitige Untersuchung der Verteilung und des Verhaltens der diffusen Streuung könnte weitere Aufschlüsse über das Verhalten der Grenzfläche zwischen der geordneten und der ungeordneten Phase geben. Auch in diesem Fall wäre eine Quelle mit höherer Intensität und Auflösung wünschenswert, um das Braggsignal und die diffusen Streubeiträge sauber trennen zu können.

Anhang A

Auflösung

Sollen experimentell ermittelte Intensitäten von Streusignalen verglichen werden, etwa um Intensitätsprofile entlang einer Richtung des reziproken Raums oder Intensitätsverhältnisse zweier Braggreflexe auswerten zu können, müssen gewisse instrumentelle Parameter einbezogen werden. Dazu gehören die Anzahl der streuenden Atome, die Größe des Auflösungselements und die Polarisation der einfallenden Strahlung. Meist ist es nicht notwendig, diese Größen absolut zu kennen. Es reicht aus, deren Veränderung zwischen verschiedenen Punkten des reziproken Raums zu bedenken. In den vorliegenden Experimenten wurden entweder Braggsignale entlang der q_z -Richtung vermessen oder Intensitäten zweier Braggreflexe bei gleichem Impulsübertrag in z -Richtung und verschiedenem Impulsübertrag in Richtung \mathbf{q}_{\parallel} verglichen. Daher bietet es sich an, die entsprechenden Beiträge ebenfalls nach diesen beiden Richtungen aufzuteilen.

Polarisation

Der Polarisationsfaktor P hängt in der in Kap. 6.1 beschriebenen Streugeometrie lediglich vom Impulsübertrag senkrecht zur Oberfläche q_z ab, da die Oberflächennormale der Probe (z -Richtung) parallel zur Polarisationsachse

der Synchrotronstrahlung liegt. Bei der Anpassung eines Realraummodells an eine gemessene Intensitätsverteilung $I_{\text{exp}}(\mathbf{q})$ müssen daher die errechneten Streuintensitäten $I_{\text{calc}}(\mathbf{q})$ mit dem Polarisationsfaktor

$$I_{\text{fit}}(\mathbf{q}) \propto P(q_z) I_{\text{calc}}(\mathbf{q}) \quad (\text{A.1})$$

versehen werden. Dieser ergibt sich in Abb. 4.1 bzw. Abb. 6.3 für den Fall gleicher Ein- und Ausfallswinkel α_i bzw. α_f zu

$$P = \cos^2(\alpha_i + \alpha_f). \quad (\text{A.2})$$

Anzahl der Streuzentren

Werden bei einem bestimmten Impulsübertrag \mathbf{q} Ereignisse gemessen, so haben die zugehörigen Streuprozesse in dem Teil der Probe stattgefunden, der sowohl vom einfallenden Röntgenstrahl ausgeleuchtet wird als auch vom durch die detektorseitige Kollimationsstrecke festgelegten Gesichtsfeld abgedeckt wird (siehe Abb. A.1 oben). Ändert sich das Volumen dieses Teils bei verschiedenen Einstellungen der Streuwinkel, so ändert sich auch die Anzahl der Streuzentren und damit die Intensität. Die gilt i. A. für beide Richtungen, parallel und senkrecht zur Oberfläche.

Bei den in Experimenten, die in Kap. 6 beschrieben sind, waren die Ein- und Ausfallswinkel so gering, dass der einfallende Strahl einen Streifen über die gesamte Länge der Probe ausleuchtete und sich gleichzeitig auch das Gesichtsfeld über die gesamte Probenlänge erstreckte. D. h. bei Änderungen des Impulsübertrags in z -Richtung ändert sich die Anzahl der beleuchteten bzw. für den Detektor sichtbaren Streuer nicht. Geht man weiter davon aus, dass die Absorption des Röntgenstrahls innerhalb des dünnen Films vernachlässigbar ist, was auf Grund einer typ. Absorptionslänge der Größenordnung μm von Röntgenstrahlung in Materie gerechtfertigt ist, so ist die Intensität des einfallenden Strahls für die Streuzentren ebenfalls unabhängig vom Einfallswinkel α_i .

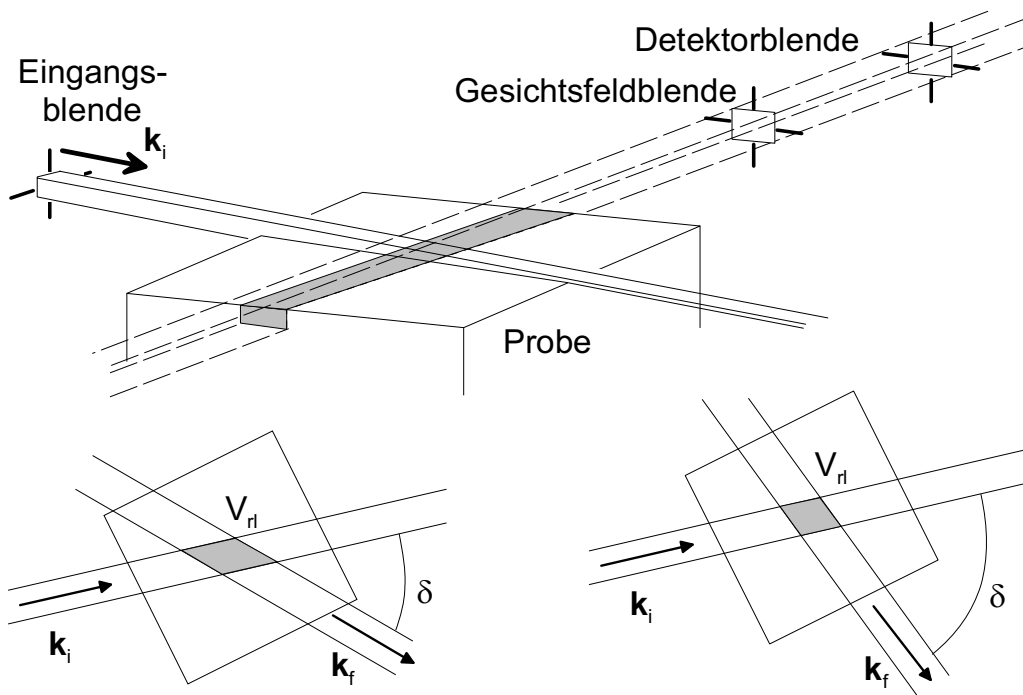


Abbildung A.1: Probenausleuchtung

Allerdings ändert sich das Streuvolumen abhängig vom Impulsübertrag parallel zur Oberfläche \mathbf{q}_{\parallel} , wie es in den beiden unteren Skizzen in Abb. A.1 gezeigt ist. Wird der Winkel δ geringer, so wächst das Streuvolumen V_{rl} gemäß

$$V_{rl} \propto \frac{1}{\sin \delta}. \quad (\text{A.3})$$

Für kleine Winkel δ wird dieses Wachstum durch die Probenabmessung begrenzt.

