

**In-situ
Röntgenbeugungsuntersuchungen
zur Stabilität
zweidimensionaler Legierungsfilme**

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

Vorgelegt von
Moritz Becker
aus Stuttgart-Bad Cannstatt

Hauptberichter: Prof. Dr. Helmut Dosch
Mitberichter: Prof. Dr. Peter Michler

eingereicht: 06.03.2009
Tag der mündlichen Prüfung: 15.05.2009

Institut für Theoretische und Angewandte Physik
der Universität Stuttgart
Max-Planck-Institut für Metallforschung
in Stuttgart

Inhaltsverzeichnis

English Summary	3
1 Einleitung	21
2 Binäre Legierungen	25
2.1 Binäre Legierungen im Volumen	25
2.2 Binäre Legierungen in reduzierten Dimensionen.....	29
2.3 Gegenüberstellung von Theorie und Experiment an ähnlichen Systemen	34
2.4 Offene Fragen	35
3 Die Stoffsysteme FeAg/Ru(0001) und FeAg/Ir(111)	39
3.1 $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}$	39
3.2 Fe/Ru(0001).....	41
3.3 Ag/Ru(0001)	42
3.4 Fe/Ir(111).....	43
3.5 Ag/Ir(111)	44

4	Experimentelle Methoden	45
4.1	Röntgenbeugung.....	45
4.1.1	Röntgenbeugung am Volumenkristall.....	46
4.1.2	Röntgenbeugung an Oberflächen (SXR).....	47
4.1.3	Streubeitrag von Oberflächenlegierungen.....	52
4.2	Beugung niederenergetischer Elektronen.....	58
4.3	Augerelektronenspektroskopie.....	59
5	Entwicklung und Aufbau einer UHV-Röntgenkammer zur in-situ Untersuchung von Oberflächen	61
5.1	Experimentelle Anforderungen.....	61
5.2	Entwurf und Aufbau.....	63
5.2.1	UHV-Kammer für in-situ Röntgendiffraktionsexperimente.....	65
5.2.2	Hochtemperatur-Probenhalter.....	68
5.2.3	Präparative Elemente.....	70
5.2.4	Oberflächenanalytik.....	71
6	Experimentelle Details	73
6.1	Probenpräparation.....	73
6.1.1	Reinigung der Substrate unter UHV-Bedingungen.....	74
6.1.2	Charakterisierung der Substrat-Oberfläche.....	74
6.1.3	Kalibrierung der Metallverdampfer.....	77
6.1.4	Präparation und Behandlung von..... ultradünnen binären Mischungen.....	79
6.2	Messungen an Synchrotronstrahlungsquellen.....	80
6.2.1	MPI-MF-Beamline an der Ångströmquelle Karlsruhe.....	80
6.2.2	Materials Science Beamline an der Swiss Light Source.....	81
6.3	Oberflächensensitive Röntgenbeugung..... unter Verwendung eines Flächendetektors.....	83
7	Oberflächenröntgenbeugung an FeAg/Ru(0001)	89
7.1	Gliederung der Messungen.....	90
7.2	In-plane Daten.....	91
7.2.1	Saubere Ru(0001)-Oberfläche.....	91
7.2.2	Fe/Ru(0001).....	92
7.2.3	Fe _{0.8} Ag _{0.2} /Ru(0001).....	93
7.2.4	Fe _{0.5} Ag _{0.5} /Ru(0001).....	97
7.2.5	Fe _{0.2} Ag _{0.8} /Ru(0001).....	101
7.3	Crystal Truncation Rods.....	102
7.4	Diskussion.....	109

8	Oberflächenröntgenbeugung an FeAg/Ir(111)	117
8.1	Gliederung der Messungen	118
8.2	In-plane Daten	119
8.2.1	Saubere Ir(111)-Oberfläche.....	119
8.2.2	Fe/Ir(111)	120
8.2.3	Ag/Ir(111)	122
8.2.4	Fe _{0.7} Ag _{0.3} /Ir(111)	127
8.2.5	Fe _{0.5} Ag _{0.5} /Ir(111)	130
8.2.6	Fe _{0.3} Ag _{0.7} /Ir(111)	134
8.3	Crystal Truncation Rods	139
8.4	Diskussion	145
9	Zusammenfassung und Ausblick	153
Anhang A	Matlab Routinen	157
Anhang B	Die fcc-Einheitszelle in der Oberflächennotation	165
Anhang C	Abkürzungen	167

English Summary

Motivation

It was already in the early days of human history that the usefulness of combining metals, thereby crafting alloyed tools being superior to those of the pure constituents has been discovered. The earliest known alloy formed by mankind is made of copper and tin. The so called bronze alloy was the dominant material of its period, which is therefore called Bronze Age. Since then, mankind continuously discovered a variety of alloys with special properties that are significantly different from those of the host materials [1]. Among them are e.g. ultra light weighted alloys with high tensile strength which nowadays play a key role not only in aerospace engineering [2] and alloys increasing the durability and compatibility of medical implants, especially artificial joints.

An alloy is defined as a solid solution or homogeneous mixture with metallic properties, composed of two or more elements, at least one of them being a metal. Bearing in mind that the majority of the table of elements is build up by metals, obviously the possible combinations are innumerable already for the case of binary alloys. It turns out that a prediction of an alloy's properties cannot be deduced straightforward from the properties of its constituents. Therefore, finding of a specific alloy with the desired attributes is mostly related to trial and error procedures or it is even discovered by chance. A long standing wish of material scientists is to be able to determine the alloy constituents just from the desired alloy properties. So far, no such computational alloy has been achieved, demonstrating the complexity of alloy theory and the lack of detailed information about the interactions on the atomistic level.

mismatch renders the combination immiscible in the bulk but favours mixing in a region confined to the surface layers [4]. This scheme of surface confinement, however, only holds for strain dominated systems. In the case of iron and silver, where the miscibility gap fills out the whole phase diagram up to the liquid-liquid phase (see Fig. 1), it is likely that additionally to the strain, the chemical interactions do contribute to the bulk immiscibility. This might also explain why no surface alloy, neither for ultrathin iron films on silver surfaces, nor vice versa has been reported [12, 13].

A method of further altering the atomic interactions in a binary bulk immiscible alloy is to intensify the confinement of the binary system. This can be done by restricting it to an ultrathin film on a substrate made up from a different material. The choice of the substrate may be such that its lattice constant fits in between those of the film materials. Within the framework of a simple model the chemical interactions between the substrate and the film materials are not taken into account [14, 15]. The substrate is then treated as a corrugated potential landscape, giving rise to additional strain contribution besides the self immanent strain in the film, due to the size mismatch of the film materials.

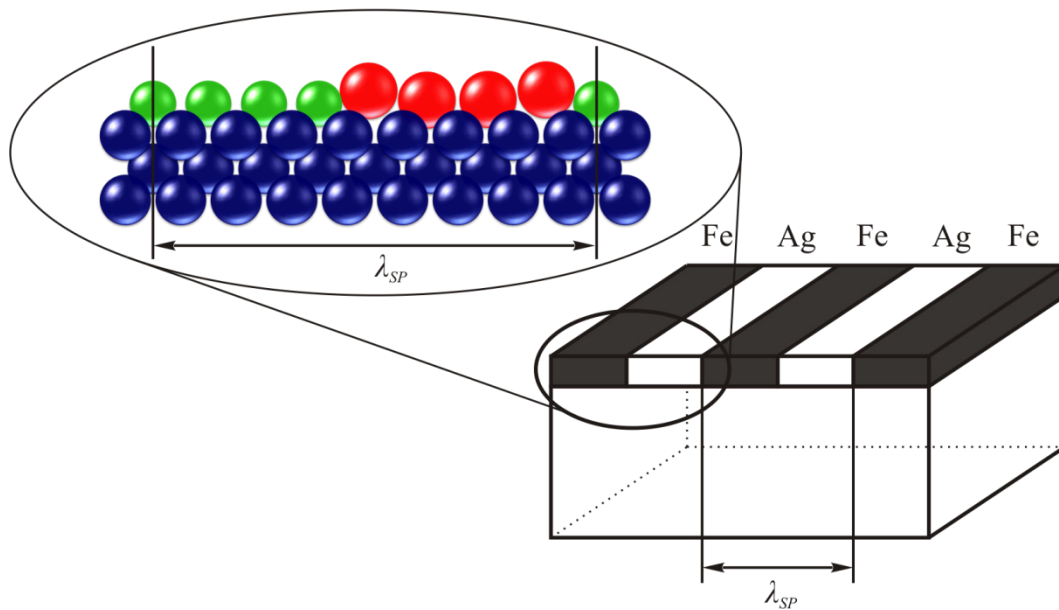


Fig. 2: Illustration of a possible stripe phase configuration of alternating stripes of iron and silver as expected for submonolayer films of FeAg on a Ru(0001) substrate [15]. The periodicity is denoted λ_{SP} . Note that iron takes the ruthenium lattice sites while silver stripes are undulated due to the silver's large positive lattice mismatch with ruthenium.

It is worthwhile to recall that strain in a bulk system will always promote dealloying. This is not the case in an ultrathin film, where the substrate lattice constant can be interpreted as an external potential that is applied to the 2-dimensional binary mixture. Depending on the interplay between the different strain contributions and the chemical interactions of the film materials, it may trigger the formation of segregated pure phases, of stripe phases or 2-dimensional superstructures. It is

evident that in the case of like neighbours chemically being strongly favourable, i.e. the system is chemically strongly phase-separating, a 2-dimensional superstructure with alternating pairs of unlike atoms can hardly be achieved. In this case the segregation into domains of the pure phases might still be energetically favourable. However, the strain energy will increase with the domain size. The point may be reached, where the strain energy becomes larger than the energy cost of creating an interface to the other species, driving the formation of a stripe phase, as depicted in Fig. 2. The periodicity of the stripe phase is therefore related to the interplay of strain and chemical interactions. If strain energy does not overcome interface energy, large domains of the pure phases will segregate.

Experimental

In this thesis, the alloying and phase segregation of sub-monolayer $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}$ films on both, Ru(0001) and Ir(111) substrates, have been studied by Surface Sensitive X-Ray Diffraction (SXR). The strong phase separating character of the FeAg system in the bulk (see Fig. 1) makes it a model candidate for the study of strain stabilised alloy formation in ultrathin films. The aim of this thesis is to contribute to the understanding of surface alloy formation and stability of bulk immiscible metal combinations. The influence of the following key parameters on the alloying of ultrathin $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}$ films have been investigated

- Film composition:
Three compositions, i.e. one silver-rich, one iron-rich and the equiatomic composition have been studied.
- Preparation temperature:
The monolayer films have been prepared at room temperature and at 670 K.
- Annealing temperature:
Samples prepared at room temperature have afterwards been gradually annealed to 670K.
- Chemical interactions of film materials with substrate:
Ultrathin films have been investigated on two different substrates with almost the same lattice constants.

The conceivable phases, e.g. the aforementioned stripe phase or segregated pure phases that may emerge during the experiment, give rise to clearly distinguishable diffraction patterns, the position and width of the reflections being related to structure and correlation length of the corresponding phase. However, the weak scattering signal from monolayer films demands for an intense x-ray source. Experiments have hence been performed at synchrotron radiation facilities, i.e. the Swiss Light Source (SLS) at the Paul Scherrer Institute in Villigen, Switzerland and the Ångströmquelle Karlsruhe (ANKA) at the Forschungszentrum Karlsruhe in Germany.

The preparation and investigation of ultrathin alloy films crucially requires ultrahigh vacuum (UHV) conditions, which assure low contamination rates on the timescale of the experiments. Surface contaminants, those adsorbing from residual gas in the UHV chamber, as well as those segregating from the bulk to the substrate's surface may act as surfactants, strongly influencing which phase will emerge. Two different experimental strategies for the investigation of ultrathin films by SXR are well

established in surface science. The first involves a MBE chamber in the home laboratory with a transfer unit to a small mobile UHV chamber suited for SXRD experiments. The other strategy comprises a MBE chamber integrated into the beamline at a synchrotron radiation facility. Both strategies did not satisfyingly comply with the present task. The first option is not suited, since consecutive cycles of sample preparation and SXRD experiments are required. The second strategy suffers from the risk of cross contamination due to multiple user operation and from short access times. This lead in the framework of this thesis, to the development and assembly of a portable UHV chamber taking advantage of the combination of all experimental tools needed for thin film preparation and the ability to carry out SXRD experiments as well as to carefully work out these experiments in the home laboratory.

UHV Chamber *SALAX*

A technical drawing of the portable UHV chamber *SALAX* (Surface Analysis by LEED, AES and X-Ray Diffraction) that was developed within this thesis is shown in Fig. 3. It consists of three major parts: the bottom part, holding pumping system, sample holder and electrical feedthroughs is, via a large cylindrical beryllium window enabling x-rays to couple into the UHV-chamber during a SXRD experiment, connected to the top part, where all sample preparation and analysis tools are mounted on flanges pointing to the sample position.

The pumping system with 2 ion pumps and a turbo molecular pump achieves a base pressure in the 10^{-11} mbar range. A high temperature sample holder allows the sample to be heated up to 2300 K by electron bombardment with currents up to 500 mA. The maximal potential between sample and filament is 2000 V, while optionally or the sample or the filament can be placed earthy.

The cylindrical Be-window allows for x-rays to penetrate the sample environment. Within the range of x-ray energies used within this work, i.e. 10 - 20 keV, the proper choice of window material is beryllium. It has a low absorbance for x-rays in the aforementioned energy range and allows for the low leak rate needed for UHV conditions. The Be window allows for high incoming and exit angles of the impinging x-rays of up to 37° , and thus for large out-of-plane momentum transfer in a SXRD experiment. Due to the use of a cylindrical Be-window and the sample position and orientation, in-plane scattering vectors are thereby fully accessible.

All flanges above the sample surface point to the sample position and are equipped as depicted below. An ion gun is used for surface sputtering. It is connected to a dual gas line offering Ar and O₂ via a piezo-electric dose valve. Two e-beam evaporators allow for the simultaneous deposition of binary monolayer films. Face down evaporation of silver is realised with sealed crucibles, the crucibles cover exhibiting a tube socket with a 1 mm pinhole. A Quartz Microbalance (QMB) is mounted to monitor deposition rates. The residual gas composition is analysed with a quadrupole mass spectrometer (Residual Gas Analyzer, RGA).

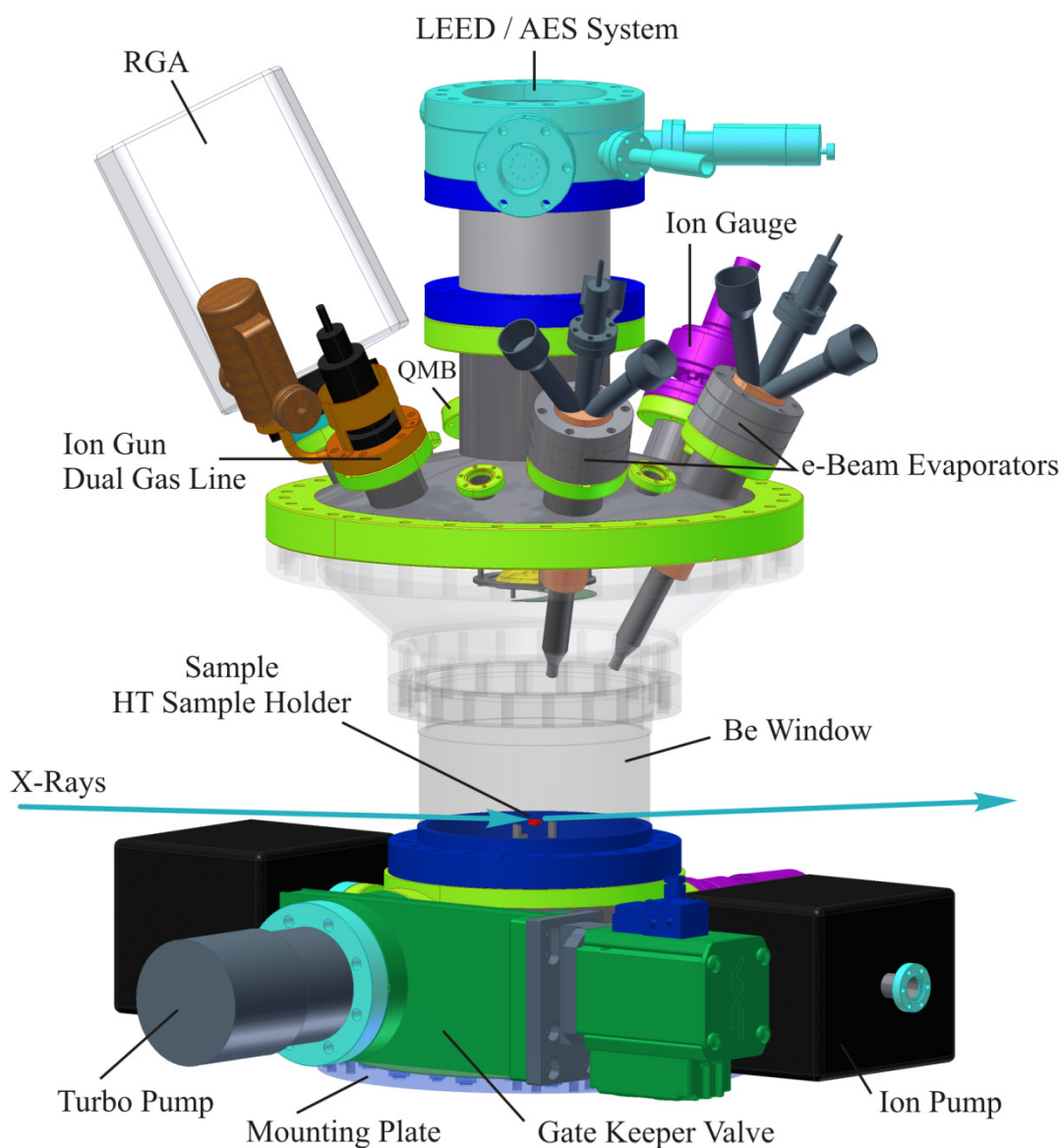


Fig. 3: Drawing of the UHV chamber "SALAX". The base part of the chamber consists of the pumping system, the gate keeper valve, the mounting plate for the diffractometer and the high temperature sample holder. The cylindrical beryllium window surrounding the sample affords the penetration of the X-Rays during a SXRD experiment. All flanges in the upper part of the chamber point to the sample position. The LEED and AES system, the ion gun and the QMB are equipped with linear translations to allow for the respective working distance. Vacuum quality is monitored with a RGA. Two e-beam evaporators are mounted for simultaneous deposition of binary monolayer films, e.g. Fe_xAg_{1-x} mixtures.

Sample cleanliness can be inspected with Auger Electron Spectroscopy (AES). Order parameters of the substrates surface and of the monolayer mixtures can be investigated with Low Energy Electron Diffraction (LEED). For operation, the combined LEED and AES system has to be brought into the appropriate working

distance, i.e. 15 mm above the sample position. In this position it would shield the sample from the e-beam evaporators as well as from the ion gun and encumber SXR experiments. The ion gun, the QMB and the combined LEED and AES system are therefore mounted on linear translations. This allows for the respective working positions and avoids collisions with each other and the aforementioned shielding of the sample.

Results

FeAg/Ru(0001)

Sub-monolayer films of $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}$ have been simultaneously deposited on a Ru(0001) substrate at RT and at 670 K. Samples prepared at RT have been successively annealed to 670 K. At each annealing temperature, a set of in-plane x-ray scattering data has been recorded to reveal the correlations in the film. Additionally, one Crystal Truncation Rod (CTR) has been measured at 670 K to observe the scattering signal from pseudomorphic (Fe) domains and the surface relaxations of the substrate. At temperatures above RT a strong tendency to phase separate has been observed for all compositions $x = \{0.2, 0.5, 0.8\}$ studied.

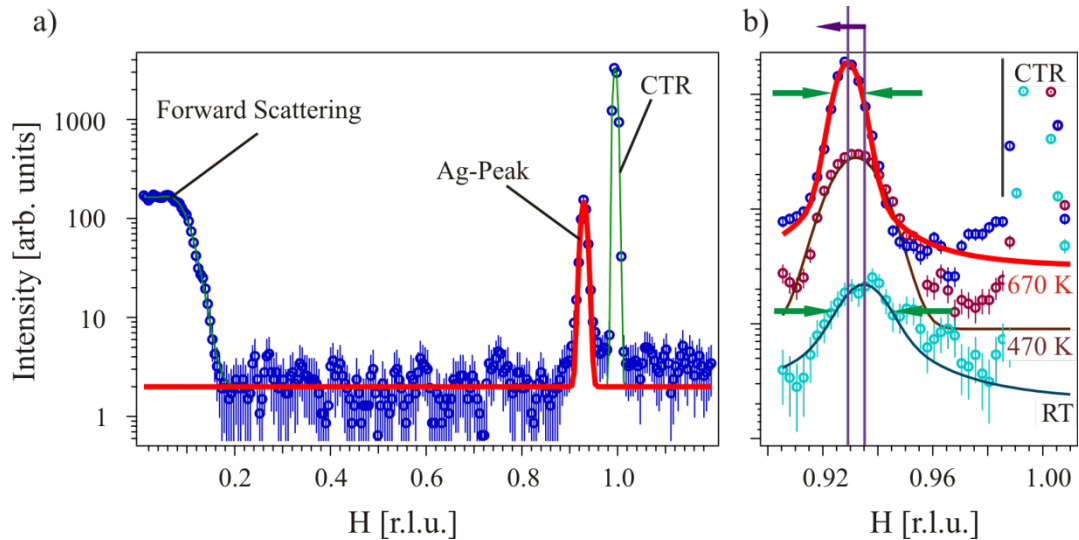


Fig. 4: Linescans along H in reciprocal lattice units from a $\text{Fe}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}$ film as deposited at RT and annealed to 470 K and 670 K. a) H -Scan from the origin at $H = 0$ through the Ag reflection and (10)-CTR at 670 K. Around the origin forward scattering can be seen. No additional reflections corresponding to any stripe phase can be detected. b) H -Scan through the (10)-CTR with high resolution. Note the increase in intensity, the decrease in FWHM (green arrows) and the shift in peak position (purple lines) with increasing annealing temperature.

The co-deposition of iron and silver at RT yields a binary mixture with the pure phases already starting to segregate. In the pure phase, iron adopts the substrate's in-plane lattice parameters, therefore building pseudomorphic 2-dimensional islands, while silver forms laterally relaxed domains. The periodicity in the silver domains differs from that of the Ru(0001) substrate and gives rise to additional reflections in the in-plane scattering pattern, close to the reflections of the substrate. Fig. 4 a)

shows an in-plane linescan from the origin of reciprocal space through this silver reflection and the (10)-CTR. The data is from the $\text{Fe}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}$ composition as deposited at RT and subsequently annealed to 470 K and 670 K.

The intensity close to the origin is due to forward scattering. Close to the (10)-CTR at $H = 1$ r.l.u. (reciprocal lattice units), the reflection from the silver phase can be seen. The silver reflection alters with annealing temperature as shown in Fig. 4 b). At RT, its broad intensity distribution shows the small correlation length of silver domains. With increasing annealing temperature, the Full Width at Half Maximum (FWHM) decreases, reflecting the increasing correlation length. At 670 K, the silver reflection sharpened to $\Delta H = 0.0103$ r.l.u., which is approximately the double of the FWHM of the (10)-CTR. In between the origin and the substrate's CTRs, no scattering signals other than the background and the silver reflection can be detected. This indicates that none of the expected stripe phase configurations as depicted in Fig. 2 coexists with the segregated pure iron and silver phases, indicating complete dealloying.

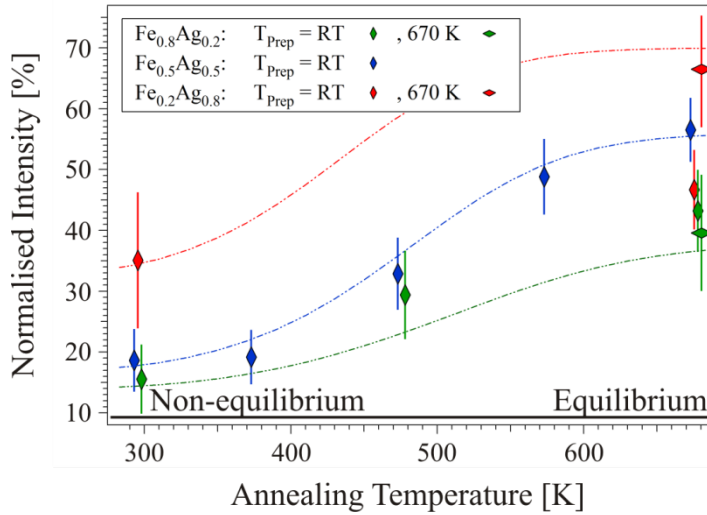


Fig. 5: Integrated intensities of silver reflections versus annealing temperature. The intensities are normalised to the CTRs' intensities and the total film coverage. The dotted line gives the expected intensities from a generalised logistic growth model as described in the text. Note that equilibrium can within reasonable timescales only be reached for high annealing temperature.

This is further supported by the time and temperature dependence of the integrated intensities of silver reflections. Integration of the intensities of silver reflections over the 2-dimensional Brillouin Zone scales with the amount of silver in pure silver domains. The integrated intensities of silver reflections are shown in Fig. 5 against the annealing temperatures for the three compositions studied. The annealing time has been 90 minutes at each step and the time until measurement at the respective annealing temperature has been 30 minutes. A saturation effect can be seen for the $\text{Fe}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}$ composition, which has been annealed for more than 300 minutes in total. This observation again indicates complete dealloying. It can be brought in line with a generalised logistic growth model [16], as plotted with broken lines in Fig. 5. Therein, the integrated intensity at RT corresponds to the initially segregated silver phase, i.e. the starting value, and reaches a saturation level given by the total amount

of silver in the film. During an initial stage of phase separation, spinodal decomposition [17] may have occurred on a short timescale [18, 19]. The further process of phase segregation is then dominated by diffusion with a diffusion constant D_T , dependent on temperature [18-20].

Within the error bars, scaling of the integrated intensities of silver reflections with the percentage of silver in the film is observed. Additionally, the mean silver domain grows proportionally to the diffusion constant D_T and the time $t^{1/5}$, in accordance with Binder and Stauffer [18]. This can be seen by inspection of the FWHM of silver reflections and is plotted against the annealing temperature in Fig. 6. The momentum transfer of silver reflections with increasing annealing temperature approaches the value given by the ratio of the bulk lattice constants a_{Ru}/a_{Ag} , indicating efficient strain relief in the silver domains. These observations and the absence of any detectable stripe phase reflection lead to the conclusion of complete phase separation into the pure iron and silver phases.

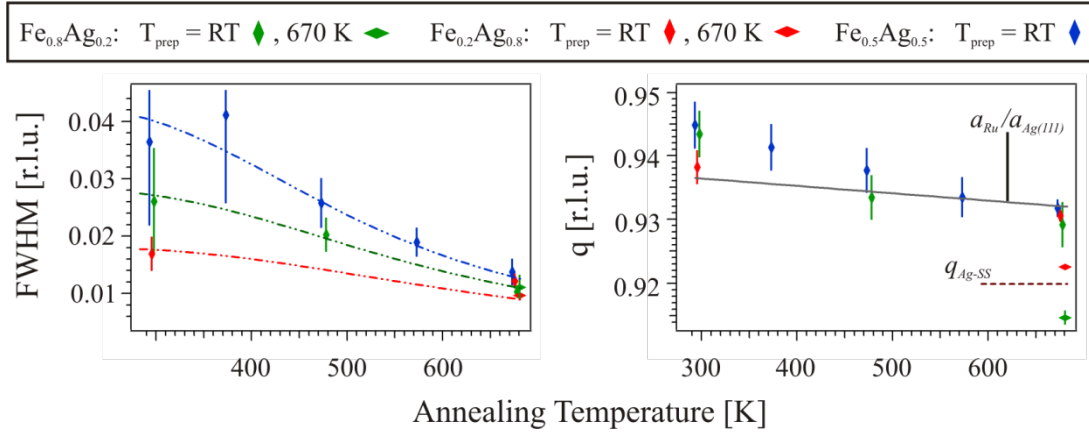


Fig. 6: FWHM and position of silver reflections against annealing temperature. The broken curves give the FWHM for domains growing with the diffusion constant D_T and the time $t^{1/5}$, in accordance with [18]. The silver reflections shift with annealing temperature and approach the ratio of the bulk lattice constants.

The detection limit for any given stripe phase depends of course on the correlation length of this stripe phase. Fig. 7 c) gives the detection limit against the correlation length. The detection limit is the coverage of the given stripe phase for which the associated scattered intensity is clearly distinguishable from the background. The detection limit for different sub-monolayer FeAg stripe phase configurations has been derived by simulating the respective scattering signal for various coverages and correlation lengths as shown in Fig. 7 a) and b). Besides the detection limit, Fig. 7 c) shows an ambiguous regime. A given combination of coverage and correlation length belongs into this regime if the respective scattered intensity can be distinguished from the noisy background, but its observation cannot be directly related to a stripe phase. This is the case for $\theta_{SP} = 0.1$ ML and $\xi_{SP} = 4 \lambda_{SP}$ in Fig. 7 a) and for $\xi_{SP} < 2 \lambda_{SP}$ and $\theta_{SP} = 0.3$ ML in Fig. 7 b).

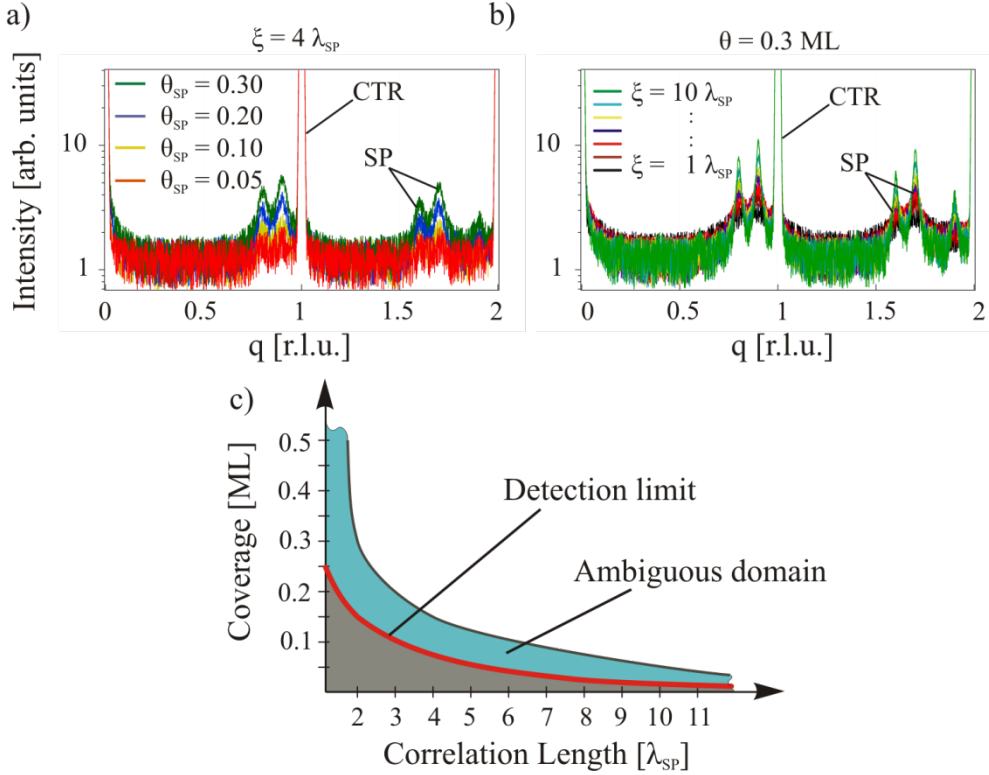


Fig. 7: Detection limit of FeAg stripe phases. a) Simulated scattering intensities from a FeAg stripe phase with given period $\lambda_{SP} = 10 \cdot a_{Ru}$ and correlation length ξ in the stripe phase for different coverages θ_{SP} . b) Simulated scattering intensities from the same stripe phase at a coverage of $\theta_{SP} = 0.3$ ML for different correlation lengths ξ_{SP} . c) The red curve reflects the detection limit, i.e. the stripe phase coverage that gives rise to a detectable scattering signal. Above the detection limit an ambiguous domain exists, where a scattering signal can be observed but cannot directly be assigned to a stripe phase.

FeAg/Ir(111)

Fe_xAg_{1-x} films with a coverage of 0.9 monolayers of have been co-deposited on a Ir(111) substrate at RT. An in-plane scattering dataset has been taken with the film as deposited. Samples have then been annealed to 670 K, where additional to the in-plane dataset three CTRs have been measured. At RT, no clearly detectable reflection besides the CTRs can be seen. A strong tendency to phase separate has been observed for compositions $x = 0.5$ and 0.7 when annealed to 670 K, similar to the findings on a Ru(0001) substrate. Surprisingly, the phase segregation in the $Fe_{0.3}Ag_{0.7}$ film has been found to be incomplete.

Fig. 8 shows in-plane scattering data from $Fe_{0.7}Ag_{0.3}/Ir(111)$ around the (01)-CTR as deposited at RT and annealed to 670 K. The absence of a silver reflection at RT indicates that no phase segregation is observable on the timescale of the experiment at this low temperature. The elevated background level as compared to the measurement at 670 K might thus be due to diffuse scattering from a completely random alloy, i.e. proportional to the square of the atomic form factor contrast. After annealing to 670 K, silver peaks are clearly visible around the (01)-CTR, reflecting the segregation of a pure silver phase.

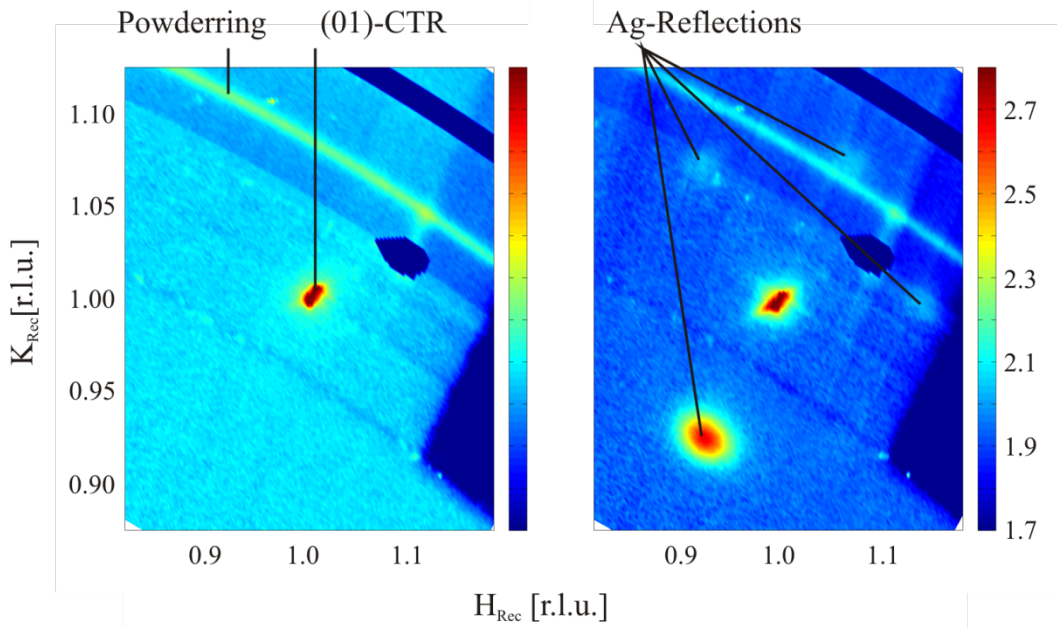


Fig. 8: In-plane scattering data from $Fe_{0.7}Ag_{0.3}/Ir(111)$ around the (01)-CTR. At RT (left), only the (01)-CTR and a powder ring can be seen. The background is higher than at 670 K (right), where silver reflections are visible around the CTR.

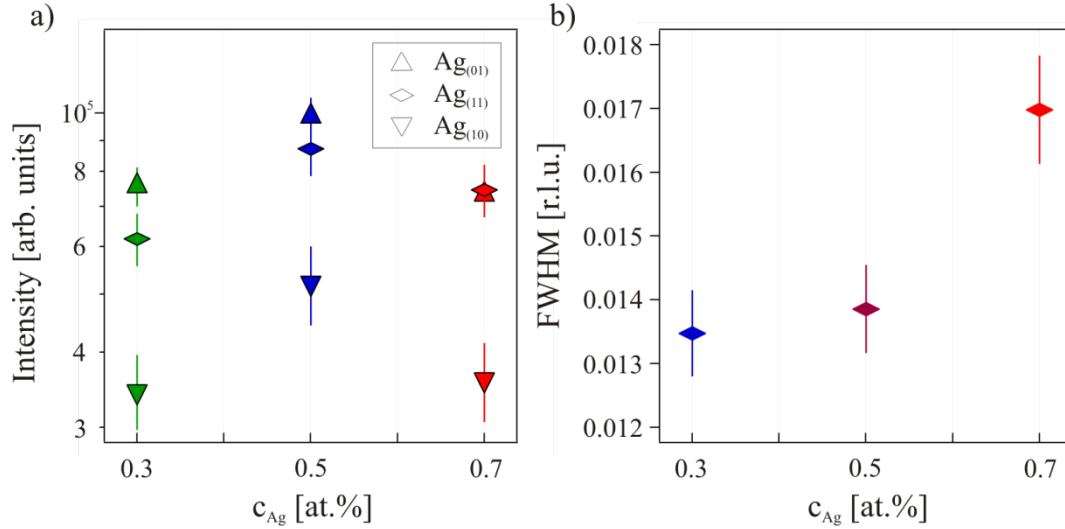


Fig. 9: a) Integrated intensities of silver reflections. Scaling with silver concentration is true aside for $c_{Ag} = 0.7$. b) FWHM of the silver reflections along the main crystallographic directions. For $c_{Ag} = 0.3$ and $c_{Ag} = 0.5$, sharp reflections are observed, while the reflections for $c_{Ag} = 0.7$ are significantly broader.

2D integration of the silver reflections gives the intensities shown in Fig. 9 a). The FWHM of the silver reflections obtained from linescans along the main crystallographic directions are given in Fig. 9 b). The integrated intensities for silver concentrations $c_{Ag} = 0.3$ and 0.5 scale well with the total amount of silver in the film, while for $c_{Ag} = 0.7$ the integrated intensities are lower. Interestingly, one observes sharp reflections for the first two concentrations, while the reflections for $c_{Ag} = 0.7$ are significantly broader. This indicates, that no complete dealloying of the $Fe_{0.3}Ag_{0.7}$

films has taken place. Inspection of the respective high resolution mesh scans leads to the observation of a ringlike intensity distribution around the CTRs, as displayed in Fig. 10 a). In a first order approximation, this ring can be treated as a 2-dimensional isotropic intensity distribution around the CTR, i.e. the intensity solely depends on the inplane momentum transfer Δq away from the CTR. In Fig. 10 b), the intensity is averaged over different directions through the CTR and plotted against the momentum transfer Δq . An isotropic correlation function with large periodicity and epitaxial relation to the underlying substrate can give rise to ringlike scattering phenomena observable around every CTR. Such long range correlations are most probably related to strain in the film. In the present case, pseudomorphic iron islands form a droplet phase in a silver matrix. An exponentially damped sinusoidal correlation function has been fitted to the data, yielding the periodicity $r_0 = 106$ lattice units and correlation length $\zeta = 30$ lattice units. An island size of 5 atoms in diameter was obtained, while the fit shows minor sensitivity to this parameter below 10 atoms in diameter.