Bei der Berücksichtigung in der errechneten Intensitätsverteilung stellt dieser Faktor die größte Unsicherheit dar. Die Probe besteht meist aus kleineren Kristalliten. Ob deren Streubeiträge interferieren ($I_{\text{fit}} \propto V_{rl}^2$) oder sich nur ihre Streuintensitäten addieren ($I_{\text{fit}} \propto V_{rl}$) hängt davon ab, ob sie sich innerhalb des Kohärenzvolumens des Röntgenstrahls befinden. Um diesen

Faktor berücksichtigen zu können, müssen zu einem absoluten Vergleich von Streuintensitäten, z. B. zur Berechnung des absoluten Ordnungsparameters Ψ , Braggreflexe mehrerer Ordnungen vermessen werden.

Auflösungselement

In einem Streuexperiment ist der Impulsübertrag \mathbf{q} nur in gewissen Grenzen scharf definiert. Auf Grund der Divergenz des einfallenden Strahls ($\Delta\omega$ in Abb. A.2) und der endlichen detektorseitigen Winkelauflösung ($\Delta 2\vartheta$ in Abb. A.2) überstreicht dieser ein endliches Volumen V_{rz} des reziproken Raums. Damit hängt auch hier die gemessene Intensität von diesem Volumen ab, sofern die Ausmaße des Auflösungselements klein gegenüber der Breite der Intensitätsverteilung ist.

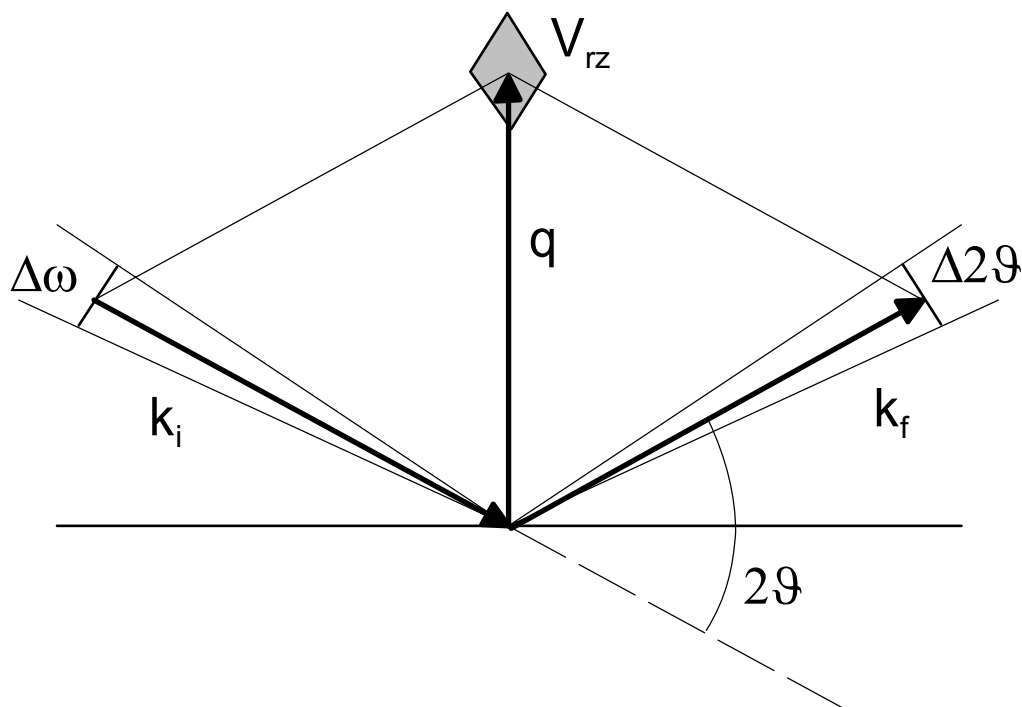


Abbildung A.2: Auflösungselement

Bei fester Auflösung und festem Impulsübertrag parallel (\mathbf{q}_{\parallel}) oder senkrecht (q_z) zur Oberfläche variiert V_{rz} gemäß

$$V_{\text{rz}} \propto \sin(\alpha_i + \alpha_f) \quad \text{bzw.} \quad V_{\text{rz}} \propto \sin(\delta) \quad (\text{A.4})$$

mit δ aus Abb. A.1.

Besitzt der untersuchte Kristall eine Mosaikverteilung, so ist zu beachten, dass mit wachsendem Impulsübertrag weniger Kristallite zum Streusignal beitragen, da die zugehörige Intensitätsverteilung auf ein größeres Volumenelement des reziproken Raums verteilt ist. Erhöht sich z. B. der Impulsübertrag parallel zur Oberfläche \mathbf{q}_{\parallel} zwischen zwei Braggreflexen, so nimmt deren Intensität mit

$$I_{\text{fit}} \propto \mathbf{q}_{\parallel}^{-2} \propto \sin^{-2}(2\vartheta/2) \quad (\text{A.5})$$

ab.

Literaturverzeichnis

- [1] T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, and L. Kacprzak eds., *Binary Alloy Phase Diagrams* volume 1, 2, W. W. Scott, Jr., ASM International 2nd edition (1990).
- [2] E. Bain, *Chem. and Met. Eng.* **28**, 65 (1923).
- [3] C. H. Johansson and J .O. Linde, *Röntgenographische Bestimmung der Atomanordnung in den Mischkristallreihen Au-Cu und Pd-Cu*, *Ann. d. Phys.* **78**, 439 (1925).
- [4] C. H. Johansson and J .O. Linde, *Röntgenographische und elektrische Untersuchungen des CuAu-Systems*, *Ann. d. Phys.* **5**, 1 (1936).
- [5] W. L. Bragg and E. J. Williams, *Proc. Roy. Soc. A* **145**, 699 (1934).
- [6] B. E. Warren, *X-ray Diffraction*, Dover Books on Physics and Chemistry, Dover Publications (1969).
- [7] D. T. Keating and B. E. Warren, *Long-Range Order in Beta-Brass and Cu₃Au*, *J. Appl. Phys.* **22**, 286 (1951).
- [8] Z. W. Wilchinsky, *X-Ray Measurement of Order in the Alloy Cu₃Au*, *J. Appl. Phys.* **15**, 806 (1944).
- [9] J. M. Cowley, *X-Ray Measurement of Order in Single Crystals of Cu₃Au*, *J. Appl. Phys.* **21**, 24 (1950).