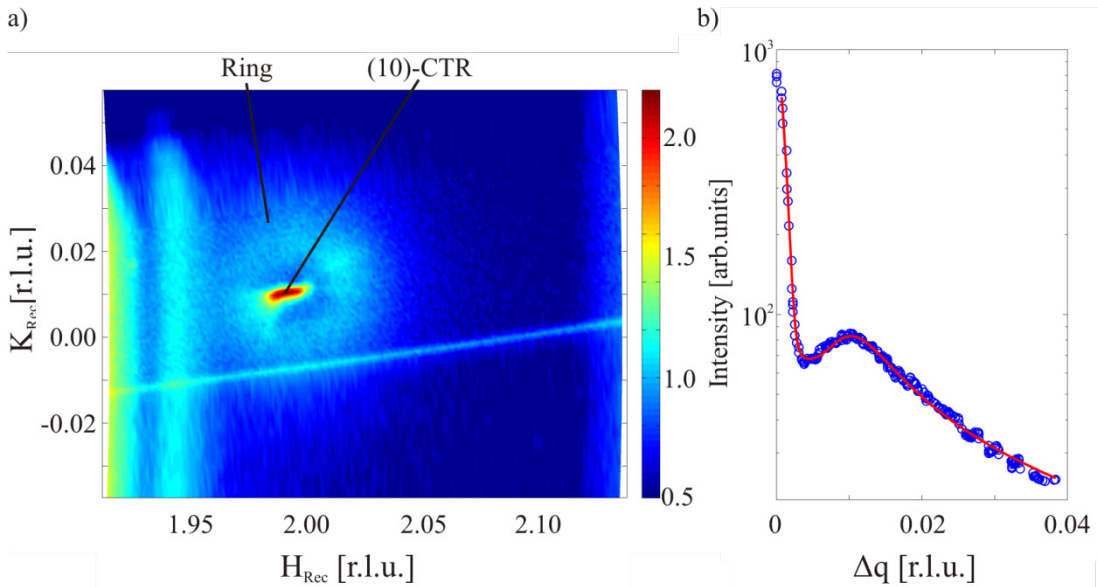


Fig. 10: a) In-plane scattering data from $Fe_{0.3}Ag_{0.7}/Ir(111)$ sample annealed to 670 K. Around the (10)-CTR a ringlike structure can be seen. b) The ring is treated as isotropic distribution around the CTR. Intensity is averaged over different directions through the CTR and plotted against the momentum transfer difference Δq to the CTR. The red line is a fit using an exponentially damped sinusoidal correlation function.

Summary and Outlook

Within the framework of this thesis, ultrathin films of Fe_xAg_{1-x} have been studied on a Ru(0001) and a Ir(111) substrate. Dealloying of the submonolayer films prepared at room temperature (RT) has been observed on both substrates after annealing to 670 K, a temperature close to the desorption temperature of the film materials. The phase segregation into the pure phases is, however, found to be more pronounced in the case of $Fe_xAg_{1-x}/Ru(0001)$, where a generalised logistic growth model can be applied to the growth of silver domains. In case of $Fe_xAg_{1-x}/Ir(111)$, the dealloying is also evident at 670 K, but contrarily to $Fe_xAg_{1-x}/Ru(0001)$, it can hardly be observed

at RT. Additionally, a metastable phase with Fe droplets in a Ag matrix has been found for $\text{Fe}_{30}\text{Ag}_{70}/\text{Ir}(111)$, indicating that 2-dimensional alloying of $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}$ mixtures may become possible with the appropriate choice of substrate.

This thesis is part of a combined experimental and theoretical project on the study of confined binary alloys at the department for Low-Dimensional and Metastable Materials at the Max-Planck-Institute for Metals Research. Prospective studies will address the theoretical description of 2-dimensional binary alloys. Therein, the role of chemical interactions of film materials with the substrate will be investigated. In a more sophisticated theoretical model, charge transfer from one film material to the other as well as between the film materials and the substrate might be taken into account. From the experimental side, especially spectroscopic methods, e.g. XPS, could address the question of charge transfer.

Kapitel 1

Einleitung

Bereits gegen Ende der Kupferzeit wurden einige der Möglichkeiten erkannt, die das Legieren verschiedener metallischer Elemente zu einem neuen Material mit sich bringt. Während zunächst noch hauptsächlich Arsenverunreinigungen im Kupfer zu einem härteren Werkstoff führten, verstand man bald, dass die gezielte Beimengung von Zinn zu Kupfer ein wesentlich hochwertigeres Material zur Herstellung von Werkzeugen und Waffen hervorbrachte. Diese Legierung prägte eine ganze Epoche, die heute nach ihr benannte Bronzezeit. Das beständige Forschen nach neuartigen Materialien brachte über die Jahrtausende eine Vielzahl von Werkstoffen mit überaus nützlichen Eigenschaften hervor. Aus heutiger Sicht gehören rostfreie und hochfeste Stähle, die im Maschinenbau und Bauwesen von großer Bedeutung sind, sicherlich zu den wichtigsten Errungenschaften im Bereich der Legierungen. Der Bedarf an neuen Materialien hat seither jedoch nicht abgenommen, sondern ist eher noch gestiegen. Extrem leichte und hochbelastbare Legierungen sind weiterhin ein hochaktuelles Thema, beispielsweise in der Luft- und Raumfahrttechnik aber auch in der Medizintechnik.

Der Begriff der Legierung stammt aus der Chemie und bezeichnet ein Material mit metallischen Eigenschaften, das aus zwei oder mehr chemischen Elementen besteht, von denen mindestens eines ein Metall ist. Bedenkt man, dass die Metalle den größten Teil des Periodensystems einnehmen, so ergibt sich bereits für die binären Legie-

rungen, das sind Legierungen, die aus zwei Elementen bestehen, eine fast unermessliche Kombinationsvielfalt. Dieses weite Feld wird lediglich dadurch eingeschränkt, dass sich einige der prinzipiell möglichen Legierungen bei moderaten Temperaturen und Drücken entmischen. Bei einem Teil dieser binären Kombinationen ist die Tendenz zum Entmischen so stark ausgeprägt, dass sich auch eine gemischte flüssige Phase nicht herstellen lässt. Auf diese Beobachtung soll weiter unten und in Kapitel 2 ausführlicher eingegangen werden. Die Eigenschaften einer Legierung werden neben ihrer Zusammensetzung vor allem von ihrem Gefüge, das heißt ihrer Mikrostruktur, bestimmt. Unterschiedliche thermische Behandlungen ermöglichen gezielte Veränderungen im Gefüge. Dies wird unter anderem in der Wärmebehandlung von Stählen genutzt, um Härte und Zähigkeit einzustellen.

Neben den durch das Volumen geprägten Eigenschaften, wie zum Beispiel Festigkeit und Elastizität, treten weitere bemerkenswerte Effekte an ultradünnen Filmen auf. Die Erforschung der Eigenschaften dünner metallischer Filme hat in den letzten Jahrzehnten eine Vielzahl an technologischen Errungenschaften ermöglicht. Hervorgehoben seien hier die rasch voranschreitende Entwicklung der magnetischen Speichermedien und in der Katalysatortechnik.

Ende der 80 Jahre entdeckten Albert Fert und Peter Grünberg zeitgleich¹, dass sich der elektrische Widerstand in einem dünnen magnetischen Schichtsystem unter dem Einfluss äußerer magnetischer Felder verändern lässt. Der sogenannte *Giant Magnetoresistance* Effekt kam bereits kurze Zeit später im Lesekopf moderner Festplatten zum Einsatz und ermöglichte in den darauffolgenden Jahren einen starken Anstieg der Speicherdichte. Die aktuelle Entwicklung in der Computernutzung, bei der speziell multimediale Inhalte in ständig zunehmender digitaler Qualität Anwendung finden, verlangt jedoch nach immer höheren Speicherkapazitäten. Mit zunehmender Speicherdichte nimmt gleichzeitig die Größe der Bereiche ab, die ein Bit – die kleinste Informationseinheit – repräsentieren. Man nähert sich dem superparamagnetischen Limit, bei dem die Größe einer magnetischen Domäne so gering ist, dass ihre Magnetisierung bereits bei Raumtemperatur spontan umgekehrt werden kann. Dies würde in geringer Zeit zu Datenverlust führen. Den nächsten Schritt auf dem Weg zu noch höheren Speicherdichten bieten Speicher mit senkrechter magnetischer Prägnung, dem sogenannten *perpendicular magnetic recording* [21, 22]. Die senkrechte Prägnung lässt sich in ultradünnen magnetischen Filmen aufgrund der üblicherweise starken magnetischen Anisotropie erreichen. Einen vielversprechenden Ansatz für die angestrebten Speicherdichten von über einem TBit/in² bietet die Nanostrukturierung von magnetischen Filmen. Dabei sollen die magnetischen Nanostrukturen aus einzelnen magnetischen Domänen bestehen [11]. Ein Bit ließe sich so auf nur eine Domäne mit Strukturweiten im Bereich weniger Nanometer beschränken. Eine mögliche Realisierung ist in Abb. 1.1 skizziert. Neben der Frage, wie sich eine solche Nanostrukturierung in magnetischen Filmen erzielen und stabilisieren lässt, stellt sich aber auch die Frage nach geeigneten Materialkombinationen. Insbesondere neuartige Eisen- oder Kobaltlegierungen mit stark erhöhtem magnetischen Moment pro magnetischem Atom sind hier von großem Interesse.

¹ Albert Fert und Peter Grünberg wurden 2007 für ihre Entdeckung des GMR-Effekts mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet.

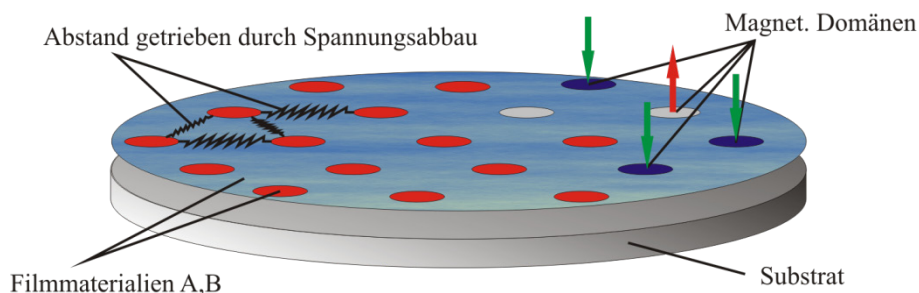


Abb. 1.1: Skizze einer sogenannten Tröpfchenphase in einem zweidimensionalen Film aus im Volumen nicht mischbaren Elementen. Filmmaterial A bildet kleine 2D-Inseln in einer Matrix aus Filmmaterial B. Die Größe und der Abstand der Inseln sind durch den Spannungsabbau im Film getrieben. Nanostrukturierte Filme mit magnetischen Domänen ließen sich damit realisieren.

Oberflächenlegierungen sind zudem bezüglich ihrer katalytischen Eigenschaften hoch interessant². Die Verwendung von bimetallichen dünnen Filmen als Oberfläche eines Katalysators beeinflusst dessen katalytische Aktivität gleich in zweifacher Hinsicht. Zunächst können in der Oberfläche auftretende Verspannungen die Aktivität erhöhen, wie beispielsweise bei der Ammoniaksynthese an ultradünnen Eisenfilmen auf der Ru(0001)-Oberfläche [23]. Eine zusätzliche Erhöhung der Aktivität kann durch den bifunktionalen Effekt, ein synergetisches Zusammenwirken der Elemente an der Oberfläche, erzielt werden [24]. Dieser Effekt macht die Pt/Ru-Elektrode zu einem Modellsystem für verschiedene Brennstoffzellen [7, 8, 25]. Auch hier besteht ein hohes Interesse an neuartigen Materialkombinationen, die sich ideal ergänzen, oder auch nur ein bisher verwendetes, stetiger Preissteigerung ausgesetztes Material wie Rhodium³, ersetzen könnten.

Die Eigenschaften eines Materials weichen, wie eingangs erwähnt, in ultradünnen Filmen oft von denen im Volumen ab. Die veränderten Eigenschaften an Oberflächen und in dünnen Filmen ergeben sich im Allgemeinen aus der reduzierten Anzahl an umgebenden Atomen in der obersten Atomlage und damit aus einer verringerten Anzahl an Wechselwirkungspartnern. Eine solche Veränderung in den atomaren Wechselwirkungen könnte sich aber nicht nur auf die Eigenschaften eines Materials auswirken, sondern auch die Tür zu neuen Materialkombinationen öffnen. Legierungen aus im Volumen nicht mischbaren Metallen könnten an Oberflächen oder in ultradünnen Filmen realisiert werden. Eines der bekanntesten Beispiele für eine solche Oberflächenlegierung ist das Gold-Nickel-System. Während Gold und Nickel im Volumen bei moderaten Temperaturen keine Mischung eingehen, bildet sich bei geringen Mengen von Gold auf der (110)-orientierten Nickeloberfläche eine Oberflächenlegierung [26, 27]. Weitere Experimente an ultradünnen Filmen ähnlicher Systeme konnten zeigen, dass die Beschränkung des Systems auf die Ebene des ultradünnen Films Legierungen aus im Volumen nicht mischbaren Metallen prinzipiell ermöglicht [4]. Etliche offene Fragen verbleiben aber hinsichtlich der korrekten

² Gerhard Ertl wurde 2007 für seine Studien von katalytischen Prozessen auf festen Oberflächen mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.

³ Rhodium erzielte in den letzten fünf Jahren eine Preissteigerung von zirka 87% pa und ist derzeit mit einem Preis von \$US 10010,- je Feinunze notiert.

theoretischen Beschreibung einer solchen Legierung, und damit hinsichtlich der Möglichkeit, genaue Vorhersagen über die Mischbarkeit zweier Elemente treffen zu können. Präzise Vorhersagen gehen mit der Kenntnis der elektronischen Struktur einer Mischung einher, womit deren Eigenschaften letztlich berechnet werden könnten. Wäre diese Stufe erreicht, so ließen sich die benötigten Elemente für eine gewünschte Eigenschaft errechnen: ein von Materialwissenschaftlern lange gehegter Traum wäre in Erfüllung gegangen.

Diese Fragestellung ist sowohl für die zuvor beschriebenen technischen Anwendungen, als auch aus wissenschaftlicher Sicht von fundamentalem Interesse. Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zum Verständnis der Stabilität in zweidimensionalen metallischen Mischungen aus im Volumen nicht mischbaren Systemen und befasst sich mit der Frage nach den Wechselwirkungen, die eine solche Legierungsbildung bedingen. Eisen und Silber sind im Volumen bis in die flüssige Phase nicht mischbar und stellen somit ein Modellsystem zur Untersuchung der Stabilität von im Volumen nicht mischbaren Systemen in reduzierten Dimensionen dar.

Das folgende Kapitel gibt zunächst einen Überblick über die Theorie binärer Legierungen. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der theoretischen Beschreibung zweidimensionaler binärer Legierungen auf einem Trägermaterial. Daraus geht hervor, dass der durch die Wahl des Trägermaterials beeinflusste Spannungsabbau im Film sich entscheidend auf die Stabilität im Film auswirken kann. In der Fachliteratur berichtete experimentelle Erkenntnisse an ähnlichen Systemen, sowie theoretische Vorhersagen aus *first-principle*-Berechnungen werden zusammengefasst. Kapitel 3 stellt die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Stoffsysteme FeAg/Ru(0001) und FeAg/Ir(111) vor. Aus der theoretischen Beschreibung der Legierungen wird hervorgehen, dass sich die Mischungs- oder Entmischungstendenzen bereits in einem frühen Stadium der Phasensegregation über eine Nahordnung im Film widerspiegeln. Die Kenntnis dieser Nahordnung, das heißt der Korrelationen in einer Mischung lassen somit Rückschlüsse auf die dominanten Wechselwirkungen zu. Die bevorzugten Methoden zur Untersuchung von atomaren Korrelationen sind Streumethoden. Die Grundlagen der Röntgenstreuung, sowie die weiteren verwendeten analytischen Methoden werden in Kapitel 4 behandelt. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte und gebaute Ultrahochvakuum-Kammer zur *in-situ* Echtzeituntersuchung ultradünner Legierungsfilme wird in Kapitel 5 vorgestellt. Die Beschreibung experimenteller Details folgt in Kapitel 6. Die Ergebnisse der oberflächensensitiven Röntgenbeugungsexperimente werden in Kapitel 7 und Kapitel 8 vorgestellt und diskutiert. Kapitel 9 fasst die Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick auf noch bestehende wissenschaftliche Herausforderungen zum Thema niederdimensionaler Legierungen.

Kapitel 2

Binäre Legierungen

Im Folgenden soll zunächst ein Überblick über die Theorie binärer Legierungen im Volumen gegeben und die Besonderheiten von niederdimensionalen Legierungen, speziell in ultradünnen Filmen an Oberflächen aufgezeigt werden. Die Vorhersagen aus der theoretischen Beschreibung zweidimensionaler Legierungen für die hier behandelten, sowie für ähnliche Systeme werden angegeben. Bereits vorhandene experimentelle Erkenntnisse an diesen Systemen werden den theoretischen Vorhersagen gegenübergestellt und offene Fragen aufgezeigt. Weiterführende theoretische Abhandlungen zum Thema Ordnung und Stabilität in Legierungen findet der interessierte Leser unter anderem in den exzellenten Werken von Khachatryan [28], Ducastelle [29] und de Fontaine [30].

2.1 Binäre Legierungen im Volumen

Kristallisiert eine Mischung A_xB_{1-x} auf einem gemeinsamen Gitter, so spricht man von einem binären Substitutionsmischkristall. Die Betrachtung ist im Folgenden auf eben diese Substitutionsmischkristalle beschränkt, da die relativ geringen Unterschiede der Atomradii bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systemen die

Bildung interstitieller Mischkristalle nicht zulässt. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die freie Energie $F = U - TS$ des Substitutionsmischkristalls minimiert. Im Allgemeinen wird dies bei tiefen Temperaturen über die Minimierung der Energie U einer Konfiguration realisiert, das heißt die Ordnungstendenz überwiegt, während bei hohen Temperaturen die Maximierung der Entropie S , das heißt der Unordnung im Kristall, dominiert. Die Konfigurationsenergie einer binären Mischung ist in einem einfachen Ising-Modell über

$$U = \frac{I}{2} \sum_{n,m} V_{eff} c_n c_m \quad (2.1)$$

mit den Besetzungszahlen $c_n, c_m = \{0,1\}$ für Atome vom Typ A oder B gegeben. Die Summe läuft über alle Gitterplätze n,m . Die effektive Paarwechselwirkung ist über $V_{eff} = 2V_{AB} - V_{AA} - V_{BB}$ gegeben, wobei V_{AA} und V_{BB} die Wechselwirkungen zwischen gleichen Spezies und V_{AB} die Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Spezies beschreibt. Beschränkt man die Wechselwirkung auf nächste Nachbarn, so ergibt sich aus Gl. (2.1) für attraktive chemische Wechselwirkung zwischen gleichen Atomen mit $V_{eff} > 0$ die Trennung in die beiden reinen Phasen. Bei $V_{eff} < 0$ sind ungleiche Nachbarn bevorzugt, womit das System eine Überstruktur ausbilden kann. In beiden Fällen kann mit zunehmender Temperatur einen Phasenübergang in eine ungeordnete Mischung auftreten, in der der Beitrag der Entropie zur freien Energie überwiegt. Die Stabilitätsdiagramme eines Systems mit Phasenseparation in die reinen Phasen sowie eines Systems mit Ordnungs-Unordnungs-Übergang ist in Abb. 2.1 schematisch dargestellt.

In einer ungeordneten Mischung wird die Besetzung der Gitterplätze jedoch nur selten ohne Korrelation zwischen benachbarten Gitterplätzen sein. Vielmehr sind aufgrund der Wechselwirkungen V_{eff} auch in der ungeordneten Phase bestimmte Konfigurationen energetisch günstiger. Das System bildet eine Nahordnung aus. Dies drückt sich bei einer Tendenz zum Bilden einer geordneten Überstruktur durch eine bevorzugte Nachbarschaft von ungleichen Atomen aus, während die Tendenz zur Entmischung durch bevorzugte AA und BB Paare gekennzeichnet ist. Die Nahordnung lässt sich über die *Warren-Cowley* Short-Range-Order (SRO) Parameter [31] charakterisieren: sei der Ursprung mit einem Atom B besetzt und $P_{BA,lmn}$ die Wahrscheinlichkeit ein Atom A am Gitterplatz mit Koordinaten l,m,n anzutreffen, so ergibt sich für den SRO-Parameter

$$\alpha_{lmn} = 1 - P_{BA,lmn} / c_A = 1 - P_{AB,lmn} / c_B. \quad (2.2)$$

Eine ideal ungeordnete Mischung zeichnet sich demnach durch $\alpha_{lmn} = 0$ für alle Gitterplätze lmn aus. Der SRO-Parameter für den nächsten Nachbarn ist über α_1 gegeben. Ein negativer Wert von α_1 beschreibt folgerichtig eine Vorstufe zu geordneten Überstrukturen, während ein positiver Wert für Clusterbildung, das heißt eine Tendenz zum Entmischen steht.