- [10] Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor, and P. D. Desai eds., *Thermophysical Properties of Matter* volume 12, IFI/Plenum (1975).
- [11] D. R. Chipman, *X-Ray Study of the Local Atomic Arrangement in Partially Ordered Cu_3Au* , J. Appl. Phys. **27**, 739 (1956).
- [12] S. C. Moss, *X-Ray Measurement of Short-Range Order in Cu_3Au* , J. Appl. Phys. **35**, 3547 (1964).
- [13] P. Bardhan and J. B. Cohen, *A structural study of the alloy Cu_3Au above its critical temperature*, Acta Cryst. A **32**, 597 (1976).
- [14] B. D. Butler and J. B. Cohen, *The structure of Cu_3Au above the critical temperature*, J. Appl. Phys. **65**, 2214 (1989).
- [15] H. Reichert and H. Dosch, *Surface Segregation in $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$* , Surf. Sci. **345**, 27 (1996).
- [16] S. Engemann, *Oberflächenstrukturen an Cu_3Pd -Oberflächen*, Diplomarbeit Universität Stuttgart (2000).
- [17] H. Reichert, P. J. Eng, H. Dosch, and I. K. Robinson, *Surface-induced giant anisotropy in the order parameter relaxation at $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$* , Phys. Rev. Lett. **78**, 3475 (1997).
- [18] L. D. Fosdick, *Calculation of Order Parameters in a Binary Alloy by the Monte Carlo Method*, Phys. Rev. **116**, 565 (1959).
- [19] R. Feder, M. Mooney, and A. S. Nowick, *Ordering Kinetics in Long-Range Ordered Cu_3Au* , Acta Met. **6**, 266 (1958).
- [20] V. S. Sundaram, R. S. Alben, and W. D. Robertson, *The Order-Disorder Transformation at a (100) Surface of Cu_3Au* , Surf. Sci. **46**, 653 (1974).

- [21] V. S. Sundaram, B. Farrell, R. S. Alben, and W. D. Robertson, *Order-Disorder Transformation at the (100) Surface of Cu_3Au* , Phys. Rev. Lett. **31**, 1136 (1973).
- [22] E. G. McRae and R. A. Malic, *Observations of the $Cu_3Au(001)$ phase-transition using a novel low-energy electron-diffraction system*, Surf. Sci. **148**, 551 (1984).
- [23] S. F. Alvarado, M. Campagna, A. Fattah, and W. Uelhoff, *Critical Wetting and Surface-Induced Continuous Phase Transition on $Cu_3Au(001)$* , Z. Phys. B **66**, 103 (1987).
- [24] H. Dosch, L. Mailander, H. Reichert, J. Peisl, and R. L. Johnson, *Long-range order near the $Cu_3Au(001)$ surface by evanescent x-ray scattering*, Phys. Rev. B **43**, 13172 (1991).
- [25] H. Dosch, L. Mailander, A. Lied, J. Peisl, F. Grey, R. L. Johnson, and S. Krummacher, *Experimental evidence for an interface delocalization transition in Cu_3Au* , Phys. Rev. Lett. **60**, 2382 (1988).
- [26] C. Mannori, G. Boato, M. Canepa, P. Cantini, L. Mattera, and S. Terreni, *Surface vs. bulk order/disorder transition in a binary alloy. A He diffraction study of the $Cu_3Au(001)$ surface*, Europhys. Lett. **45**, 686 (1999).
- [27] W. Schweika, D. P. Landau, and K. Binder, *Surface-induced ordering and disordering in face-centered-cubic alloys: A Monte Carlo study*, Phys. Rev. B **53**, 8937 (1996).
- [28] H. Reichert, private Mitteilung.
- [29] T. M. Buck, G. H. Wheatley, and L. Marchutt, *Order-Disorder and Segregation Behavior at the $Cu_3Au(001)$ Surface*, Phys. Rev. Lett. **51**, 43 (1983).

- [30] K. D. Jamison, D. M. Lind, F. B. Dunning, and G. K. Walters, *Polarized LEED investigation of the order/disorder transition at a $Cu_3Au(100)$ surface*, Surf. Sci. **159**, L451 (1985).
- [31] H. Reichert, P. J. Eng, H. Dosch, and I. K. Robinson, *Thermodynamics of surface segregation profiles at $Cu_3Au(001)$ resolved by x-ray scattering*, Phys. Rev. Lett. **74**, 2006 (1995).
- [32] K. R. Mecke and S. Dietrich, *Segregation profiles in Cu_3Au above the order-disorder transition*, Phys. Rev. B **52**, 2107 (1995).
- [33] K. F. Ludwig Jr., G. B. Stephenson, J. L. Jordan-Sweet, J. Mainville, Y. S. Yang, and M. Sutton, *Nucleated and continuous ordering in Cu_3Au* , Phys. Rev. Lett. **61**, 1859 (1988).
- [34] M. Asta, G. Ceder, and D. de Fontaine, *Comment on "Nucleated and continuous ordering in Cu_3Au "*, Phys. Rev. Lett. **66**, 1798 (1991).
- [35] M. Hou and M. El Azzaoui, *A Monte Carlo study of the thermal properties of Cu_3Au low index surfaces*, Surf. Sci. **380**, 210 (1997).
- [36] G. J. Ackland and V. Vitek, *Many-body potentials and atomic-scale relaxations in noble-metal alloys*, Phys. Rev. B **41**, 10324 (1989).
- [37] M. Hayoun, V. Pontikis, and C. Winter, *Computer simulation study of surface segregation on Cu_3Au* , Surf. Sci. **398**, 125 (1998).
- [38] A. Maidou and H. M. Polatoglou, *Monte Carlo study of the $[001]$ surface of Cu_3Au for $T \neq 0$ K*, Phys. Rev. B **60**, 9145 (1999).
- [39] E. G. McRae, T. M. Buck, R. A. Malic, and W. E. Wallace, *Ordering and layer composition at the $Cu_3Au(110)$ surface*, Surf. Sci. **238**, L481 (1990).

- [40] Y. Huang and J. M. Cowley, *A study of the $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ surface structure by RHEED*, Surf. Sci. **285**, 42 (1993).
- [41] H. Over, G. Gilarowski, and H. Niehus, *The composition and structure of $\text{Cu}_3\text{Au}(100)-(4\times 1)$: a low-energy electron diffraction analysis*, Surf. Sci. **381**, L619 (1997).
- [42] H. Niehus, T. Baumann, M. Voetz, and k. Morgenstern, *Clean and oxygen-covered $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$: A surface structure investigation with STM and NICISS*, Surf. Rev. Lett. **3**, 1899 (1996).
- [43] X.-M. Zhu, R. Feidenhans'l, H. Zabel, J. Als-Nielsen, R. Du, C. P. Flynn, and F. Grey, *Grazing-incidence x-ray scattering on the $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ phase transition*, Phys. Rev. B **37**, 7157 (1988).
- [44] X.-M. Zhu, H. Zabel, I. K. Robinson, E. Vlieg, J. A. Dura, and C. P. Flynn, *Surface-Induced Heterophase Fluctuation*, Phys. Rev. Lett. **65**, 2692 (1990).
- [45] S. W. Bonham and C. P. Flynn, *Resonant RHEED study of $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ surface order*, Surf. Sci. **366**, L760 (1996).
- [46] B. Chakraborty and Z. Xi, *Atomistic Landau theory of ordering and modulated phases in Cu-Au alloys*, Phys. Rev. Lett. **68**, 2039 (1992).
- [47] R. Lipowsky and W. Speth, *Semi-infinite systems with first-order bulk transitions*, Phys. Rev. B **28**, 3983 (1983).
- [48] R. Lipowsky, *Critical Surface Phenomena at First-Order Bulk Transitions*, Phys. Rev. Lett. **49**, 1575 (1982).
- [49] R. Lipowsky, *Long-Range Correlations at Depinning Transitions. I*, Z. Phys. B **55**, 335 (1984).