Ein bekanntes Beispiel für den ersten Fall ist der Ordnungs-Unordnungs-übergang im $\text{Cu}_x\text{Au}_{1-x}$ -System [3, 32]. Bei höheren Temperaturen besetzen Kupfer- und Goldatome nur scheinbar ohne Korrelation ein fcc-Gitter. Die vorhandene Nahordnung spiegelt die Tendenz zur Überstrukturbildung wider. Unterhalb der Ordnungs-Unordnungsline bildet sich für Cu_3Au (und CuAu_3) die $L1_2$ Ordnung aus, mit Gold (Kupfer) auf den Ecken und Kupfer (Gold) auf den Flächenzentrierten eines fcc-

Kristalls, während sich für CuAu die $L1_0$ -Ordnung ergibt. Ein Beispiel für den zweiten Fall ist die Phasenseparation von Gold und Platin bei tieferen Temperaturen, während bei Temperaturen über dem kritischen Punkt (1260°C) für alle Mischungsverhältnisse eine ungeordnete Phase auftritt [3].

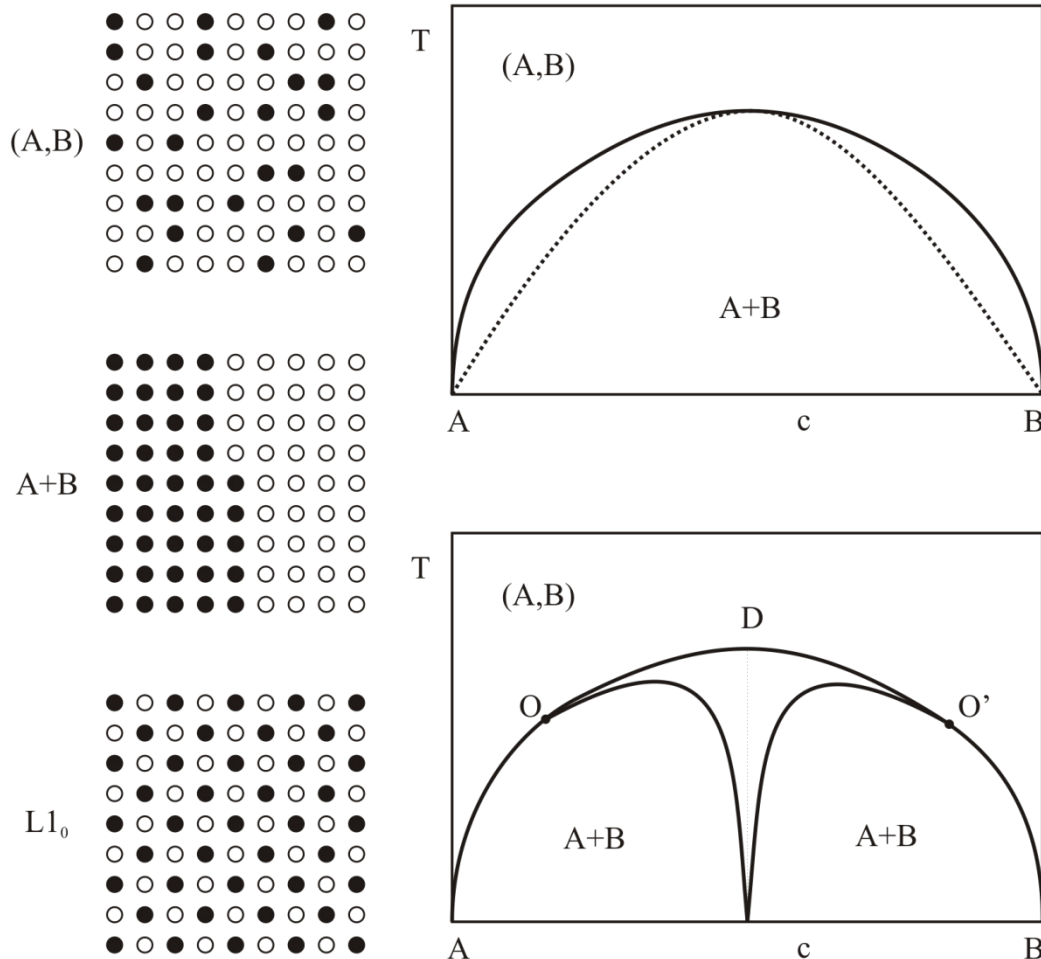


Abb. 2.1: Stabilitätsdiagramme für ein System mit reiner Phasenseparation (oben) und Überstrukturbildung (unten). (A,B) beschreibt die ungeordnete Mischung, A+B die Phasenseparation in die reinen Phasen und $L1_0$ eine geordnete Konfiguration. Die durchgezogenen und die gestrichelte Linie im oberen Diagramm geben die Löslichkeitskurve und die Spinodale wieder. Die Linie ODO' im unteren Diagramm ist die Ordnungs-Unordnungslinie.

In einer Legierung aus Elementen mit unterschiedlicher Atomgröße sind Verzerrungen im Gitter, wie in Abb. 2.2 skizziert, zu erwarten. Ein Atom der Sorte A in einer Matrix aus B-Atomen wirkt als Punktdefekt und übt im Allgemeinen eine Kraft auf die umliegenden Atome aus. Diese relaxieren von ihren Positionen $\mathbf{R}_{i,0}$ im idealen Gitter zu $\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_{i,0} + \mathbf{u}_{Ri}$. In der Energiebilanz sind demnach neben den bereits diskutierten chemischen Wechselwirkungen noch die spannungsinduzierten Wechselwirkungen zu berücksichtigen.

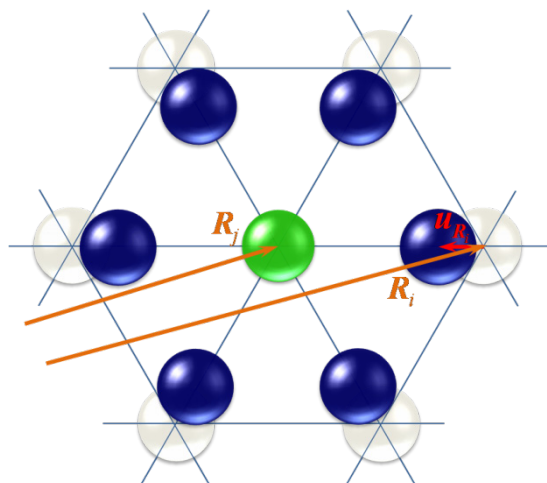


Abb. 2.2: Verrückungen \mathbf{u}_R der Atome im Gitter aufgrund eines Fremdatoms am Ort \mathbf{R}_j . Die Atompositionen \mathbf{R}_i im unrelaxierten Gitter sind durch die grauen Kugeln an den Schnittpunkten der blauen Linien angedeutet.

Die potentielle Energie der elastischen Gitterdeformation einer gemischten Phase erhöht die Gesamtenergie des Systems gegenüber der der entmischten Phasen. Damit können die spannungsinduzierten Wechselwirkungen in einem Volumensystem grundsätzlich nur die Phasenseparation in die reinen Phasen begünstigen. Dies lässt sich am Beispiel einer AuNi-Mischung verdeutlichen. Gold und Nickel besitzen eine attraktive chemische Wechselwirkung und würden demnach bei niedrigen Temperaturen eine Überstruktur bilden. Der Beitrag der spannungsinduzierten Wechselwirkung überwiegt jedoch in der Bilanz gegenüber der chemischen Wechselwirkung, womit das AuNi-System ein kanonisches Beispiel für spannungsinduziertes Entmischen darstellt.

Betrachtet man allgemein ein System aus zwei Elementen mit unterschiedlichen Atomgrößen auf einem gemeinsamen Gitter, so erkennt man unmittelbar, dass die Verzerrungsenergie, die aufgebracht werden muss um diese Elemente zu mischen, mit deren Gitterfehlpassung ansteigt. Dies führt dazu, dass gemeinhin Elemente, deren Atomradii um mehr als 15 % voneinander abweichen im Volumen keine Legierung bilden. Hume-Rothery formulierte diese Erkenntnis bereits 1935 in der ersten seiner vier phänomenologischen Regeln für Substitutionsmischkristalle [33].

Die Stabilität einer gegebenen Phase mit Konfiguration σ und Gitterkonstante a_σ wird über deren Bildungsenthalpie

$$\Delta H_O = H(\sigma, a_\sigma) - x \cdot H_A(a_A) - (1-x) \cdot H_B(a_B) \quad (2.3)$$

beschrieben. Sie gibt die Differenz der Enthalpie $H(\sigma, a_\sigma)$ zu den mit den Konzentrationen gewichteten Enthalpien $H_A(a_A)$ und $H_B(a_B)$ der reinen Phasen mit den Gitterkonstanten a_A und a_B an. Eine gegebene Phase ist demnach bei negativen Werten von ΔH_O stabil, bei positiven Werten instabil.

Das in dieser Arbeit untersuchte System aus Eisen und Silber ist ein herausragendes Beispiel für eine im Volumen nicht mischbare Metallkombination. Die Bildungsenthalpie aller denkbaren Konfigurationen ist positiv. Die Mischbarkeitslücke erstreckt sich demnach über den gesamten Konzentrationsbereich. Die minimale Bildungsenthalpie nimmt dabei im zentralen Konzentrationsbereich ($0.2 < c_{\text{Fe}} < 0.8$)

ausschließlich Werte über 0.25 eV/Atom an [34]. Damit reicht die Mischbarkeitslücke, wie in Abb. 2.3 skizziert, bis weit in die flüssige Phase.

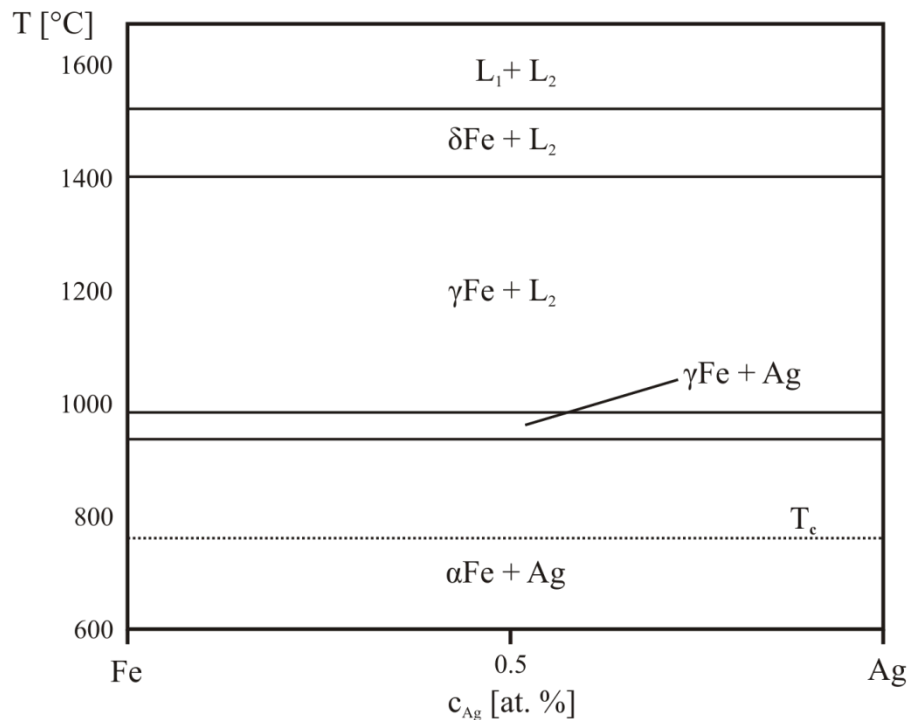


Abb. 2.3: Schematische Darstellung des binären Phasendiagramms von Eisen und Silber nach [3].

2.2 Binäre Legierungen in reduzierten Dimensionen

Beschränkt man ein System auf eine reduzierte Geometrie – das sind zum Beispiel Multilagensysteme, Cluster, die Oberfläche eines Kristalls oder ein zweidimensionaler Film – so können, bedingt durch die Beschränkung des Systems, interessante Veränderungen in dessen Eigenschaften auftreten. Die Änderung einer Eigenschaft geht mit einer Änderung in den atomaren Wechselwirkungen einher. Ein solcher *Confinement*-Effekt könnte sich somit auch auf das Phasenverhalten binärer Legierungen auswirken. Es stellt sich demnach die Frage, ob sich die Bilanz zwischen den Wechselwirkungen, die im Volumen zum Entmischen führt, allein aufgrund einer solchen Beschränkung auf reduzierte Dimensionen verändern wird.

Der Wettstreit der beiden gegenläufigen Tendenzen des chemischen Ordnens und des spannungsinduzierten Entmischens kann in der ungeordneten Mischung über Ordnungsfuktuationen beobachtet werden. So konnten Reichert *et al.* in Streuexperimenten am AuNi-Volumenkristall die diffuse Streuung der Ordnungsfuktuationen in eine Z1-Struktur beobachten [35], wonach diese Überstruktur im Volumen energetisch nur geringfügig ungünstiger ist als die Entmischung in die reinen Phasen. Dieses Ergebnis erklärt die Beobachtung von Dressler *et al.* [36] an AuNi-Multilagen.

Die Spannungsenergie scheint in diesem Multilagensystem leicht verringert, wodurch der chemische Energiebeitrag überwiegt und die Bildung einer stabilen Überstruktur ermöglicht wird.

Eine Vielzahl von im Volumen phasenseparierenden Systemen wurde in den vergangenen Jahren untersucht und einige davon zeigten interessante Oberflächeneffekte: Au bildet auf Ni(110) bei niedrigen Bedeckungen eine Oberflächenlegierung, in der Nickelatome in der Oberfläche durch Goldatome ersetzt werden [26], während Pb auf Ag(111) bei einer Bedeckung von 0.3 Monolagen eine geordnete Überstruktur bildet [37]. Tersoff erkannte dies als generellen Trend bei Systemen, deren Mischbarkeit im Volumen durch die Unausgeglichenheit in den Atomradien verhindert wird [4]. In einem ultradünnen Film von beispielsweise Blei auf einem Silbersubstrat beschränken die hohen elastischen Energien, die benötigt würden um ein Bleiatom im Gitter der Silberatome zu lösen, die Bleiatome auf die Oberflächenlage. In der Oberflächenlage sind die Wechselwirkungen aufgrund der reduzierten Anzahl an Koordinationspartnern verändert. Dadurch kann sich die Bilanz zwischen chemischer und spannungsinduzierter Wechselwirkung zugunsten der chemischen Wechselwirkungen verschieben, womit geordnete Oberflächenlegierungen dieser Elemente ermöglicht werden.

Die Frage ist nun, wie bei Elementen, die keine derartige Oberflächenlegierung bilden, da ihre Entmischungstendenz wie zum Beispiel bei Eisen und Silber zu stark ausgeprägt ist, dennoch eine Mischung erzielt werden kann. Abb. 2.4 skizziert die Beschränkung eines stark phasenseparierenden Volumensystems auf einen zweidimensionalen Film und eine mögliche, daraus resultierende Auswirkung auf die Bildungsenthalpie. In diesem zweidimensionalen Film ist die Bildungsenthalpie zwar reduziert, jedoch immer noch durchgehend positiv. Demnach würde nachwievor für alle Mischungsverhältnisse eine Phasensegregation in die reinen Phasen auftreten. Dies könnte zum Beispiel auf ein binäres System zutreffen, dessen Entmischung sowohl von den chemischen als auch von den elastischen Wechselwirkungen getrieben wird. Bringt man den Film jedoch in Kontakt mit einem Trägermaterial, so kann dieses als äußeres Kraftfeld angesehen werden, das die Bilanz der Wechselwirkungen im Film zusätzlich verändert. Diese Situation ist in Abb. 2.4 unten beispielhaft dargestellt und würde im mittleren Konzentrationsbereich zu geordneten Strukturen führen, während bei starkem Überschuss einer der beiden Elemente eine Phasensegregation in dessen reine Phase und eine Mischungsphase auftritt.

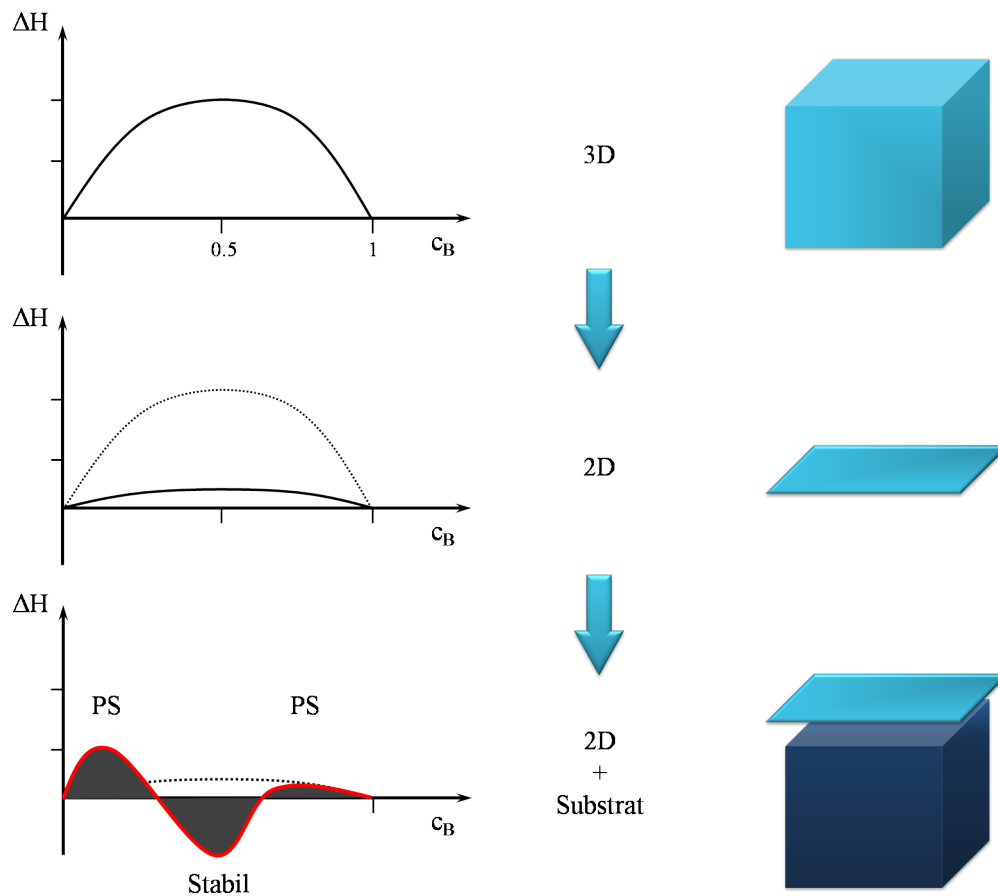


Abb. 2.4: Schematische Darstellung einer möglichen Veränderung in der Bildungsenthalpie ΔH durch Beschänkung eines binären, im Volumen nicht mischbaren Systems auf einen zweidimensionalen Film und bei Adsorption des Films auf einem Trägermaterial. Der zweidimensionale Film weist eine über den gesamten Konzentrationsbereich reichende Mischbarkeitslücke auf, das heißt die Bildungsenthalpie jeder Konfiguration einer beliebigen Mischung ist positiv. Die Bildungsenthalpie ist hier im Falle eines zweidimensionalen Films auf einem Trägermaterial verändert und zeigt zwischen den beiden phasenseparierenden Bereichen (PS) einen negativen Bereich mit stabilen Mischungskonfigurationen.

Der dominante Einfluss des Trägermaterials wird in diesem einfachen Bild in der Veränderung der elastischen Verspannung im Film liegen. Betrachtet man die Filmmaterialien in einem Hartkugelmodell, so ließe sich die Verspannung zwischen den Filmmaterialien abbauen, indem das Trägermaterial derart gewählt wird, dass seine Gitterkonstante in der Oberfläche zwischen denen der beiden Filmmaterialien liegt. Die Gitterfehlpassung

$$\varepsilon = \frac{a_{\text{Film}} - a_{\text{Substrat}}}{a_{\text{Substrat}}} \quad (2.4)$$

des einen Filmmaterials ist demnach positiv, die des anderen negativ, wie in Abb. 2.5 skizziert. Idealerweise ließen sich so die Verspannungen im Film über die Bildung geordneter Überstrukturen fast vollständig abbauen.