- [50] R. Lipowsky, *Long-Range Correlations at Depinning Transitions II. Long-Range Surface Fields*, Z. Phys. B **55**, 345 (1984).
- [51] R. Lipowsky, *Surface Critical Phenomena at First-Order Phase Transitions*, Ferroelectrics **73**, 69 (1987).
- [52] J. W. Cahn, *Critical point wetting*, J. Chem. Phys. **66**, 3667 (1977).
- [53] R. Lipowsky and D. M. Kroll, *Critical Wetting in Systems with Long-Range Forces*, Phys. Rev. Lett. **52**, 2303 (1984).
- [54] S. Dietrich and M. Schick, *Critical wetting of surfaces in systems with long-range forces*, Phys. Rev. B **31**, 4718 (1985).
- [55] D. M. Kroll and R. Lipowsky, *Interface delocalization transitions in semi-infinite systems*, Phys. Rev. B **28**, 6435 (1983).
- [56] R. Lipowsky, *Surface Induced Disorder at First-Order Bulk Transitions*, Z. Phys. B **51**, 165 (1983).
- [57] K. Ragil, J. Meunier, D. Broseta, J. O. Indekeu, and D. Bonn, *Experimental Observation of Critical Wetting*, Phys. Rev. Lett. **77**, 1532 (1996).
- [58] D. Ross, D. Bonn, and J. Meunier, *Observation of short-range critical wetting*, Nature **400**, 737 (1999).
- [59] S. Dietrich, *Wetting Phenomena*, Phase Transitions and Critical Phenomena vol. 12, ed. C. Domb and J. L. Lebowitz , 1 (1988).
- [60] A. O. Parry, *Three-dimensional wetting revisited*, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 10761 (1996).
- [61] E. Brezin, B. I. Halperin, and S. Leibler, *Critical wetting: the domain of validity of mean field theory*, J. Physique **44**, 775 (1983).

- [62] R. Lipowsky, D. M. Kroll, and R. K. P. Zia, *Effective field theory for interface delocalization transitions*, Phys. Rev. B **27**, 4499 (1983).
- [63] D. S. Fisher and D. A. Huse, *Wetting transitions: A functional renormalization-group approach*, Phys. Rev. B **32**, 247 (1985).
- [64] R. Lipowsky and M. E. Fisher, *Unusual bifurcation of renormalization-group fixed points for interfacial transitions*, Phys. Rev. Lett. **57**, 2411 (1986).
- [65] D. B. Abraham, *Solvable Model with a Roughening Transition for a Planar Ising Ferromagnet*, Phys. Rev. Lett. **44**, 1165 (1980).
- [66] R. Lipowsky, *Surface-induced order and disorder: Critical phenomena at first-order phase transitions*, J. Appl. Phys. **55**, 2485 (1984).
- [67] E. Brezin, B. I. Halperin, and S. Leibler, *Critical Wetting in Three Dimensions*, Phys. Rev. Lett. **50**, 1387 (1983).
- [68] R. Lipowsky and M. E. Fisher, *Scaling regimes and functional renormalization for wetting transitions*, Phys. Rev. B. **36**, 2126 (1987).
- [69] A. J. Jin and M. E. Fisher, *Effective interface Hamiltonians for short-range critical wetting*, Phys. Rev. B **47**, 7365 (1993).
- [70] M. E. Fisher and A. J. Jin, *Effective potentials, constraints, and critical wetting theory*, Phys. Rev. B **44**, 1430 (1991).
- [71] M. E. Fisher and A. J. Jin, *Is short-range "critical" wetting a first-order transition?*, Phys. Rev. Lett. **69**, 792 (1992).
- [72] A. J. Jin and M. E. Fisher, *Stiffness instability in short-range critical wetting*, Phys. Rev. B **48**, 2642 (1993).

- [73] K. Binder and D. P. Landau, *Wetting and layering in the nearest-neighbor simple-cubic Ising lattice: A Monte Carlo investigation*, Phys. Rev. B **37**, 1745 (1988).
- [74] K. Binder, D. P. Landau, and D. M. Kroll, *Critical wetting with short-range forces: Is mean-field theory valid?*, Phys. Rev. Lett. **56**, 2272 (1986).
- [75] K. Binder, D. P. Landau, and S. Wansleben, *Wetting transitions near the bulk critical point: Monte Carlo simulations for the Ising model*, Phys. Rev. B **40**, 6971 (1989).
- [76] G. Gompper, D. M. Kroll, and R. Lipowsky, *Nonclassical wetting behavior in the solid-on-solid limit of the three-dimensional Ising model*, Phys. Rev. B **42**, 961 (1990).
- [77] G. Gompper and D. M. Kroll, *Monte Carlo study of nonuniversal wetting behavior in (2+1) dimensions*, Phys. Rev. B **37**, 3827 (1988).
- [78] A. O. Parry and R. Evans and K. Binder, *Critical amplitude ratios for critical wetting in three dimensions: Observation of nonclassical behavior in the Ising model*, Phys. Rev. B **43**, 11535 (1991).
- [79] F. F. Haas, F. Schmid, and K. Binder, *Surface-induced disorder in body-centered-cubic alloys*, Phys. Rev. B **61**, 15077 (2000).
- [80] K. Binder, D. P. Landau, and A. M. Ferrenberg, *Character of the Phase Transition in Thin Ising Films with Competing Walls*, Phys. Rev. Lett. **74**, 298 (1995).
- [81] K. Binder, D. P. Landau, and A. M. Ferrenberg, *Thin Ising films with competing walls: A Monte Carlo study*, Phys. Rev. E **51**, 2823 (1995).