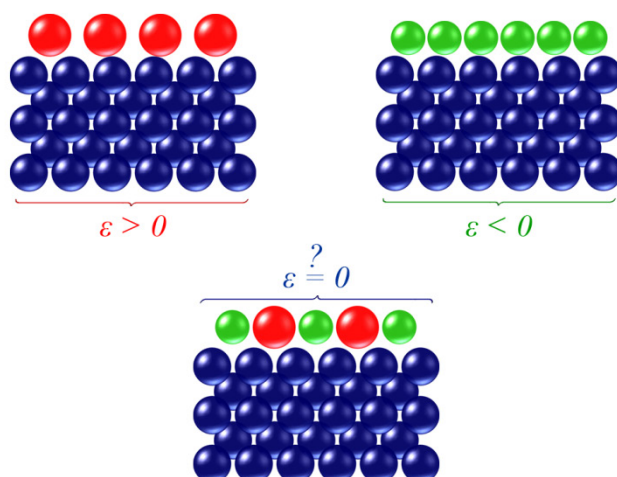


Abb. 2.5: Schematische Darstellung des möglichen Verspannungsabbaus in einem ultradünnen Film bei geeigneter Wahl des Substrats. Die Filmmaterialien haben etwa gleich große, aber entgegengesetzte Gitterfehlanpassungen zum Substrat.

Diesem Modell folgt die aktuelle theoretische Beschreibung zweidimensionaler Legierungen [14, 15]. Es behandelt die Wechselwirkungen im Film über kurzreichweitige chemische und langreichweitige spannungsinduzierte Wechselwirkungen. Der Einfluss des Substrats wird über eine Potentiallandschaft beschrieben, dessen Periodizität durch die Gitterkonstante des Substrats gegeben ist. Die Atome im Film können von den idealen Gitterpositionen des Substrats in ihre Gleichgewichtslage relaxieren, wobei die potentielle Energie der elastischen Verspannung im Film reduziert wird. Damit wird auch die Enthalpie dieser Mischungskonfiguration gesenkt. Bei der Berechnung der zugehörigen Bildungsenthalpie nach Gl. (2.3) sind nun die Enthalpien $H_A(a'_A)$ und $H_B(a'_B)$ der beiden reinen Phasen der Filmmaterialien auf dem Substrat zu berücksichtigen. Die reinen Phasen werden jedoch, im Gegensatz zur Konstellation im Volumen, im Allgemeinen ebenfalls eine Verspannung aufweisen und daher mit $H_A(a'_A) > H_A(a_A)$ und $H_B(a'_B) > H_B(a_{A,B})$ die Bildungsenthalpie weiter verringern.

Verspannungen treten somit in einem ultradünnen Film auf einem Trägermaterial im Gegensatz zum Volumensystem nicht mehr ausschließlich als treibende Kraft einer Entmischung auf, sondern können die Bildung von Überstrukturen sogar begünstigen. Es ist offensichtlich, dass bei gegebenem Filmsystem die Wahl des Substrats sich auf die Verspannung im Film auswirken wird. Mit anderen Worten kann über die Wahl des Substrats die Periodizität und die Amplitude eines äußeren Kraftfeldes, das auf die zweidimensionale Mischung wirkt, eingestellt werden. Dies ließe im Idealfall das Einstellen einer gewünschten Überstruktur und Mischung zu.

Effektive Paarwechselwirkungen für FeAg/Ru(0001)

Mit dem zuvor erläuterten Modell lässt sich ein Hamiltonian formulieren, der die Wechselwirkung im Film und den Einfluss des Substrats beschreibt. Mit diesem Hamiltonian lässt sich der Verlauf der effektiven Paarwechselwirkungen zwischen den Filmmaterialien beschreiben. Der Verlauf dieser effektiven Paarwechselwirkung im FeAg-Film mit den von Yang *et al.* [15] erhaltenen Werten ist in Abb. 2.6 entlang

von zwei Hauptrichtungen im reziproken Raum dargestellt. Der Beitrag der Relaxation des Substrats ist betragsmäßig gering und wird nicht gezeigt. Die effektive Paarwechselwirkung J_{Film} setzt sich aus dem rein chemischen Beitrag J_{chem} und dem elastischen Beitrag J_{elast} zusammen. Letzterer beschreibt die elastische Energie im Film über die Beiträge aus einer verspannten Lage auf den Gitterplätzen des Substrats und der Relaxation von diesen Gitterplätzen mit $J_{elast} = J_{strain} + J_{relax}$.

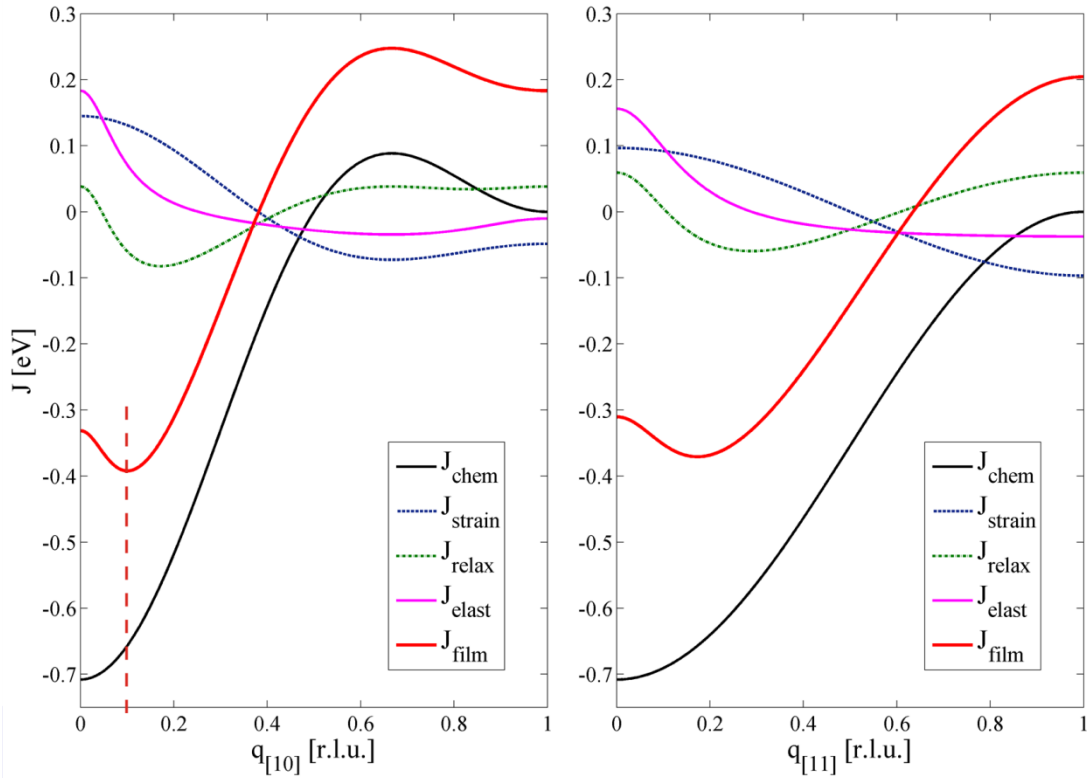


Abb. 2.6: Effektive Paarwechselwirkung im Film bei FeAg/Ru(0001) entlang kristallographischer Hauptrichtungen des reziproken Gitters des Substrats. Die Beiträge zur Gesamtwechselwirkung J_{Film} (Erläuterung siehe Text) sind ebenfalls dargestellt. Der ähnliche Verlauf von J_{Film} entlang der senkrecht zueinander stehenden Richtungen zeigt die hohe Isotropie der Wechselwirkungen auf der sechszähligen Substratoberfläche. Die gestrichelte rote Linie kennzeichnet die Lage des Minimums von J_{Film} und gibt den Wellenvektor einer stabilen Kompositionsmodulation an.

Die Lage des Minimums im Verlauf der effektiven Paarwechselwirkung gibt die bevorzugte Wellenlänge einer stabilen Kompositionsmodulation. Ein Minimum am Ursprung des reziproken Raums ($\mathbf{q}=0$) würde demnach zu einer vollständigen Phasenseparation führen. Die Berechnungen von Yang *et al.* ergeben für Submonolagen von FeAg auf der Ru(0001)-Oberfläche keine vollständige Phasenseparation, sondern ein schwach ausgeprägtes Minimum entlang von $[10]$. Der Vergleich der Bildungsenthalpien verschiedener möglicher Konfigurationen mit zur Lage des Minimums passendem Wellenvektor liefert die stabile Konfiguration: eine Streifenphase mit einer Wellenlänge $\lambda_{SP} \approx 27 \text{ \AA}$. Eine solche Streifenphase kann als Phasentrennung

auf einer begrenzten Längenskala verstanden werden. Dabei segregieren Silber und Eisen zunächst in die reinen Phasen. Die reinen Phasen haben jedoch eine Gitterfehl-anpassung zum Substrat, womit sich auch in der reinen Phase eine Verspannung auf-baut. Die Verspannung wächst mit dem Durchmesser der Domäne einer reinen Phase an. Über eine Länge entsprechend der Hälfte der Wellenlänge λ_{SP} ist die Spannungs-energie in der reinen Phase so weit angewachsen, dass das Bilden einer Grenzfläche zur jeweils anderen Phase energetisch günstiger ist. Es bilden sich somit abwech-selnd Streifen aus Eisen und Silber, wie in Abb. 2.7 skizziert.

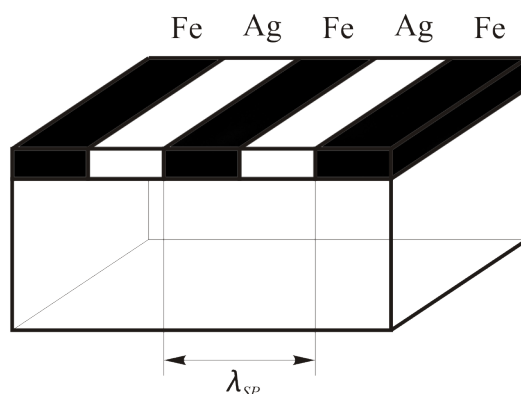


Abb. 2.7: Schematische Darstellung einer Streifenphase aus Eisen und Silber auf einem Trägermaterial. λ_{SP} ist die Wellenlänge der Kompositionsmodulation.

2.3 Gegenüberstellung von Theorie und Experiment an ähnlichen Systemen

FeAg/Mo(110)

Ein ähnliches Ergebnis wie an ultradünnen Filmen aus Eisen und Silber auf Ru(0001) wurde an ultradünnen Filmen aus Eisen und Silber [9, 15], sowie Kobalt und Silber [38] auf der Mo(110)-Oberfläche gefunden. Der Verlauf der effektiven Paarwechselwirkung von FeAg/Mo(110) weist, ähnlich den theoretischen Ergebnissen bei FeAg/Ru(0001), ein Minimum bei zirka 0.2 reziproken Gittereinheiten auf. Eine starke azimutale Anisotropie im Verlauf der Paarwechselwirkungen entsteht aufgrund der zweizähligen Symmetrie in der Substratoberfläche und der damit einhergehenden Anisotropie der Gitterfehl-anpassung. Die resultierende Streifenphase im Film ist demnach bevorzugt entlang $[1\bar{1}0]$ mit einer Wellenlänge von zirka 21 Å moduliert. Dies ist, wie Abb. 2.8 zeigt, in hervorragender Übereinstimmung mit experimentellen Beobachtungen [9, 10].

Diese Filme weisen nach Yang *et al.* [15] eine hohe Stabilität auf. Der Ordnungs-Unordnungsübergang sollte demnach bei etwa 950 K auftreten, während Tober *et al.* eine stabile Streifenphasen lediglich bis zu einer Temperatur von etwa 520 K beobachten konnten.

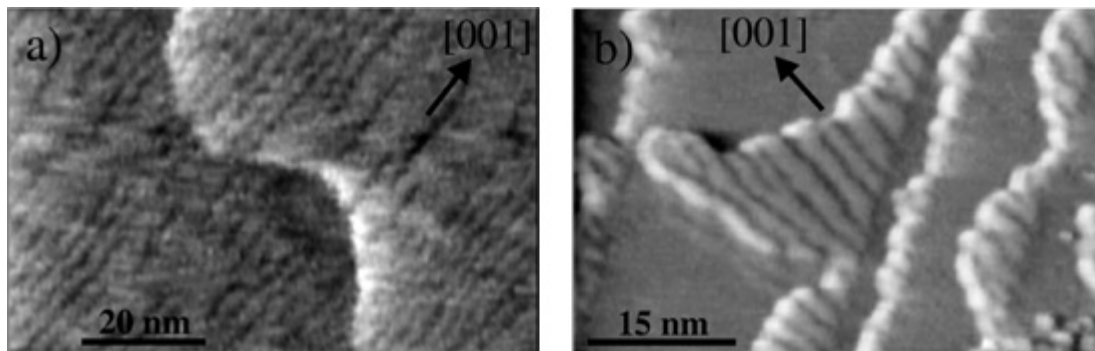


Abb. 2.8: Streifenphasen von a) einer Monolage $Fe_{0.28}Ag_{0.72}/Mo(110)$, b) 0.3 Monolagen $Co_{0.41}Ag_{0.59}/Mo(110)$ aus [9]. Die Streifen wachsen entlang $[001]$. Die Kompositionsmodulation verläuft entlang $[1\bar{1}0]$.

$Co_xAg_{1-x}/Ru(0001)$

Widersprüchliche Ergebnisse finden sich hingegen bei der Betrachtung von ultradünnen Filmen aus Kobalt und Silber auf der $Ru(0001)$ -Oberfläche. Dieses System ist den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Fe_xAg_{1-x} -Filmen auf $Ru(0001)$ sehr ähnlich. Kobalt und Silber weisen eine ähnlich stark ausgeprägte Phasenseparation wie Eisen und Silber auf. Die Bildungsenthalpie von $CoAg$ beträgt 0.29 eV [39] gegenüber 0.4 eV bei $FeAg$ [34]. Die Gitterfehlpassung von Kobalt auf $Ru(0001)$ ist betragsmäßig um knapp 2% größer als die von Eisen auf $Ru(0001)$. *First-principles* Berechnungen geben bei einem Silbergehalt von unter 33 % verschiedene Tröpfchenphasen an, in denen Silber in einer Kobaltmatrix vorliegt [14, 40]. Silberkonzentrationen von $c_{Ag} = 0.33$ bis 0.65 liefern hingegen Streifenphasen einer pseudomorphen, verspannten Legierung. Ab einem Silberanteil von über 65% werden zusätzlich reine Silberdomänen mit einem Versetzungsnetzwerk gebildet. Dies ist in akzeptabler Übereinstimmung mit Rastertunnelmikroskopie-Experimenten [40], steht jedoch im Widerspruch zur Interpretation der Daten aus oberflächensensitiven Röntgenbeugungsexperimenten. Letztere deuten auf eine vollständige Phasenseparation in großflächige Domänen einer lateral relaxierten Silberschicht und in pseudomorphe Eisendomänen hin [41, 42].

2.4 Offene Fragen

STM-Experimente an ultradünnen Fe_xAg_{1-x} - und Co_xAg_{1-x} -Filmen auf der $Mo(110)$ -Oberfläche konnten das Auftreten von Streifenphasen mit großer Korrelationslänge (vergl. Abb. 2.8), sowohl von Eisen und Silber als auch von Kobalt und Silber zeigen [9, 10]. Eine schlüssige Beschreibung der Faktoren, die zur Bildung von zweidimensionalen Legierungen im Volumen nicht mischbarer Metalle führen, steht jedoch nach wie vor aus. So bleiben die Streifenphasen nach der in Abschnitt 2.2 erläuterten Theorie auch bei Temperaturen von über 900 K bestehen [15], während die von Tober *et al.* beobachteten Streifenphasen nur bis zu einer Temperatur von etwa 520 K stabil sind [9]. Die zu hoch vorhergesagte Stabilität deutet auf ein zu stark ausgeprägtes Minimum im Verlauf der effektiven Wechselwirkung im Film (vergl. Abb. 2.6)

hin. Die Bilanz der Energiebeiträge von Verspannung und Relaxation gegenüber der chemischen Wechselwirkung im Film sollte dahingehend kritisch beleuchtet werden.

In der theoretischen Behandlung zweidimensionaler binärer Legierungen werden einige vereinfachende Annahmen getroffen, die einen direkten Vergleich der Theorie mit dem Experiment erschweren. Zunächst werden die betrachteten Wechselwirkungen auf die nächsten Nachbarn beschränkt und Mehrkörperwechselwirkungen vernachlässigt. Dies führt bereits zu einer starken Vereinfachung des Hamiltonians. Zudem werden die Atome als harte Kugeln mit gegebenem Radius behandelt. Tritt jedoch ein Ladungstransfer zwischen den Filmmaterialien sowie zum Substrat auf, so ist im Allgemeinen davon auszugehen, dass die Atomradii von denen der reinen Elemente abweichen werden. Damit ist ein nicht zu vernachlässigender Einfluss auf die Verspannungen im Film – und damit auf dessen Stabilität – zu erwarten. Die zuvor beschriebene Unstimmigkeit in der Stabilität der Streifenphase könnte demnach bereits hier ihren Ursprung haben. Es ist zu beachten, dass der Ladungstransfer von der lokalen Umgebung abhängen wird, dieser also fast unmöglich vorhergesagt werden kann ohne letztlich die Struktur im Film bereits zu kennen. Seine Implementierung in der theoretischen Beschreibung wird demzufolge eine anspruchsvolle Aufgabe darstellen.

Eine weitere vereinfachende Annahme wird in der theoretischen Behandlung hinsichtlich der Adsorptionsplätze der Filmmaterialien getroffen, indem nur pseudomorphe Adsorptionsplätze und Verrückungen aus diesen betrachtet werden. Die Bildung von Versetzungen in der gemischten Phase wird somit nicht zugelassen. Gerade die Bildung von Versetzungsnetzwerken erscheint aber ein wirksamer Mechanismus des Verspannungsabbaus in den reinen Silberphasen auf beiden hier verwendeten Substraten zu sein (vergl. Abschnitt 3.3 und 3.5). Bei der Berechnung der Bildungsenthalpie einer Mischung müssen insbesondere die Konfigurationen der beiden reinen Phasen bekannt sein, da ihre Enthalpien in Gl. (2.3) als Referenz eingehen. Die Kenntnis der Enthalpie der in Abschnitt 3.3 vorgestellten zweidimensionalen Überstruktur der reinen Silberphase auf Ru(0001) wäre hier ein wichtiger nächster Schritt. Die Existenz einer energetisch günstigeren reinen Silberphase könnte die im letzten Abschnitt erläuterten abweichenden Beobachtungen am System $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}/\text{Ru}(0001)$ erklären. Ohne die Kenntnis der Enthalpie der reinen Silberphase ist die Vorhersage einer stabilen Phase in [14, 40] erschwert. Es ist zu erwarten, dass eine Entmischung in die reinen Phasen mit zunehmender Mobilität der Filmmaterialien schneller ablaufen wird. Eine nicht ausreichende thermischen Behandlung der Probe könnte daher die Beobachtung einer Phasenseparation in die reinen Phasen mit Rastertunnelmikroskopie-Experimenten [40] verhindert haben.

Eine weitere, grundlegende Unklarheit besteht hinsichtlich des Einfluss des Substrats. In der aktuellen theoretischen Behandlung zweidimensionaler Legierungen wird der Beitrag des Substrats zum Hamiltonian des Gesamtsystems ausschließlich über eine Potentiallandschaft beschrieben [14, 15]. Bei hoher Steifigkeit des Substrats lassen sich die Verrückungen in der obersten Substratlage vernachlässigen. Lediglich die durch einen Film eingebrachte Substratverspannung geht demnach in den Hamiltonian ein. Dies gilt auch für die hier verwendeten Ruthenium- und Iridium-Substrate. Sie besitzen die gleiche Koordinationszahl und annähernd gleiche Gitterkonstante in der Oberflächenebene. Ihre Steifigkeit ist mit Young'schen Modulen von 477 GPa und 528 GPa sehr hoch. Das Phasenverhalten von zweidimensionalen

$\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}$ -Mischungen auf den beiden in dieser Arbeit verwendeten Substraten sollte sich demnach nur geringfügig unterscheiden. Auftretende Unterschiede im Phasenverhalten würden unmittelbar auf die Bedeutung von chemischen Wechselwirkungen zwischen Film und Substrat hindeuten.

An diesem Punkt setzt die vorliegende Arbeit an. Sie untersucht die Stabilität zweidimensionaler $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}$ -Mischungen in Abhängigkeit der Mischungsverhältnisse und der Anlasstemperatur mit Hilfe von oberflächensensitiver Röntgenbeugung. Die Abhängigkeit des Phasenverhaltens von der Wahl des Substrats und damit von den chemischen Wechselwirkungen zwischen Film und Substrat wird dabei kritisch beleuchtet.

Kapitel 3

Die Stoffsysteme FeAg/Ru(0001) und FeAg/Ir(111)

Im Folgenden werden die hier behandelten Stoffsysteme vorgestellt. Von besonderem Interesse sind neben dem $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}$ -System die reinen Phasen von Eisen und Silber auf den verwendeten Ru(0001)- und Ir(111)-Substraten. Zum einen muss die Bildung von Oberflächenlegierungen mit dem Substrat ausgeschlossen werden können, da Entmischungs- oder Legierungstendenzen in den Mischungsfilmern davon beeinflusst werden könnten. Desweiteren müssen die Strukturen der reinen Phasen bekannt sein, um ihnen im Experiment auftretende Streubeiträge zuzuordnen zu können. Es muss zudem geklärt sein, wie sich die Filmmaterialien zwischen zwei Experimenten von der Oberfläche des verwendeten Substrats entfernen lassen.

3.1 $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}$

Eisen liegt in einem Volumensystem bei Raumtemperatur als α -Eisen in einem kubisch raumzentrierten Gitter vor. Die Gitterkonstante beträgt 2.867 Å. Der Phasen-

übergang zum γ -Eisen auf dem kubisch flächenzentrierten (fcc) Gitter erfolgt bei 911.5° C. Dieses fcc-Gitter kann aber auch bei Raumtemperatur in dünnen Eisenfilmen realisiert werden und weist eine Gitterkonstante von 3.63 Å auf [43]. Silber kristallisiert im Volumen auf dem fcc-Gitter und hat bei Raumtemperatur eine Gitterkonstante von 4.085 Å.

Das System $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}$ gehört im Volumen zu den am stärksten phasenseparierenden binären Systemen. Diese Tendenz hält von niedrigen Temperaturen, über den Phasenübergang von α - zu γ -Eisen, die Schmelztemperatur von Silber, den Phasenübergang von γ - zu δ -Eisen bis weit in die Flüssig-Flüssig-Phase an und gilt für alle Mischungsverhältnisse (vergl. Abb. 2.3). Die Bildungsenthalpie ΔH (vergl. Gl. (2.3)) einer Mischung aus Eisen und Silber ist demnach positiv über den kompletten Konzentrationsbereich. Sie nimmt bei ausgeglichenen Mischungsverhältnissen die höchsten Werte um $\Delta H = 0.4 \text{ eV}$ an [34].

Die stark ausgeprägte Phasenseparation in der Flüssig-Flüssig-Phase verhindert insbesondere das Herstellen und Untersuchen fester Proben aus flüssigen Mischungen mittels Quenchen, das heißt durch das Abschrecken der flüssigen Phase. Eine mögliche Realisierung von unterkühlten Mischungen bietet das gleichzeitige Aufdampfen auf ein gekühltes Substrat [44-48]. Mit diesem Ansatz gelang 1983 erstmals die Präparation metastabiler FeAg-Mischungen in amorphen Schichten. Die bei hohen Aufdampfraten um 0.03 $\mu\text{m}/\text{min}$ auf einem mit flüssigem Helium gekühlten Substrat erzielten Mischungen führten erst nach Erwärmung der Probe auf zirka 550 K zur Kristallisation von α -Eisen [44]. Weitere Experimente folgten diesem Ansatz und konnten zeigen, dass sich das magnetische Moment pro Eisenatom in solchen Mischungen, aufgrund einer Aufweitung des Eisen-Eisen-Abstands, anheben lässt. In 2 μm dicken, mittels *vapor quenching* hergestellten FeAg-Filmen konnte das magnetische Moment pro Eisenatom zu zirka 2.6 μ_B bei einem Silbergehalt von 50 bis 70 % bestimmt werden, was wiederum auf Verspannungen im Film zurückzuführen ist [46]. Mittels *Pulsed Laser Deposition* konnten auf einem bei 150 K gehaltenen $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ -Substrat dicke Legierungsfilme mit bis zu 40 at. % Ag in einem raumzentrierten Gitter erzielt werden [47]. Über 450 K zerfallen die metastabilen, 200 bis 500 nm dicken Schichten jedoch in Eisen- und Silber-Cluster. Mittels *vapor quenching* auf einem auf 16 K gekühlten Kapton-Substrat aufgebrachte 400 nm dicke FeAg-Filme zeigen bereits bei Raumtemperatur eine Ausscheidung von fcc Eisen-Partikeln. Ab Probertemperaturen von 480 K werden verstärkt bcc Eisen- Ausfällungen gebildet [48].

Die oben dargestellten Experimente behandeln Eisen-Silber-Mischungen fernab des thermodynamischen Gleichgewichts. Alle Experimente führten jedoch zur Beobachtung einer Phasenseparation bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 470 K. Filme mit Schichtdicken im μm -Bereich sind jedoch mit Hinblick auf die atomaren Wechselwirkungen als Volumensysteme zu betrachten. Wie bereits in Abschnitt 2.2 erläutert, kann die Beschränkung der Wechselwirkungen zwischen den Liganden auf eine zweidimensionale Schicht zu einer Veränderung des in Abb. 2.3 schematisch dargestellten Volumenphasendiagramms führen. Experimente an ultradünnen $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}$ -Filmen auf einer Mo(110)-Oberfläche konnten zeigen, dass in solch einer reduzierten Geometrie die Phasenseparation im Film tatsächlich stark verändert ist [9]. Die resultierende Streifenphase ist in Abb. 2.8 dargestellt.

3.2 Fe/Ru(0001)

Ruthenium kristallisiert im Volumen in der hexagonal dichtesten Packung (hcp). Die Gitterkonstante in der (0001)-Oberfläche beträgt bei Raumtemperatur 2.706 Å. Die sich daraus ergebende Gitterfehlانpassung zu einem fcc-Eisenfilm mit (111)-Orientierung beträgt nach Gl. (2.4) $\varepsilon_{Fe_{fcc},Ru} = -5.14\%$.

Die Deposition von Eisen auf Ru(0001) bei Raumtemperatur und geringen Aufdampfzeiten führt zu Stranski-Krastanov-Wachstum. Dabei wächst die erste Monolage pseudomorph auf, das heißt die Eisenatome adsorbieren auf den hcp-Gitterplätzen des Substrats [41, 49]. Ab Vollendung der ersten Monolage wächst Eisen in der bei Raumtemperatur stabilen bcc-Eisenphase mit der $(110)_{bcc}$ -Ebene auf der darunterliegenden pseudomorphen Eisenmonolage auf. Allgemein ist die azimutale Orientierung zwischen der $(111)_{fcc}$ - und $(110)_{bcc}$ -Ebene bevorzugt durch die Kurdjumov-Sachs (KS)- oder die Nishiyama-Wassermann (NW)- Orientierung mit

$$\begin{aligned}
 KS : \quad & [1\bar{1}0]_{fcc} \parallel [\bar{1}11]_{bcc} \\
 & [\bar{1}\bar{1}0]_{fcc} \parallel [11\bar{1}]_{bcc} \\
 NW : \quad & [1\bar{1}0]_{fcc} \parallel [001]_{bcc}
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

gegeben [50, 51]. Die Orientierung der dichtgepackten Richtungen in der $(111)_{fcc}$ - und $(110)_{bcc}$ -Ebene wird in Abb. 3.1 verdeutlicht.

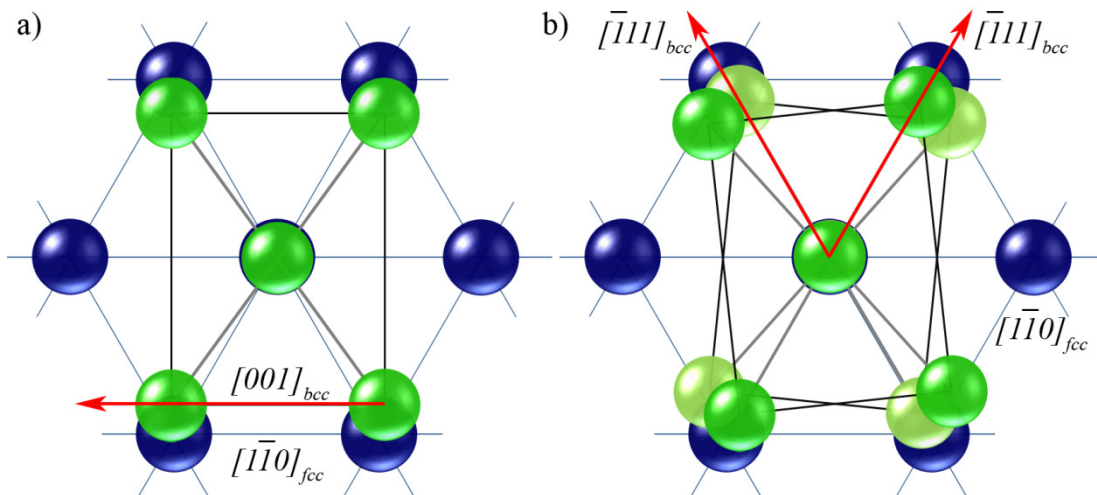


Abb. 3.1: Schematische Darstellung a) der Nishiyama-Wassermann-Orientierung und b) der beiden Kurdjumov-Sachs-Orientierungen. Die $(110)_{bcc}$ -Ebene wird mit grünen, die $(111)_{fcc}$ -Ebene mit blauen Kugeln symbolisiert. In a) ist $[001]_{bcc}$ parallel zu einer dichtgepackten Richtung in der $(111)_{fcc}$ -Ebene orientiert. In b) sind die dichtgepackten Richtungen in der $(110)_{bcc}$ -Ebene parallel zu einer dichtgepackten Richtung in der $(111)_{fcc}$ -Ebene orientiert. Die roten Pfeile kennzeichnen die parallel ausgerichtete bcc- und fcc-Richtungen. Zusätzliche Domänen treten aufgrund der Oberflächensymmetrie auf.

Die Ausbildung von KS- oder NW-Orientierung dienen dem Abbau von Verspannungen im Film. Für Eisenbedeckungen ab einer Monolage auf Ru(0001) werden sowohl KS-, als auch NW-Orientierung genannt [49, 52-54]. Die Verspannung in der Eisenlage kann durch Ausbildung einer $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ Überstruktur zusätzlich reduziert werden [52, 53]. Durch Expansion des Eisengitters um 0.13% entlang $[1\bar{1}0]_{bcc}$ koinzidiert dieses dabei in der NW-Orientierung nach sieben Einheitszellen mit $6\sqrt{3}$ Einheitszellen des Rutheniumgitters. Kolaczkiwicz *et al.* [54] beobachten den Übergang von einem Lagen-für-Lage-Wachstum zu Inselwachstum dagegen erst nach Vollendung der dritten Monolage. Die Ausbildung der (110) orientierten bcc-Eisenphase ist ebenfalls erst bei Bedeckungen größer zwei Monolagen deutlich zu erkennen.

Die Interlagendiffusion von Eisen in die oberste Rutheniumlage wurde von Tian *et al.* zu unter 25% einer Monolage bestimmt [49]. Eine Oberflächenlegierung, in der Rutheniumatome durch Eisenatome substituiert werden, bildet sich bei zirka 900 K. Bei 1030 K ist keine Überstruktur mehr zu beobachten. Lediglich eine Monolage pseudomorphes Eisen verbleibt auf der Oberfläche. Bedeckungen über einer Monolage desorbieren oder werden im Volumen gelöst [52, 54]. Bei 1300 K ist der Eisenfilm komplett desorbiert [49]. Die Interlagendiffusion in ultradünnen Mehrschichtsystemen konnte für Fe₄/Ru₄-Multilagen [55, 56] ebenso wie für Fe₂/Ru₂-Multilagen [57] ausgeschlossen werden.

In den in Kapitel 7 diskutierten Experimenten an ultradünnen Fe_xAg_{1-x}-Filmen auf Ru(0001) ist somit – sollte die Segregation in eine reine Eisenphase auftreten – die Ausbildung einer pseudomorphen Lage zu erwarten. Zusätzlich könnten sich dreidimensionale Inseln bilden. In diesem Fall wären die oben diskutierten KS- oder NW-Orientierungen wahrscheinlich. Der Streubeitrag einer pseudomorphen Lage ist ebenso wie der der dreidimensionalen Inseln in Abschnitt 4.1.3 erläutert.

3.3 Ag/Ru(0001)

Silber wächst auf der Ru(0001)-Oberfläche mit der (111)_{fcc}-Ebene auf. Die azimutale Orientierung ist bei Raumtemperatur derart, dass die dichtgepackten Richtungen in Film und Substrat parallel ausgerichtet sind, wie in Abb. 4.7 auf S. 53 skizziert. Die Gitterfehlpassung beträgt bei Raumtemperatur $\epsilon_{Ag,Ru} = 6.76\%$ und steigt mit der Temperatur, aufgrund des knapp dreimal höheren linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Silbers im Vergleich zum Ruthenium, an.

Bei Bedeckungen von unter einer Monolage bilden sich bei Raumtemperatur zweidimensionale Inseln mit einer Gitterkonstante nahe der im Silbervolumenkristall. Die Deposition bei 590 K führt hingegen zu einer zweidimensionalen Überstruktur. Bei einer Bedeckung von einer Monolage verschiebt sich die Modulationslänge abrupt zu einem kommensurablen Wert, so dass sich eine (20×20)-Überstruktur bildet [58]. Diese Überstruktur, wie auch die von Ling *et al.* [59] für Bedeckungen von zwei Monolagen vorgeschlagene, dienen dem Abbau von Verspannungen im Silberfilm. Bereits geringste Mengen von Verunreinigungen stören die Bildung der Überstruktur, so dass ihre Existenz auf saubere Präparationsbedingungen und eine glatte Substrat-

oberfläche schließen lässt. Die schematische Darstellung der Silberüberstruktur im Realraum liefert Abb. 3.2. Eine Skizze des entsprechenden in-plane Beugungsbildes ist in Abb. 4.8 a) auf S. 54 dargestellt.

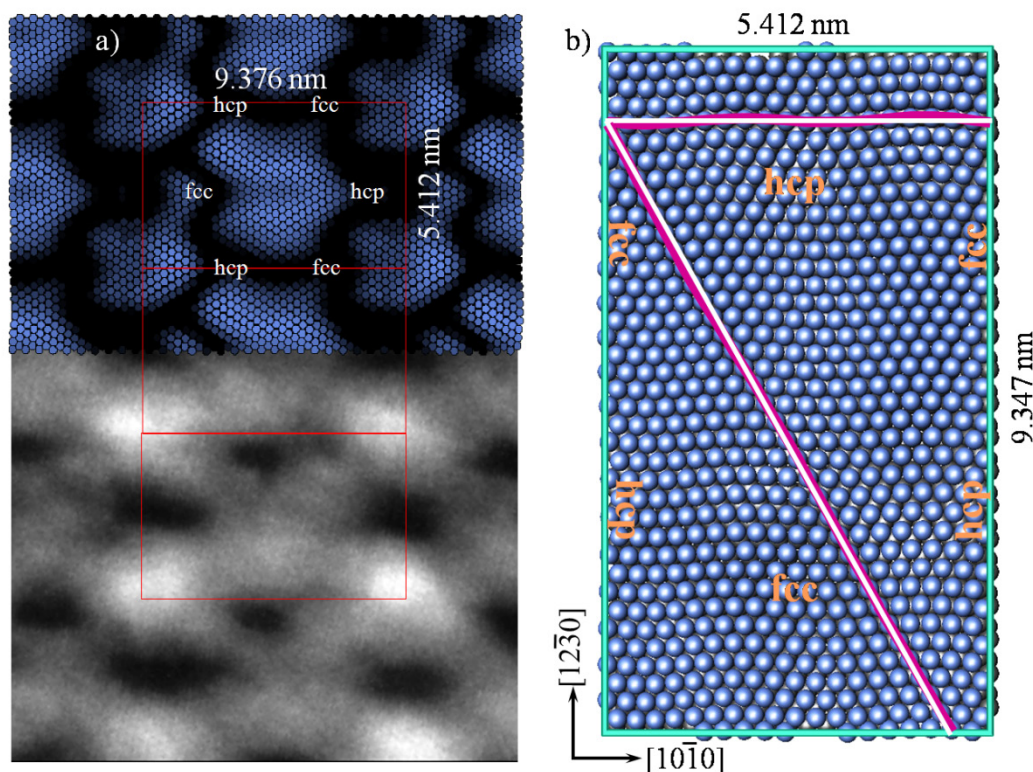


Abb. 3.2: a) Höhenverteilung der Silberatome in der zweidimensionalen Silberüberstruktur bei 590 K entsprechend dem Ergebnis aus [58] und in einer STM-Aufnahme aus [60]. Die Adsorptionsplätze der Silberatome wechseln von hcp-Plätzen über Versetzungslinien zu fcc-Plätzen. Die rechtwinklig aufgestellte Überstruktureinheit zelle ist rot markiert. b) Atompositionen in der Überstruktureinheit zelle. Zwei Modulationsrichtungen sind hervorgehoben. Das zugehörige Beugungsbild ist in Abb. 4.8 dargestellt.

3.4 Fe/Ir(111)

Iridium kristallisiert im Volumen auf dem fcc-Gitter. Die Gitterkonstante bei Raumtemperatur beträgt 3.839 Å. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Ir(111)-Oberfläche verwendet. Diese stellt, ebenso wie die Ru(0001)-Oberfläche, eine dichtest gepackte Oberfläche dar. Es wird sich im weiteren Verlauf zeigen, dass die Aufstellung der Iridiumeinheitszelle in der sogenannten Oberflächennotation entsprechend Anhang B in Röntgenbeugungsexperimenten vorteilhaft ist. In dieser Aufstellung ergibt sich eine Oberflächengitterkonstante von 2.715 Å und somit ein um lediglich 0.3% größerer Wert als der in der Ru(0001)-Oberfläche. Die Gitterfehlpassung von fcc-Eisen auf Ir(111) ist demnach fast identisch zur Gitterfehlpassung von fcc-Eisen auf Ru(0001) und ergibt sich zu $\varepsilon_{\text{Fe}_{\text{fcc}},\text{Ir}} = -5.44\%$.

Analog zur Deposition auf Ru(0001) bildet Eisen in erster Lage eine pseudomorphe Schicht. In der zweiten Lage wird anisotropes pseudomorphes Wachstum bevorzugt entlang $[111]$ in der Oberfläche des Substrats – analog zum Wachstum von ultradünnen Eisenfilmen auf Au(111) [61] – erwartet [57]. Bei höherer Bedeckung bildet sich α -Eisen in KS-Orientierung. Interlagendiffusion zwischen Eisen- und Iridiumlagen konnte mittels RHEED-, XRD- und EXAFS-Experimenten an Multilagensystemen ausgeschlossen werden [62].

Eine interessante neuartige magnetische Überstruktur wurde von Bergmann *et al.* in pseudomorphen Eisenmonolagen auf Ir(111) gefunden [63]. Die Einheitszelle umfasst 15 Eisenatome, deren magnetische Momente antiferromagnetisch, jedoch mit resultierendem Moment ausgerichtet sind. Die magnetischen Momente von sieben Atomen zeigen in eine Richtung, die der verbleibenden acht Atome in die entgegengesetzte Richtung. Das magnetische Moment pro Eisenatom ist aufgrund des vergrößerten atomaren Abstands stärker als im α -Eisen und beträgt $2.96 \mu_B$.

3.5 Ag/Ir(111)

Gall` *et al.* konnten zeigen, dass die Deposition von Silber auf Ir(111) bei Raumtemperatur zu Stranski-Krastanow-Wachstum führt. Silber desorbiert von der Oberfläche bei Temperaturen über 1000 K. Löslichkeit von Silber im Iridiumeinkristall konnte nicht beobachtet werden [64].

Wie im letzten Abschnitt erläutert, weicht die Gitterkonstante in der Ir(111)-Oberfläche um lediglich 0.3% von der der Ru(0001)-Oberfläche ab. Die oberste Lage weist in beiden Fällen 6-zählige Symmetrie auf. Aus rein geometrischer Betrachtung wäre demnach die Bildung einer Silberüberstruktur bei Temperaturen um 600 K, entsprechend dem Auftreten einer solchen Phase bei einer Monolage Silber auf Ru(0001), nicht unerwartet. In der Tat konnte die Bildung einer zweidimensionalen Silberüberstruktur im Rahmen dieser Arbeit mit oberflächensensitiver Röntgenbeugung beobachtet werden. Abschnitt 8.2.3 stellt dieses Ergebnis vor.