- [82] H. Dosch, *Evanescent x-rays probing surface-dominated phase transitions*, Int. J. Mod. Phys. **6**, 2773 (1992).
- [83] R. Lipowsky and G. Gompper, *Interface delocalization transitions in finite systems*, Phys. Rev. B **29**, 5213 (1984).
- [84] D. Sornette, *First-order transition in systems of finite thickness*, Phys. Rev. B **31**, 4572 (1985).
- [85] J. M. Sanchez, F. Mejía-Lira, and J. L. Morán-López, *Finite size effects on first order phase transitions: fcc binary alloys*, Phys. Rev. Lett. **57**, 360 (1986).
- [86] G. Abadias, I. Schuster, A. Marty, and B. Gilles, *Epitaxial-strain-stabilized ordering in $Au_{1-x}Ni_x$ alloy thin films grown by MBE*, Phys. Rev. B **61**, 6495 (2000).
- [87] Q. Gan, R. A. Rao, C. B. Eom, J. L. Garrett, and M. Lee, *Direct measurement of strain effects on magnetic and electrical properties of epitaxial $SrRuO_3$ thin films*, Appl. Phys. Lett. **72**, 978 (1998).
- [88] M. Huth and C. P. Flynn, *Magnetism and microstructure in epitaxial $TbFe_2$ (111) thin films*, Phys. Rev. B **58**, 11526 (1998).
- [89] D. M. Wood and A. Zunger, *Epitaxial Effects on Coherent Phase Diagrams of Alloys*, Phys. Rev. Lett. **61**, 1501 (1988).
- [90] J. Tersoff, *Stress-Driven Alloy Decomposition during Step-Flow Growth*, Phys. Rev. Lett. **77**, 2017 (1996).
- [91] T. Wiebach, M. Schmidbauer, M. Hanke, H. Raidt, R. Köhler, and H. Wawra, *Strain and composition in $SiGe$ nanoscale islands studied by x-ray scattering*, Phys. Rev. B **61**, 5571 (2000).

- [92] K. Rejmer and M. Napiórkowski, *The capillary-wave Hamiltonian for an interface in the presence of a weakly corrugated substrate*, Z. Phys. B **102**, 101 (1997).
- [93] A. O. Parry, P. S. Swain, and J. A. Fox, *Fluid adsorption at a non-planar wall: roughness-induced first-order wetting*, J. Phys.: Cond. Mat. **8**, L659 (1996).
- [94] P. S. Swain and A. O. Parry, *Corrugation-induced first-order wetting: An effective Hamiltonian study*, Eur. Phys. J. B **4**, 459 (1998).
- [95] S. R. Andrews and R. A. Cowley, *Scattering of X-rays from Crystal Surfaces*, J. Phys. C **18**, 6427 (1985).
- [96] I. K. Robinson and D. J. Tweet, *Surface x-ray diffraction*, Rep. Prog. Phys. **55**, 599 (1992).
- [97] H. Reichert, *Röntgenstreuexperimente zur Oberflächensegregation an $Cu_3Au(001)$* , Dissertation Universität München (1995).
- [98] I. K. Robinson, *Crystal truncation rods and surface roughness*, Phys. Rev. B **33**, 3830 (1986).
- [99] B. Nickel, W. Donner, H. Dosch, C. Dethleffs, and G. Grübel, *Critical Adsorption and Dimensional Crossover in Epitaxial FeCo Films*, Phys. Rev. Lett. **85**, 134 (2000).
- [100] S. Pflanz, *Ein- und zweidimensionale Fehlordnung an Oberflächen: Analyse von $O/Cu(110)$, $Mn/Ni(100)$, $H/W(100)$, $Ag(110)$ und $Pt(110)-(1\times 2)/(1\times 3)/Co(1\times 1)$ aus Reflexprofilen*, Dissertation Universität München (1994).
- [101] J. Als-Nielsen, *Synchrotron X-Ray Studies of Liquid-Vapor Interfaces*, Physica A **140**, 376 (1986).

- [102] A. Braslau, M. Deutsch, P. S. Pershan, A. H. Weiss, J. Als-Nielsen, and J. Bohr, *Surface roughness of water measured by x-ray reflectivity*, Phys. Rev. Lett. **54**, 114 (1985).
- [103] A. Braslau, P. S. Pershan, G. Swislow, B. M. Ocko, and J. Als-Nielsen, *Capillary waves on the surface of simple liquids measured by x-ray reflectivity*, Phys. Rev. A **38**, 2457 (1988).
- [104] O. M. Magnussen, B. M. Ocko, M. J. Regan, K. Penanen, P. S. Pershan, and M. Deutsch, *X-ray reflectivity measurements of surface layering in liquid mercury*, Phys. Rev. Lett. **74**, 4444 (1995).
- [105] L. Nénot and P. Croce, *Caractérisation des surfaces par réflexion rasante de rayons X. Application à l'étude du polissage de quelques verres silicates*, Rev. Phys. Appl. **15**, 761 (1980).
- [106] L. G. Parratt, *Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays*, Phys. Rev. **95**, 359 (1954).
- [107] C. Ern, W. Donner, A. Rühm, H. Dosch, B. P. Toperverg, and R. L. Johnson, *Surface density oscillations in disordered binary alloys: X-ray reflectivity study of $Cu_3Au(001)$* , Appl. Phys. A **64**, 383 (1997).
- [108] G. H. Vineyard, *Grazing-incidence diffraction and the distorted-wave approximation for the study of surfaces*, Phys. Rev. B **26**, 4146 (1982).
- [109] S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, and H. B. Stanley, *X-ray and neutron scattering from rough surfaces*, Phys. Rev. B **38**, 2297 (1988).
- [110] L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach, and R. E. Weber eds., *Handbook of Auger Electron Spectroscopy, 2nd edition*, Physical Electronics Industries, Inc. (1976).

- [111] J. Kwo, E. M. Gyorgy, D. B. McWhan, M. Hong, F. J. DiSalvo, C. Vettier, and J. E. Bower, *Magnetic and structural properties of single-crystal rare-earth Gd-Y superlattices*, Phys. Rev. Lett. **55**, 1402 (1985).
- [112] P. Bödeker, A. Abromeit, K. Bröhl, P. Sonntag, N. Metoki, and H. Zabel, *Growth and x-ray characterization of Co/Cu (111) superlattices*, Phys. Rev. B **47**, 2353 (1993).
- [113] A. Gibaud, R. A. Cowley, D. F. McMorrow, R. C. C. Ward, and M. R. Wells, *High-resolution x-ray-scattering study of the structure of niobium thin films on sapphire*, Phys. Rev. B **48**, 14463 (1993).
- [114] G. L. Zhou, S. W. Bonham, and C. P. Flynn, *Nb surface morphology as a template for heteroepitaxial stacking*, J. Phys.: Cond. Mat. **9**, L671 (1997).
- [115] L. A. Bruce and H. Jaeger, *Geometric factors in f.c.c. and b.c.c. metal-on-metal epitaxy III. The alignments of (111) f.c.c.-(110) b.c.c. epitaxied metal pairs*, Phil. Mag. A **38**, 223 (1978).
- [116] S. W. Bonham and C. P. Flynn, *Control of heteroepitaxial stacking by substrate miscut*, Phys. Rev. B **58**, 10875 (1998).
- [117] S. W. Bonham and C. P. Flynn, *Resonant RHEED measurements of surface order on Cu₃Au(111) films*, Phys. Rev. B **57**, 4099 (1998).
- [118] K. Lonsdale, J. S. Kasper, C. H. MacGillavry, G. D. Rieck, J. A. Ibers, and W. C. Hamilton eds., *International Tables for X-Ray Crystallography* volume II, III, IV, Kluwer Academic Publishers (1967, 1968, 1973).
- [119] L. Reinhard and S. C. Moss, *Recent studies of short-range order in alloys: the Cowley theory revisited*, Ultramicroscopy **52**, 223 (1993).