Kapitel 4

Experimentelle Methoden

Das Phasenverhalten ultradünner Legierungsfilme auf Substraten mit dichtest gepackter Oberfläche wurde in der vorliegenden Arbeit mit oberflächensensitiver Röntgenbeugung (Surface X-Ray Diffraction, SXRD) untersucht. Die Beugung niederenergetischer Elektronen (Low Energy Electron Diffraction, LEED) diente zur qualitativen Charakterisierung der Substratoberfläche und der Legierungsfilme. Die Kontamination der Substratoberfläche mit Fremdatomen wurde mit Augerelektrovenspektroskopie (AES) untersucht. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten analytischen Methoden werden im Folgenden diskutiert.

4.1 Röntgenbeugung

Die Grundlagen der Röntgenbeugung und ihre Anwendung in der Strukturanalyse sind in einer Vielzahl von Lehrbüchern erläutert [65-68]. Dieser Abschnitt gibt einen kurzen Überblick über die Röntgenbeugung am Volumenkristall in kinematischer Näherung, um dann detaillierter auf die Röntgenbeugung an Oberflächen und den Streubeitrag von dünnen Filmen einzugehen.

4.1.1 Röntgenbeugung am Volumenkristall

Das Verhältnis der Amplituden einer einfallenden ebenen Welle und einer an einem Elektron elastisch gestreuten Kugelwelle ist nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik im Fernfeld gegeben durch

$$\frac{E_{Streu}}{E_{ein}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \frac{e^{ikR}}{R} \cos\psi, \quad (4.1)$$

mit dem klassischen Elektronenradius r_0 , der Kugelwelle e^{ikR}/R und der Polarisationskorrektur $\cos(\psi)$. R gibt den Abstand zwischen Quelle und Detektor an. In der kinematischen Näherung ist die Streuung an einer beliebigen Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ gegeben durch die phasenrichtige Superposition der Beiträge einzelner Volumenelemente $\rho(\mathbf{r})d^3r$, womit sich für den Formfaktor der Elektronendichteverteilung

$$F(\mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3r \quad (4.2)$$

ergibt, wobei $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ den Impulsübertrag zwischen einfallender \mathbf{k}_i und gestreuter \mathbf{k}_f Welle beschreibt. Der Formfaktor ist somit die Fouriertransformierte der Elektronendichteverteilung. Die bei einem Streuexperiment beobachtete Intensität ist proportional zum Betragsquadrat dieses Formfaktors

$$I \propto |F(\mathbf{q})|^2. \quad (4.3)$$

Ein Kristall lässt sich entsprechend der Translationsinvarianz seines Gitters durch regelmäßige Anordnung einer Einheitszelle entlang der Kristallachsen darstellen mit $\mathbf{R}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$. Jede Einheitszelle ist dabei mit Atomen am Ort \mathbf{r}_j , der sogenannten Basis, besetzt. Der Strukturfaktor eines gegebenen Kristalls ergibt sich demnach zu

$$F_{Kristall}(\mathbf{q}) = \underbrace{\sum_{\mathbf{r}_j} f_j(\mathbf{q}) \cdot e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j}}_{F_{EZ}(\mathbf{q})} \cdot \underbrace{\sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n}}_S. \quad (4.4)$$

Der Strukturfaktor $F_{EZ}(\mathbf{q})$ der Einheitszelle entspricht der phasenrichtigen Superposition der Streubeiträge aller Atome in der Einheitszelle. Der Atomformfaktor f_j der Elektronendichteverteilung eines Atoms ist dabei über Gl. (4.2) gegeben. Die regelmäßige Anordnung der Einheitszelle wird über die Gittersumme S beschrieben. Ist das am Streuprozess beteiligte Volumen über ein Parallelepiped mit $N_1 \times N_2 \times N_3$ Einheitszellen gegeben, so ist die Intensität

$$I \propto \left| F_{EZ}(\mathbf{q}) \cdot \prod_{i=1}^3 \frac{e^{iN_i\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_i} - 1}{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_i} - 1} \right|^2. \quad (4.5)$$

Das Produkt in Gl. (4.5) stellt drei N-Schlitz-Interferenzfunktionen dar. Für große Werte von N wird darüber ein dreidimensionales Gitter von Dirac'schen Deltafunktionen angenähert. Das Betragsquadrat der Gittersumme S weist demnach Maxima ausschließlich dort auf, wo die Bedingung

$$\mathbf{q} = \mathbf{G}_{hkl} \quad (4.6)$$

erfüllt ist. $\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^*$ ist ein reziproker Gittervektor mit $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = 2\pi\delta_{ij}$ und ganzzahligen Millerindizes hkl . Gl. (4.6) ist auch als Laue-Bedingung bekannt [69]. Bei einer Basis, die aus lediglich einem Atom besteht, finden sich bei allen Sätzen von ganzzahligen (hkl) -Werten Maxima in der Intensitätsverteilung, die Bragg-Reflexe. Besteht die Basis aus mehreren Atomen, so kann der Strukturfaktor bei bestimmten ganzzahligen (hkl) -Werten verschwinden. Die sich daraus ergebenden Auswahlregeln für z.B. Ruthenium (hcp) und Iridium (fcc) sind:

$$\begin{aligned} Ru : \quad & l=2n, \quad n \in \mathbb{Z} \\ & \text{oder} \quad h - k = 3n+1 \\ & \text{oder} \quad h - k = 3n+2 \\ Ir : \quad & hkl=\text{ungemischt} . \end{aligned} \quad (4.7)$$

Bei endlichen Temperaturen muss die Schwingung der Atome im Kristall berücksichtigt werden. Die Schwingung führt im zeitlichen Mittel zu einer Ausschmierung der Ladungsverteilung. Diese Änderung in der Ladungsverteilung muss bei der Berechnung des Strukturfaktors berücksichtigt werden. Da unterschiedliche Atome verschiedene Schwingungsamplituden haben können, muss der Atomformfaktor f_j jedes Atoms mit dem sogenannten Debye-Waller-Faktor korrigiert werden

$$f_{j,D} = f_j \langle e^{-iq \cdot \mathbf{u}_j} \rangle = f_j e^{-\frac{1}{2} \langle (q \cdot \mathbf{u}_j)^2 \rangle}, \quad (4.8)$$

wobei \mathbf{u}_j die Auslenkung eines Atoms aufgrund einer Schwingung ist. Zur Umformung der Mittelung wird das Baker-Hausdorff-Theorem ausgenutzt [70]. Der Debye-Waller-Faktor der Atome im Volumen eines kubischen Kristalls ist isotrop. Bei dem hier verwendeten Rutheniumeinkristall (hcp) kann dies in guter Näherung ebenfalls angenommen werden [71].

4.1.2 Röntgenbeugung an Oberflächen (SXR)

Die Streuung an einer glatten Kristalloberfläche führt mit Absorption und Extinktion ε pro Atomlage zu einer Intensitätsverteilung zwischen den Bragg-Reflexen senkrecht zur Oberfläche. Diese Intensitätsprofile (siehe Abb. 4.1 und Abb. 4.2) werden *Crystal Truncation Rods* (CTR) genannt [72, 73]. Üblicherweise wird in einem SXR-Experiment die Einheitszelle so aufgestellt, dass die Richtung \mathbf{a}_3 senkrecht auf der Oberfläche steht⁴. Daraus folgt für die Gittersumme senkrecht zur Oberfläche

$$S_{OF} = \sum_{n_3=0}^{\infty} e^{iq \cdot \mathbf{a}_3 n_3 - \varepsilon n_3} = \frac{I}{1 - e^{iq \cdot \mathbf{a}_3 - \varepsilon}}. \quad (4.9)$$

Bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Energien der Röntgenstrahlung im Bereich 10-20 keV hat ε einen verschwindend geringen Einfluss auf die Form des

⁴ Dies erleichtert die Nomenklatur: die reziproken Gittervektoren \mathbf{a}_1^* und \mathbf{a}_2^* spannen nun Ebenen parallel zur Oberfläche auf. Mit $H = h \cdot \mathbf{a}_1^*, K = k \cdot \mathbf{a}_2^*, L = l \cdot \mathbf{a}_3^*$ lässt sich die Darstellung zusätzlich vereinfachen.

CTRs und kann somit in obiger Gleichung für $\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_3 \neq 2\pi l$ vernachlässigt werden [65, 72]. Der Strukturfaktor eines CTRs ergibt sich damit aus dem Strukturfaktor der Einheitszelle und der Gittersumme zu

$$F_{CTR}(\mathbf{q}) = \frac{F_{EZ}(\mathbf{q})}{1 - e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_3}} \cdot \sum_{\mathbf{G}_{\parallel}} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{G}_{\parallel}). \quad (4.10)$$

Parallel zur Oberflächenebene und somit senkrecht zu \mathbf{a}_3 , muss die Lauebedingung mit $\mathbf{q}_{\parallel} = \mathbf{G}_{\parallel}$ nach wie vor erfüllt sein. Die Streugeometrie bei einem oberflächensensitiven Röntgenbeugungsexperiment ist in Abb. 4.1 über die Ewaldkonstruktion dargestellt.

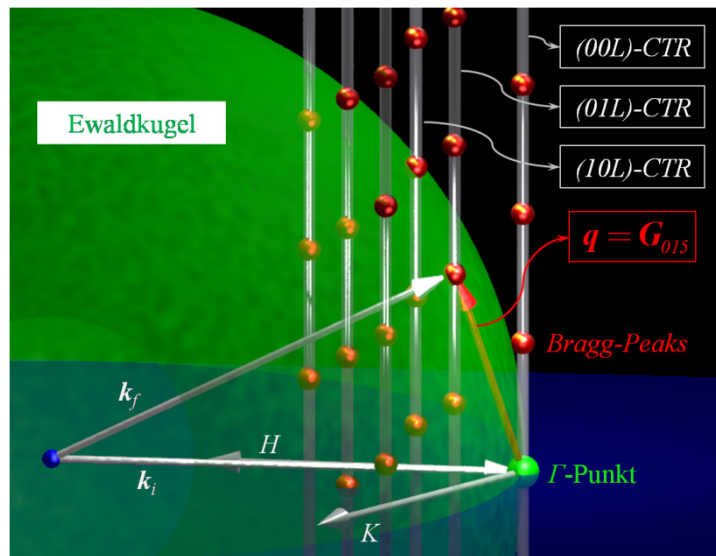


Abb. 4.1: Ewaldkonstruktion für ein SXR-Experiment. Der einfallende Wellenvektor \mathbf{k}_i (silberner Pfeil) zeigt vom Mittelpunkt der Ewaldkugel auf den Γ -Punkt, den Ursprung des reziproken Gitters (kleine grüne Kugel) und spannt mit dem ausfallenden Wellenvektor \mathbf{k}_f den Impulsübertrag \mathbf{q} (roter Pfeil) auf. Die Ewaldkugel (große grüne Kugel) beschreibt die Schar aller bei gegebener Energie erreichbaren Impulsüberträge. Der Probenhorizont wird durch die blaue Ebene skizziert. Ein Ausschnitt des reziproken Gitters mit Braggreflexen (rote Kugeln) und CTRs (silberne Zylinder) wird gezeigt. Konstruktive Interferenz kann in den Richtungen (vom Mittelpunkt der Ewaldkugel aus gesehen) beobachtet werden, in denen der Strukturfaktor die Ewaldkugel schneidet. Die Lauebedingung mit $\mathbf{G}_{015} = \mathbf{q}$ ist erfüllt. Die skizzierten Strukturfaktoren entsprechen der Aufstellung der Ir(111)-Oberfläche in der Oberflächennotation, womit H und K in der Oberflächenebene liegen.

Die Oberfläche eines Kristalls weist im Allgemeinen eine Relaxation der obersten Atomlagen auf, das heißt der Netzebenenabstand entlang \mathbf{a}_3 ist gegenüber dem im Volumen verändert. Dies wird in Abb. 4.2 b) verdeutlicht. Die punktierten Linien spiegeln den Netzebenenabstand im Volumen d_{Bulk} wider. Die grauen Balken zeigen die Lage der Netzebenen bei relaxierter Oberfläche mit Verrückungen Δz_j gegenüber dem Volumenwert. Der gesamte Strukturfaktor einer relaxierten Oberfläche errechnet sich nun durch Addition der Strukturfaktoren des CTRs und der Oberflächenlagen zu

$$\begin{aligned}
 F_{Total} &= F_{CTR} + F_{OF} \\
 &= \frac{F_{EZ}}{1 - e^{iq \cdot a_3}} + \sum_{r_j} f_j(\mathbf{q}) \cdot e^{iq(r_j + \Delta z_j)},
 \end{aligned}
 \tag{4.11}$$

wobei r_j die Atompositionen in den Oberflächenschichten, entsprechend der Aufstellung der Einheitszelle im Volumen, sind. Δz_j beschreibt die Verschiebungen von diesen Positionen aufgrund von Oberflächenrelaxationen. Die Multiplikation mit dem zweidimensionalen Gitter der Deltafunktionen wird zur besseren Übersicht weggelassen. Der Einfluss von Relaxationen im Bereich weniger Tausendstel der Gitterkonstante auf den Intensitätsverlauf entlang eines CTRs wird in Abb. 4.2 a) am Beispiel des (10L)-CTRs der Ir(111)-Oberfläche gezeigt. Dies verdeutlicht die Empfindlichkeit der Röntgenbeugung auf kleinste Veränderungen der Gitterparameter.

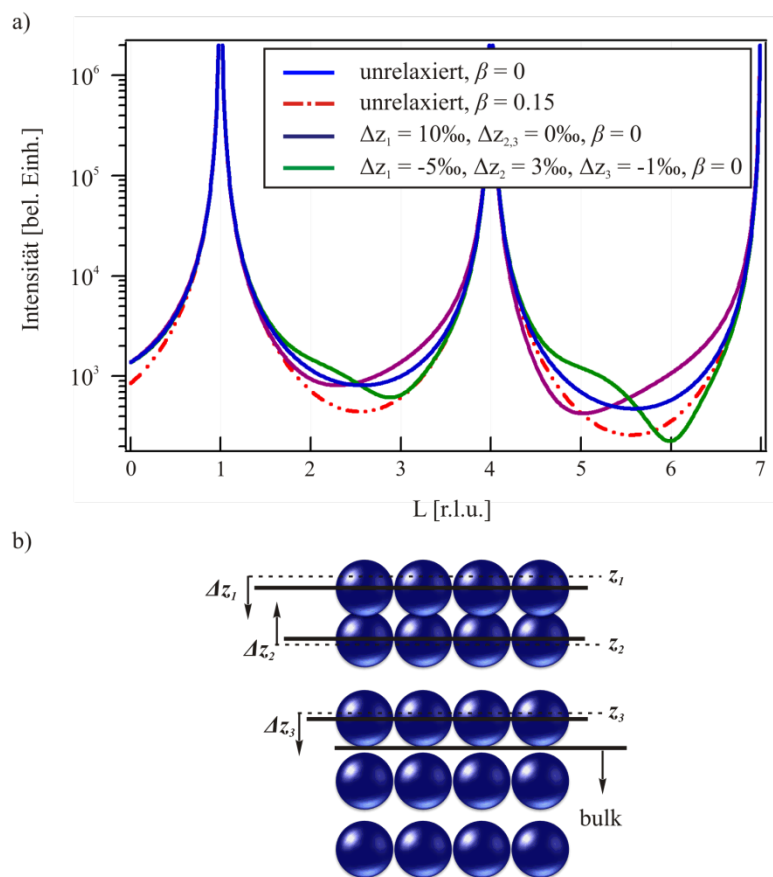


Abb. 4.2: a) Der (10L)-CTR der Ir(111)-Oberfläche in der Oberflächennotation. Der Impulsübertrag L senkrecht zur Oberfläche ist in reziproken Gittereinheiten angegeben. Dargestellt ist die unrelaxierte Oberfläche sowohl ohne als auch mit β -Rauigkeit nach Gl. (4.12). Eine nach außen gerichtete Verschiebung der äußersten Atomlage Δz_1 um 1% verschiebt die Minima zu kleineren L -Werten. Eine Relaxation der obersten drei Atomlagen verursacht eine besonders bei höheren L -Werten stark ausgeprägte Modulation. b) Skizze einer Oberflächenrelaxation mit Verschiebungen Δz_i der obersten drei Schichten.

Zusätzlich zur Relaxation kann die Oberfläche eine Rekonstruktion ausbilden. Ein Beispiel einer Rekonstruktion mit im Vergleich zur Volumeneinheit zelle doppelter Gitterkonstante ist in Abb. 4.3 a) gegeben. Die veränderte Periodizität der obersten Lage entlang von \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 führt zu zusätzlichen in-plane Beugungsbedingungen bei nicht-ganzzahligen Werten von (hk) , wie im in-plane Beugungsbild in Abb. 4.3 b) skizziert.

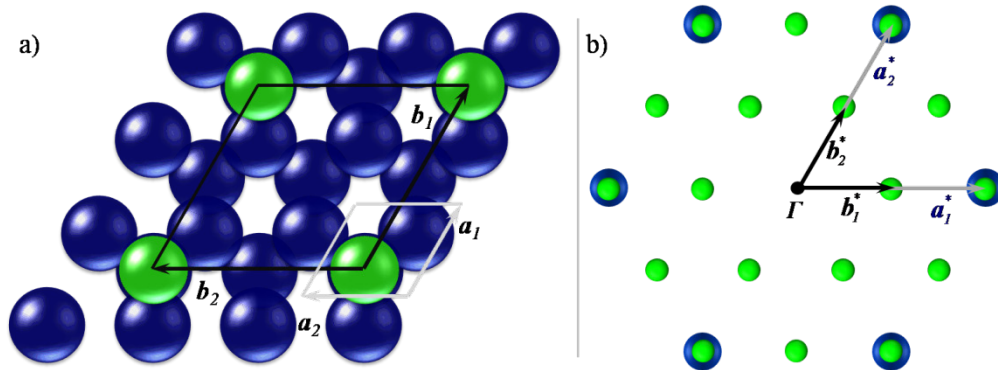


Abb. 4.3: a) (2×2) -Rekonstruktion der Oberfläche. Die Atome der rekonstruierten Lage sind grün dargestellt. b) in-plane Beugungsbild der Struktur aus a). Die Reflexe der Rekonstruktion liegen bei halbzahligem Wert von (hk) und ihren Vielfachen.

In der vorausgegangenen Betrachtung wurde die Oberfläche als ideal glatt behandelt. Ideal glatte Oberflächen sind in der Natur jedoch selten. Ein einfaches geometrisches Modell zur Beschreibung einer statistischen, unkorrelierten Höhenverteilung an einer Oberfläche ist die sogenannte β -Rauigkeit [73], die den Einfluss der Rauigkeit auf die experimentell beobachteten Intensitätsverläufe entlang CTRs rauher Oberflächen im Allgemeinen gut wiedergibt. Die Besetzung mit Atomen in einer Lage j wird dabei beschrieben durch β^j , mit $0 \leq \beta < 1$, wie in Abb. 4.4 dargestellt.

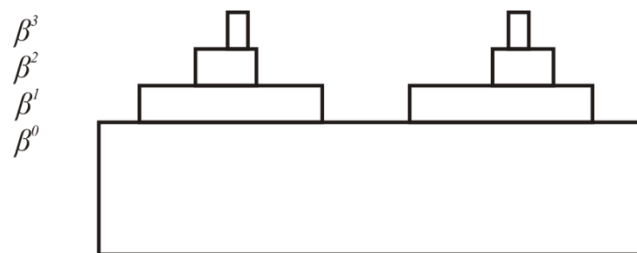


Abb. 4.4: Schematische Darstellung des β -Rauigkeitmodells. Die Besetzung in der Lage j ist gegeben durch β^j . Die dargestellte Rauigkeit beträgt $\beta = 0.33$.

Damit ergibt sich für die in einem SXRD-Experiment gemessene Intensität

$$I \propto \left| \frac{(1-\beta)}{\left((1-\beta)^2 + 4\beta \sin^2 \frac{\pi(l-l_{\text{Bragg}})}{N_{\text{Lagen}}} \right)^{1/2}} \cdot F_{\text{Total}} \right|^2, \quad (4.12)$$

$\underbrace{\hspace{15em}}_R$

wobei R den Einfluss der Rauigkeit auf den Intensitätsverlauf in der Form aus [74] beschreibt. $(l - l_{\text{Bragg}})$ gibt die Entfernung zum nächsten Braggpeak an. N_{Lagen} bezeichnet die Anzahl der Atomlagen entlang \mathbf{a}_3 in der Einheitszelle. Gl. (4.12) wurde in Kapitel 7 und Kapitel 8 zum Anpassen des jeweiligen Modells an die experimentellen Daten verwendet.