- [120] R. W. Gerchberg and W. O. Saxton, *A practical algorithm for the determination of phase from image and diffraction plane pictures*, *Optik* (Stuttgart) **35**, 237 (1972).
- [121] T. Schüllli, *Laterale Strukturierung und röntgenographische Untersuchung epitaktischer Metallfilme*, Diplomarbeit Universität Stuttgart (2000).

Abbildungsverzeichnis

1	Structure and phase diagram of Cu_3Au	ii
2	Scattering geometry and intensity distribution along the z -axis for a thin film system	iv
3	Reciprocal space of $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ and intensity profiles of dif- ferent Bragg reflections	vi
4	Summary of results	vii
2.1	Phasendiagramm von Cu und Au (aus [1])	5
2.2	Gitterstruktur von Cu_3Au und CuAu	6
2.3	Der mehrkomponentige Ordnungsparameter in der $L1_2$ -Struktur	8
2.4	$L1_2$ -Struktur im reziproken Raum	10
2.5	Ordnungsparameter einer Cu_3Au -Volumenprobe gegen die Temperatur (aus [7])	11
2.6	Messung der Änderung der Cu_3Au -Gitterkonstanten beim Phasenübergang (aus [7])	12
2.7	Zerfallslänge des $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Segregationsprofils und die Vo- lumenkorrelationslänge von Cu_3Au gegen die Temperatur . . .	13
2.8	Mögliche Einflüsse der Oberfläche auf die Struktur	14
2.9	Konfiguration und Nächste-Nachbar-Verbindungen an einer (001)-Oberfläche	15
2.10	Vergleich zwischen Volumen- und Oberflächenordnung von $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ (aus [20])	16

2.11	Ordnungsparameterprofile an einer $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Oberfläche (aus [20])	17
2.12	Intensität der Überstruktur einer $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Oberfläche (aus [22])	18
2.13	Intensität und Breite des diffusen Streuteils einer $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Oberfläche (aus [22])	20
2.14	Temperaturabhängigkeit des vermessenen Asymmetriefaktors $A_{SO} \propto \Psi_{\alpha/\beta,1}$ (aus [23])	21
2.15	Temperaturabhängigkeit des Überstruktursignals (aus [23])	22
2.16	GID-Schema und Streutiefe $\Lambda(\alpha_i, \alpha_f)$ (aus [24])	23
2.17	Temperatur- und Streutiepenabhängigkeit des $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ - Überstruktursignals (aus [24])	25
2.18	GID-Intensität des $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Reflex $I_\Lambda(t)$ (aus [24])	26
2.19	Exponent β_Λ gegen die inverse Streutiefe Λ^{-1} (aus [24])	27
2.20	Überlapp von evaneszenter Welle und Ordnungsparameterprofil	28
2.21	Angulare Intensitätsverteilung eines $\text{Cu}_3\text{Au}(100)$ -Reflex' in GID-Geometrie (aus [24])	29
2.22	Temperaturabhängigkeit des Überstruktursignals und des Ordnungsparameters (aus [26])	30
2.23	Temperaturabhängigkeit von Ψ_α an einer $\text{CuAu}(001)$ - Oberfläche und in nachfolgenden Atomlagen (aus [27])	32
2.24	Dicke der entordneten Schicht D_{dis} und Quadrat der Grenz- flächenbreite σ_{od}^2 gegen $\ln \frac{1}{t}$ (aus [27])	34
2.25	Au-Konzentration in den ersten zwei $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Monolagen gegen die Temperatur (aus [29])	35
2.26	Skizze des reziproken Raums und Intensitätsverlauf entlang des (20L)-Bragg-Stabs (aus [15])	37
2.27	Au-Konzentration der oberflächennahen Atomlagen für ver- schiedene Temperaturen (aus [15])	38

2.28	Zerfallslänge des Segregationsprofils gegen die reduzierte (Spinodal-)Temperatur (aus [32])	39
2.29	Konzentration und Untergitterbesetzung an einer $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Oberfläche (aus [35])	41
2.30	RLMC-Ergebnis für das Segregationsprofil (aus [37])	42
2.31	Cu-Konzentrationsprofil und Ordnung parallel zur Oberfläche ($\Psi_{\alpha,1}$) für $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ (aus [38])	43
2.32	Au-Konzentration in den ersten beiden Atomlagen und Konzentrationsprofil für $T = 1, 1T_0$ (aus [38])	45
2.33	Konfiguration und Nächste-Nachbar-Verbindungen an einer (110)-Oberfläche	46
2.34	Au-Konzentration in der ersten und zweiten Atomlage einer $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ -Oberfläche gegen die Temperatur (aus [39]) . . .	47
2.35	Intensität eines Überstrukturefflexes an einer $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ -Oberfläche gegen die Temperatur (aus [39])	48
2.36	Temperaturabhängigkeit der Au-Konzentration an einer $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ -Oberfläche nach AES-Experimenten (aus [40]) . .	49
2.37	(110)-Oberfläche: Modell für die 4×1 -Überstruktur (aus [41]) .	50
2.38	(110)-Oberfläche: Segregation und Ordnung (aus [35])	51
2.39	Konfiguration und Nächste-Nachbar-Verbindungen an einer (001)-Oberfläche	53
2.40	(111)-Oberfläche: GID-Intensität des (110)-Überstrukturefflex (aus [43])	54
2.41	(111)-Oberfläche: Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters an der Oberfläche (aus [43])	56
2.42	(111)-Oberfläche: RHEED-Intensität der Überstruktur (aus [45])	57
2.43	(111)-Oberfläche: Ordnungsverhalten (aus [27])	58
2.44	(111)-Oberfläche: Temperaturabhängigkeit von D_{dis} und σ_{od} (aus [27])	60

2.45	(111)-Oberfläche: Lagen- und Temperaturabhängigkeit der Au-Konzentration (aus [35])	61
2.46	(111)-Oberfläche: Temperaturabhängigkeit der Au-Konzentration und Au-Untergitterbesetzung (aus [35])	63
2.47	(111)-Oberfläche: lagenabhängige Au-Konzentration (aus [37])	64
3.1	Freie Energie-Dichte im Volumen	69
3.2	Phasendiagramm in a und a_1 (nach [47])	71
3.3	Ordnungsparameterprofile für O_1 , \bar{s} und O_2	72
3.4	Tropfen an einer Wand	74
3.5	Glatte Grenzfläche zwischen zwei Phasen und das zugehörige (MF)-Ordnungsparameter-Profil	76
3.6	Modell für eine fluktuierende Grenzfläche in der Nähe einer Wand/Oberfläche (nach [63])	77
3.7	Effektives Potential (links) für die Grenzfläche zwischen den beteiligten Phasen (rechts) nach (3.2.2) (nach [61, 66])	78
3.8	$\nu_{ }$ und β_1 gegen den Kapillarwellenparameter ω	81
3.9	Abhängigkeit der Grenzflächenspannung Σ von der Position D_{dis} im System (nach [69]).	82
3.10	Verschiebung der Phasenübergangstemperatur in einem endlichen System und Auswirkung auf das Entordnungsverhalten	86
3.11	Ordnungsparameterprofile in einem endlichen $A_3B(111)$ -System (aus [85]).	87
3.12	Phasenübergangstemperatur und Ordnungsparameter in einem endlichen $A_3B(111)$ -System gegen die Systemgröße (aus [85])	88
4.1	Prinzipieller Aufbau eines Röntgenstreuexperimentes	93
4.2	Unendlich ausgedehntes System im Realraum und im reziproken Raum	95

4.3	Halbunendliches System im Realraum und im reziproken Raum	96
4.4	Filmsystem im Realraum und im reziproken Raum	98
4.5	Unendlich ausgedehntes Legierungssystem mit Überstruktur im Realraum und im reziproken Raum	99
4.6	Beispiel eines nur z. T. geordneten Filmsystems im Realraum und im reziproken Raum	100
4.7	Halbunendliches System mit rauer Oberfläche im Realraum und im reziproken Raum	103
4.8	Filmsysteme mit unterschiedlich rauen Oberflächen im Real- raum und im reziproken Raum	104
4.9	Filmsystem mit verschiedenen Ordnungsparameterprofilen im Realraum und im reziproken Raum	106
4.10	Filmsystem und halbunendliches System mit Segregationspro- fil im Realraum und im reziproken Raum	108
4.11	Filmsystem mit frustrierten Segregationsprofilen im Realraum und im reziproken Raum	109
4.12	Auswirkung von Relaxationen auf den Intensitätsverlauf bei einem Schichtsystem	110
4.13	Verkipfung der Oberfläche gegen die Netzebenen (Miscut) . .	112
4.14	Betragsquadrate von Reflexions- und Transmissionsfunktion für verschiedene Werte von δ/β	115
4.15	Betragsquadrate der Reflexionsfunktion für verschiedene Oberflächenrauigkeiten	116
4.16	Reflektivitätskurven eines Schichtsystems	117
4.17	Reflektivitätskurven eines Schichtsystems mit verschiedenen Rauigkeitsparametern	118
5.1	Metall-MBE-System und Probenhalter	120
5.2	Skizze des Metall-MBE-Systems	121

5.3	Skizze einer Probenstation	122
5.4	Schematische Zeichnung der Verdampferquellen	123
5.5	Mobile UHV-Kammer A für Röntgenstreuexperimente	126
5.6	Mobile UHV-Kammer B für Röntgenstreuexperimente	127
5.7	Skizze der mobilen UHV-Kammern	127
5.8	Prinzipskizze der Kreise eines Vier-Kreis-Diffraktometers . . .	129
5.9	Prinzipskizze der Kreise eines Sechs-Kreis-Diffraktometers . .	131
5.10	Reziprokes Gitter eines $fcc(001)$ -Films	132
5.11	Auger-Elektron-Spektren eines $SrTiO_3$ -Substrats	133
5.12	RHEED-Aufnahmen eines $SrTiO_3(001)$ -Substrats	134
5.13	RHEED-Aufnahmen zweier $CuAu(001)$ - bzw. $Cu_3Au(001)$ - Filme	135
5.14	RHEED-Aufnahmen eines $Cu_3Au(001)$ -Films	136
5.15	LEED-Aufnahmen eines $CuAu(001)$ -Films	136
5.16	Reflektivitätskurve einer 280\AA $Cu_3Au(001)$ -Schicht nach dem Aufwachsen	138
5.17	AFM-Aufnahme eines 280\AA dicken $Cu_3Au(001)$ -Films.	139
5.18	Spekulärer (002) -Braggreflex einer 280\AA $Cu_3Au(001)$ -Schicht nach dem Aufwachsen	140
5.19	Mögliche epitaktische Beziehungen zwischen $fcc(111)$ und $bcc(110)$	142
5.20	Reziprokes Gitter von $fcc(111)$ -Filmen verschiedener Stapel- folgen	143
5.21	Auger-Elektron-Spektren eines Al_2O_3 -Substrats	144
5.22	RHEED-Aufnahmen eines $Al_2O_3(11\bar{2}0)$ -Substrats	144
5.23	RHEED-Aufnahmen zweier Nb-Pufferschichten	145
5.24	LEED-Aufnahmen einer Nb-Pufferschicht	146
5.25	Auger-Elektron-Spektrum einer Nb-Pufferschicht	146
5.26	RHEED-Sequenz vom Wachstum 320\AA $Cu_3Au(111)$ -Schicht .	148

5.27 RHEED-Aufnahmen eines $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Films während des Abkühlvorgangs nach dem Aufwachsen.	149
5.28 LEED-Bild eines $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Films bei Raumtemperatur . . .	150
5.29 LEED-Bilder eines $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Films bei 99°C und 220°C . .	151
5.30 Auger-Elektronen-Spektrum einer Cu_3Au -Schicht nach dem Aufwachsen	151
5.31 Reflektivitätskurve einer 40\AA Cu_3Au -Schicht nach dem Aufwachsen	152
5.32 Reflektivitätskurve einer 200\AA Cu_3Au -Schicht nach dem Aufwachsen	153
5.33 Braggreflexe entlang des spekulären Pfades eines 40\AA $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Films auf $\text{Nb}(110)/\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$	154
5.34 Radialscan entlang des spekulären Pfades einer 200\AA Cu_3Au -Schicht nach dem Aufwachsen	155
5.35 Azimutalscan (Rockingscan) des (111) -Reflexes einer 200\AA $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Schicht nach dem Aufwachsen	156
5.36 Azimutalscan entlang der Oberfläche des $(11\bar{1})$ -Reflexes einer 180\AA Cu_3Au -Schicht	157
5.37 Radialscan entlang der Oberfläche des $(11\bar{1})$ -Reflexes einer 180\AA Cu_3Au -Schicht	158
5.38 Auger-Elektronen-Spektren einer Cu_3Au -Schicht nach Exposition an Luft und nach mehreren Sputterzyklen	159
5.39 Reflektivität eines 150\AA dicken Cu_3Au -Films vor und nach der Reinigung der Oberfläche durch Ionenbombardement	160
5.40 $(11\bar{1})$ -Braggprofile in q_z -Richtung eines $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Films nach dem Sputtern	161
5.41 Auger-Elektronen-Spektrum eines Films mit Nb-Deckschicht .	163
5.42 Reflektivitätskurve eines $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Films vor und nach dem Aufwachsen einer Nb-Deckschicht	164

5.43	Reflektivitätskurven einer Cu_3Au -Schicht vor, während und nach dem Anlassen bei 520°C	165
5.44	(111)-Braggreflex einer Cu_3Au -Schicht vor, während und nach dem Anlassen bei 520°C	166
6.1	Aufbau der W1-Synchrotronbeamline	168
6.2	Aufbau der C1-Synchrotronbeamline	169
6.3	Schema des Diffraktometers	170
6.4	Schema des Temperaturregelkreises	171
6.5	Schema der Streugeometrie zur Aufnahme der Intensität der Überstruktur-Braggstäbe	173
6.6	Schema des reziproken Gitters an der $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Oberfläche	174
6.7	Azimutale Scans bei verschiedenen Positionen in q_z	175
6.8	Film mit freier Oberfläche: q_z -Scans des fundamentalen $(11\bar{1})$ Braggstabes	177
6.9	Film mit freier Oberfläche: q_z -Scans (l-Scans) des (001) -Überstruktur-Braggstabes	178
6.10	Film mit Nb-Deckschicht: q_z -Scans des $(11\bar{1})$ -Fundamental-Braggstabes	180
6.11	Film mit Nb-Deckschicht: q_z -Scans des (001) -Überstruktur-Braggstabes	181
6.12	Streugeometrie für q_z -Scans an (220) - und (331) -Braggstäben und Ausschnitt des reziproken Raums	182
6.13	$\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Film mit Nb-Deckschicht: q_z -Scans verschiedener fundamentaler Braggstäbe	184
7.1	Fitmodell für den Verlauf des Ordnungsparameters	187
7.2	Film mit freier Oberfläche: Fitfunktionen für den fundamentalen Braggstab	189

7.3	Film mit freier Oberfläche: Fitfunktionen für den Überstruktur-Braggstab, tiefer Temperaturbereich	190
7.4	Film mit freier Oberfläche: Fitfunktionen für den Überstruktur-Braggstab, mittlerer Temperaturbereich	191
7.5	Fitmodell für den Verlauf des Ordnungsparameters nahe der Phasenübergangstemperatur T_0	192
7.6	Film mit freier Oberfläche: Fitfunktionen für den Überstruktur-Braggstab, hoher Temperaturbereich	193
7.7	Film mit freier Oberfläche: Mittlerer Ordnungsparameter und Überschuss an der Nb-Grenzfläche	194
7.8	Ordnungsparameterprofile der Cu_3Au -Schicht für ausgewählte Temperaturen.	195
7.9	Film mit freier Oberfläche: Ordnungsparameter in Netzebenen an verschiedenen Positionen	196
7.10	Film mit freier Oberfläche: Dicke D_{dis} der ungeordneten Schicht	198
7.11	Film mit freier Oberfläche: Temperaturverhalten der beiden Rauigkeiten des Ordnungsparameterprofils	199
7.12	Film mit freier Oberfläche: Zusammenfassung	203
7.13	Film mit Nb-Deckschicht: Fitfunktionen für den fundamentalen Braggstab	205
7.14	Film mit Nb-Deckschicht: Fitfunktionen für den Überstruktur-Braggstab	207
7.15	Film mit Nb-Deckschicht: Mittlerer Ordnungsparameter gegen die Temperatur	208
7.16	Film mit Nb-Deckschicht: Ordnungsparameterprofile für verschiedene Temperaturen	209
7.17	Film mit Nb-Deckschicht: Ordnungsparameter an der Oberfläche und in der Mitte des Films gegen die Temperatur	210
7.18	Film mit Nb-Deckschicht: Dicke der entordneten Schicht . . .	211

7.19	Film mit Nb-Deckschicht: Breite der Grenzfläche	212
7.20	Diagramm des Iterationsalgorithmus' nach Gerchberg und Saxton [120].	215
7.21	Film mit Nb-Deckschicht: Fitfunktionen zur Bestimmung der Relaxation	216
7.22	Film mit Nb-Deckschicht: Ergebnisse für die Relaxation	218
A.1	Probenausleuchtung	225
A.2	Auflösungselement	226

Danksagungen

An erster Stelle richtet sich mein Dank an Prof. Dr. Helmut Dosch für die Möglichkeit, diese interessante und vielseitige Arbeit an seinem Lehrstuhl in Wuppertal und später in Stuttgart durchführen zu können.

Prof. Dr. Jörg Wrachtrup danke ich für die freundliche Übernahme des Mitberichts.

Bei Dr. Wolfgang Donner möchte ich mich für die Einführung in die Geheimnisse der Vakuumtechnik und seine stete Diskussionsbereitschaft bedanken. Auch Dr. Harald Reichert danke ich für viele Diskussionen und Anregungen.

Die Betreuer der Beamlines C1, Dimitri Nowikow und Bernhard Adams, und W1, Wolfgang Caliebe, am HASYLAB haben durch ihre Arbeit wesentlich zum Gelingen der Experimente beigetragen.

Ivan A. Vartanyants danke ich für die fruchtbare Zusammenarbeit bei der Auswertung der Strainprofile

Außerdem möchte ich folgenden Freunden und Mitstreitern danken:

Bert Nickel für zahlreiche Diskussionen und seine stets willkommene Gesellschaft während seiner Aufenthalte am MPI in Stuttgart,

Andreas Schöps für viel Hilfe bei der Instandhaltung der MBE-Anlage und seine hochgeschätzte Unterstützung bei Messzeiten am HASYLAB,

Matthias Linde für die Miterkundung des Stuttgarter Gesellschaftslebens,

Gerardina Carbone für zahlreiche Einflüsse aus der italienischen Kultur,

allen, die sonst zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und den übrigen Mitarbeitern und Kollegen der Arbeitsgruppe Dosch für die angenehme Atmosphäre.

Mein größter Dank gilt meiner Freundin Anke für sehr viel Geduld und Verständnis und meiner Familie, die mich in allen Phasen des Studiums und der Doktorarbeit unterstützt hat.

Lebenslauf

Christian Ern

geboren am 17.06.1970
in Wuppertal

1976-1980 Grundschule in Wuppertal

1980-1990 Carl-Fuhlrott-Gymnasium Wuppertal

21.05.1990 Abitur

1991-1996 Studium der Physik an der Bergischen Universität
Gesamthochschule Wuppertal

04.10.1993 Vordiplom

18.09.1996 Physik-Diplom

1996-1998 wissenschaftlicher Angestellter am Institut für
Materialwissenschaften des Fachbereichs Physik der
Bergischen Universität Gesamthochschule Wuppertal

seit 01.05.1998 wissenschaftlicher Angestellter am Max-Planck-Institut
für Metallforschung in Stuttgart

Hiermit erkläre ich, dass ich, abgesehen von den ausdrücklich bezeichneten Hilfsmitteln und den Ratschlägen von jeweils namentlich aufgeführten Personen, die Dissertation selbständig verfasst habe.

Christian Ern