Oberflächenröntgenbeugung unter streifendem Einfall

Die Empfindlichkeit der Röntgenbeugung auf die atomare Struktur und insbesondere auf kleinste Verrückungen der Atome von den idealen Gitterplätzen wurde im letzten Abschnitt gezeigt. Die Oberflächenempfindlichkeit in einem Streuexperiment kann zusätzlich erhöht werden, indem der Röntgenstrahl, wie in Abb. 4.5 skizziert, unter streifendem Einfall auf die Oberfläche trifft. Mit einem Winkel⁵ kleiner dem kritischen Winkel für externe Totalreflektion lässt sich das am Streuprozess beteiligte Volumen auf die obersten Nanometer der Kristalloberfläche begrenzen. Externe Totalreflektion wird möglich, da für Röntgenstrahlung der Brechungsindex für Materie kleiner dem für Vakuum ist. Der Brechungsindex n ergibt sich mit dessen Dispersionsanteil δ und Absorptionsanteil β zu $n = 1 - \delta - i\beta$. Damit erhält man für den kritischen Winkel

$$\alpha_c \cong \sqrt{2\delta}. \quad (4.13)$$

Hier bei wurde verwendet, dass δ klein ist und zudem die Absorption vernachlässigt. Der kritische Winkel nimmt beispielsweise an der Iridiumoberfläche mit dem Dispersionsanteil $\delta(E=20\text{keV}) = 9.2417 \cdot 10^{-6}$ einen Wert von $\alpha_c = 0.246^\circ$ an. Der Absorptionsanteil beträgt $\beta(E=20\text{keV}) = 7.7636 \cdot 10^{-7}$.

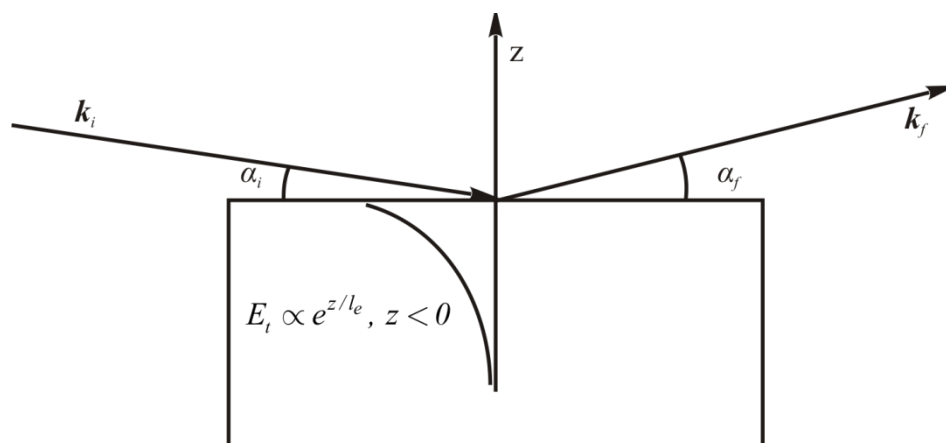


Abb. 4.5: Skizze der Streugeometrie unter streifendem Einfall. Die unter einem Einfallswinkel α_i kleiner dem kritischen Winkel für externe Totalreflektion α_c auf eine Oberfläche treffende Welle wird im Medium senkrecht zur Oberfläche exponentiell gedämpft. Die Eindringtiefe ist mit l_e angegeben.

⁵ Der kritische Winkel und der Einfallswinkel sind hierbei aus praktischen Gründen auf die Oberflächenebene bezogen.

Trifft ein Röntgenstrahl nun wie in Abb. 4.5 skizziert unter einem Einfallswinkel kleiner dem kritischen Winkel für externe Totalreflektion auf eine Oberfläche, so wird der transmittierte Teil der elektromagnetische Welle im Medium senkrecht zur Oberfläche exponentiell gedämpft, man spricht von einer evaneszenten Welle [75]. Typische Eindringtiefen einer evaneszenten Welle liegen im Bereich 50 \AA bis 10^3 \AA . Die bei einem Streuexperiment beobachtete Intensität ist proportional zur Transmissivität. Diese ist gegeben durch das Betragsquadrat des Transmissionstensors T_i der einfallenden und T_f der gestreuten Welle. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten an Synchrotronstrahlungsquellen ist die Röntgenstrahlung senkrecht zur Einfallsebene polarisiert, womit sich für die Intensität

$$I \propto I_0 |T_i|^2 |T_f|^2 |F_{Total}|^2 \cos^2 2\theta \quad (4.14)$$

ergibt. Dabei ist I_0 der Fluss der einfallenden Strahlung und $\cos^2 2\theta$ der Polarisationsfaktor für Streuwinkel 2θ in der Oberflächenebene. Die beobachtete Intensität wird demnach, wie in Abb. 4.6 dargestellt, signifikant vom Einfallswinkel abhängen.

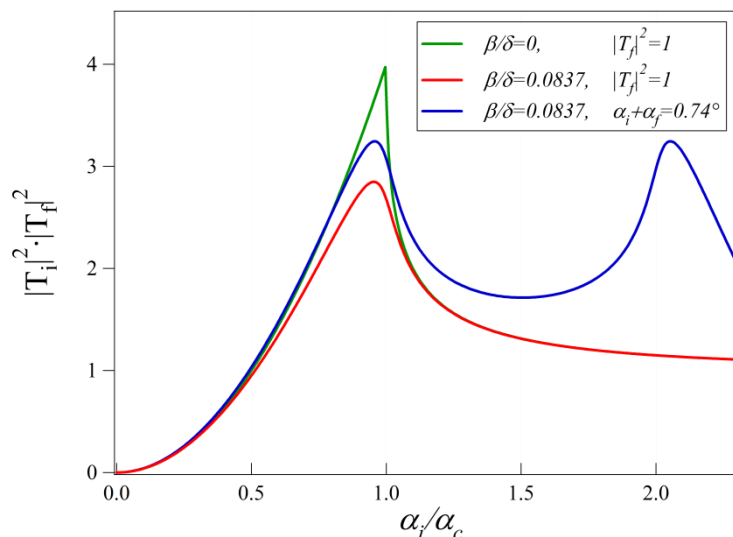


Abb. 4.6: Produkt der Transmissivität der einfallenden und der gestreuten Welle. Das Verhältnis β/δ der blauen und der roten Kurve ergibt sich aus den im Text für Iridium bei 20 keV angegebenen Werten. Die blaue Kurve gibt den Verlauf für einen konstanten Wert von $(\alpha_i + \alpha_f)$ wieder. Dieses Profil erhält man bei ortsfestem Detektor und Veränderung des Einfallswinkels.

4.1.3 Streubeitrag von Oberflächenlegierungen

Die vorangegangenen Abschnitte haben die Beugung an einem Einkristall und seiner Oberfläche diskutiert. Die Bedeckung dieser Oberfläche mit einem Film aus Fremdatomen verursacht Änderungen in der gestreuten Intensität. Dabei ist zwischen zwei Streusignalen zu unterscheiden. Einerseits kann der Intensitätsverlauf entlang der CTRs verändert werden. Andererseits können bei vom Substrat abweichender Gitterkonstante im Film auch zusätzliche Streubeiträge bei nicht-ganzzahligen (hk) -Werten auftreten, deren Ursprung demnach rein vom Film, ohne Beitrag des Substrats ist.

Bedeckung mit einem Filmmaterial

Das Substrat sei zunächst mit einer Monolage eines Filmmaterials bedeckt. Der Film bilde dabei eine pseudomorphe Lage, in der das Filmmaterial auf den freien Gitterplätzen des Substrats adsorbiert. Dieser Fall tritt beispielsweise bei der Adsorption von Eisen auf beiden im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Substraten auf (vergl. Kapitel 2). Es entstehen keine zusätzlichen in-plane-Beugungsbedingungen, da der Film die Gitterkonstante des Substrats annimmt. Die pseudomorphe Lage liefert lediglich einen Streubeitrag zu den CTRs des Substrats. Der Strukturfaktor ergibt sich nun zu

$$F_{Total} = F_{CTR} + F_{OF} + F_{Ad} \\ = \frac{F_{EZ}}{1 - e^{iq \cdot a_3}} + \sum_{r_j} f_{j,Sub}(\mathbf{q}) \cdot e^{iq \cdot (r_j + \Delta z_j)} + \theta \cdot f_{Ad}(\mathbf{q}) \cdot e^{iq \cdot (r_j + \Delta z_{Ad})}, \quad (4.15)$$

wobei θ die Bedeckung des Film angibt. Die Änderungen im Intensitätsverlauf der CTRs entstehen demnach zunächst aufgrund des Kontrastes im Atomformfaktor zwischen Film und Substrat, f_{Ad} und f_{Sub} , sowie eines vom Volumenwert abweichenden Lagenabstands $r_j + \Delta z_{Ad}$ des Adsorbats zur Oberfläche. Zudem können sich die Oberflächenrelaxationen im Substrat mit der Adsorption des Filmmaterials verändern.

Die Gitterkonstante a_F des Films weiche nun von der des Substrats ab. Wenn die azimutale Orientierung dabei jedoch unverändert bleibt, so sind die kristallografischen Haupttrichtungen von Film und Substrat, wie in Abb. 4.7 a) dargestellt, weiterhin parallel. Daraus ergibt sich eine zusätzliche zweidimensionale Lauebedingung $\mathbf{q}_{\parallel} = \mathbf{G}_{\parallel,F}$, nach der die primären reziproken Gitterstäbe des Films die in-plane Haupttrichtungen des Substrats bei nicht ganzzahligen (hk) -Werten, gegeben durch das Verhältnis a_{Sub}/a_F , senkrecht schneiden. Dieser Fall tritt beispielsweise bei einer Silberschicht auf, die bei Raumtemperatur auf Ru(0001) oder Ir(111) präpariert wird. Sie ist lateral relaxiert und weist eine um etwa 7 % größere Gitterkonstante als das Substrat auf. Das sich in diesem Fall ergebende in-plane Beugungsbild zeigt Abb. 4.7 b).

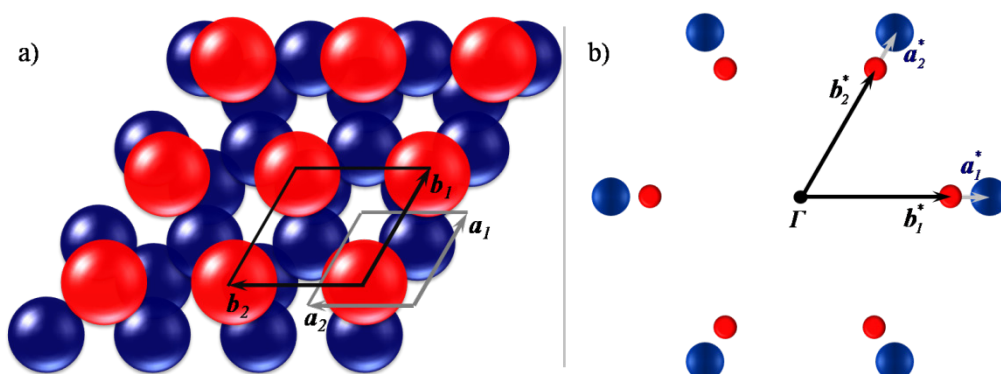


Abb. 4.7: a) Zweidimensionale Inseln mit geringfügig größerer Gitterkonstante $b_{1,2}$ als das Substrat. b) Das entsprechende in-plane Beugungsbild zeigt die Lage der CTRs (blaue Kreise) und die Lage der Oberflächenstäbe des Films (rote Kreise).

Besitzen die Gitterkonstanten von Film und Substrat zudem ein gemeinsames natürliches Vielfaches N in Einheiten der Substratgitterkonstanten, so hat sich eine Koinzidenz-Überstruktur gebildet. Die Gitter von Film und Substrat fallen nach N Substratgittereinheiten wieder zusammen. Aufgrund der neuen Beugungsbedingung erscheinen zusätzliche Reflexe entlang der Modulationsrichtungen. Diese Reflexe sind ebenfalls um jedem CTR zu beobachten. Tritt die Modulation innerhalb einer Domäne nur entlang einer Richtung auf, so handelt es sich um eine eindimensionale Überstruktur, eine sogenannte Streifenphase. Ein Beispiel einer 1D-Überstruktur ist die Kupfer-Streifenphase auf der Ru(0001)-Oberfläche [76]. Die Modulationsrichtung ist zu den kristallografischen Hauptrichtungen des Ru(0001)-Substrats um 30° gedreht. Entsprechend der Substratsymmetrie treten rotationssymmetrische Domänen auf. Dies ist im in-plane Beugungsbild der Streifenphase in Abb. 4.8 b) zu erkennen. Ein deutliches Merkmal einer eindimensionalen Überstruktur ist das Auftreten von Reflexen höherer Ordnung entlang einer Richtung, ohne dass kombinierte Reflexe zweier Richtungen zu beobachten wären. Besteht jedoch innerhalb einer Domäne eine zusätzliche Modulation entlang einer zweiten Richtung, so spricht man von einer zweidimensionalen Überstruktur. Ein Beispiel einer zweidimensionalen Überstruktur mit großer Modulationslänge ist die orthorhombische (20x20)-Überstruktur einer Monolage Silber auf Ru(0001) [58]. Das Streubild dieser Überstruktur ist in Abb. 4.8 a) dargestellt. Die Struktur im Realraum wird in Abb. 3.2 auf Seite 43 gezeigt.

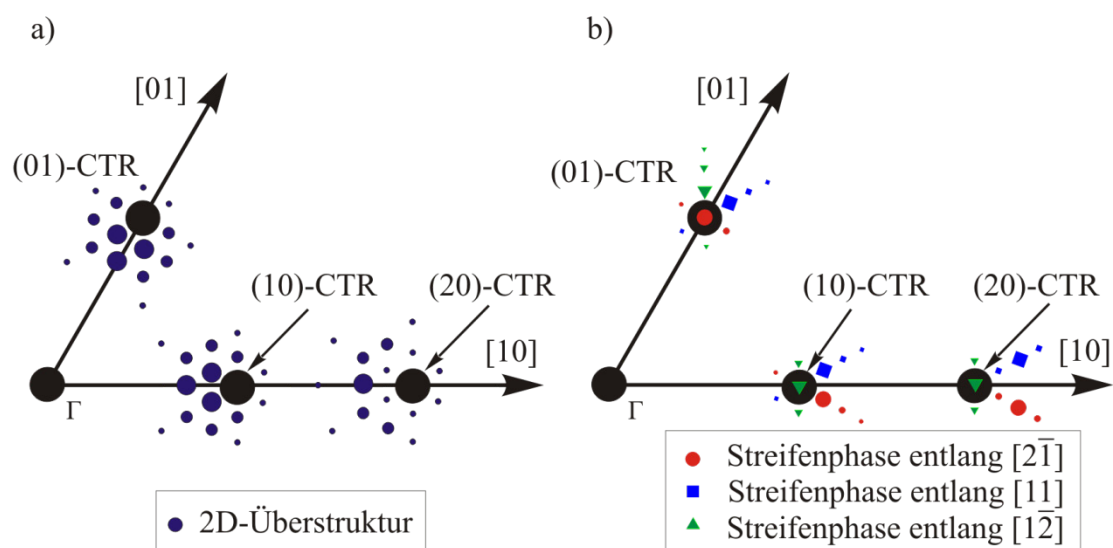


Abb. 4.8: In-plane Beugungsbilder einer a) zweidimensionalen und einer b) eindimensionalen Überstruktur. a) schematische Darstellung der zweidimensionalen orthorhombischen Überstruktur von 1 ML Ag/Ru(0001) bei 590 K aus [58]. Schwarze Kreise markieren die Ruthenium-CTRs. Blaue Kreise symbolisieren Überstrukturreflexe. Die Intensität skaliert mit dem Durchmesser. b) Skizze der Streifenphase von 2 ML Cu/Ru(0001) bei 570 K nach [76]. Kombinierte Reflexe zweier Modulationsrichtungen lassen sich nur bei einer zweidimensionalen Überstruktur beobachten.

Neben den zuvor beschriebenen zweidimensionalen Inseln können aber auch dreidimensionale Inseln eines Filmmaterials entstehen. Die Bildung dreidimensionaler

Inseln ist insbesondere für reine Eisenphasen auf den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Ru(0001)- und Ir(111)-Substraten eine Möglichkeit des Spannungsabbaus im Film. Dabei wären Eiseninseln mit raumzentrierter Struktur in KS- oder NW-Orientierung (vergl. Abschnitt 3.2) wahrscheinlich. Die azimutale Orientierung im Realraum für den Fall der KS-Beziehung und das zugehörige Beugungsbild sind in Abb. 4.9 dargestellt.

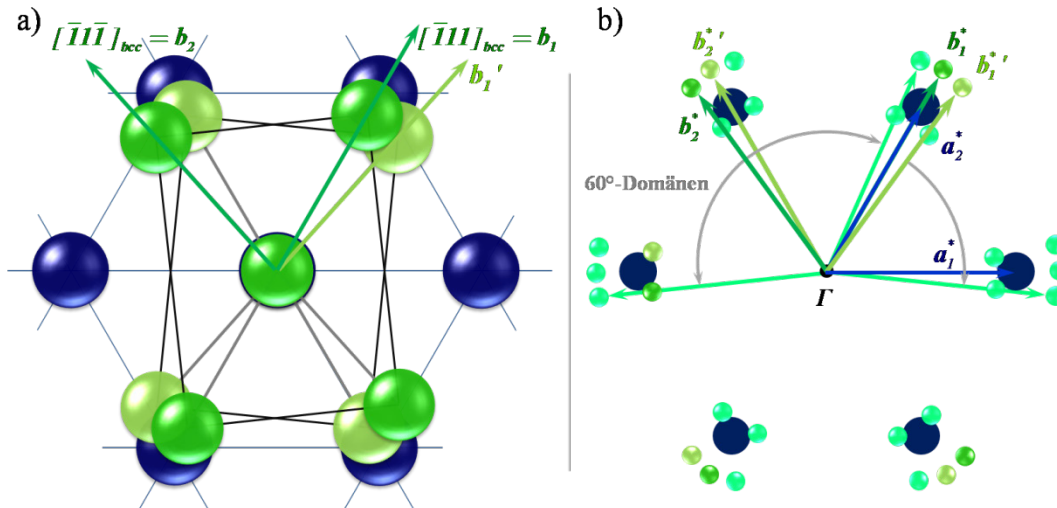


Abb. 4.9: a) Kurdjumov-Sachs-Orientierungen zwischen $(110)_{bcc}$ - und $(111)_{fcc}$ -Ebenen. b) Beugungsbild der beiden in a) dargestellten Orientierungen (hell- und dunkelgrün). Die türkisfarbenen dargestellten Reflexe entstehen aufgrund von 60° -Domänen.

Bedeckung mit einer binären Mischung

Der Film bestehe nun aus zwei Elementen (A, B), die zunächst ideal ungeordnet auf den Gitterplätzen des Substrats verteilt seien. Eine Mischung wird dann als ideal ungeordnet bezeichnet, wenn die Wahrscheinlichkeit ein Atom vom Typ A auf einem Gitterplatz zu finden unabhängig von der Besetzung der benachbarten Gitterplätze ist. Betrachtet man die Streuung an einer solchen binären Mischung auf einem zweidimensionalen Gitter, ohne dass Verrückungen der Atome von den Gitterplätzen auftreten, so erhält man

$$I \propto (|T_i|^2 |T_f|^2 \cos^2 2\theta) \cdot (c_A c_B (f_A - f_B)^2 + (c_A f_A + c_B f_B)^2 \cdot \sum_{h,k} \delta(q - G_{hk})). \quad (4.16)$$

Der Ausdruck in der ersten Klammer beschreibt die Transmission an der Kristalloberfläche und den Polarisationsfaktor. Der erste Ausdruck in der zweiten Klammer ist die für ein ideal ungeordnetes System charakteristische Laue-Streuung [66, 77]. Das Streuvermögen ist proportional zum Quadrat des Atomformfaktorkontrasts der Filmmaterialien. Bis auf die q -Abhängigkeit der Atomformfaktoren ist die Laue-Streuung damit über reziproken Raum konstant. Der zweite Ausdruck in der zweiten Klammer beschreibt die Beugung am zweidimensionalen Gitter mit einem mittleren Streuvermögen $(c_A f_A + c_B f_B)^2$. Dieser Fall ist in Abb. 4.10 oben rechts dargestellt.

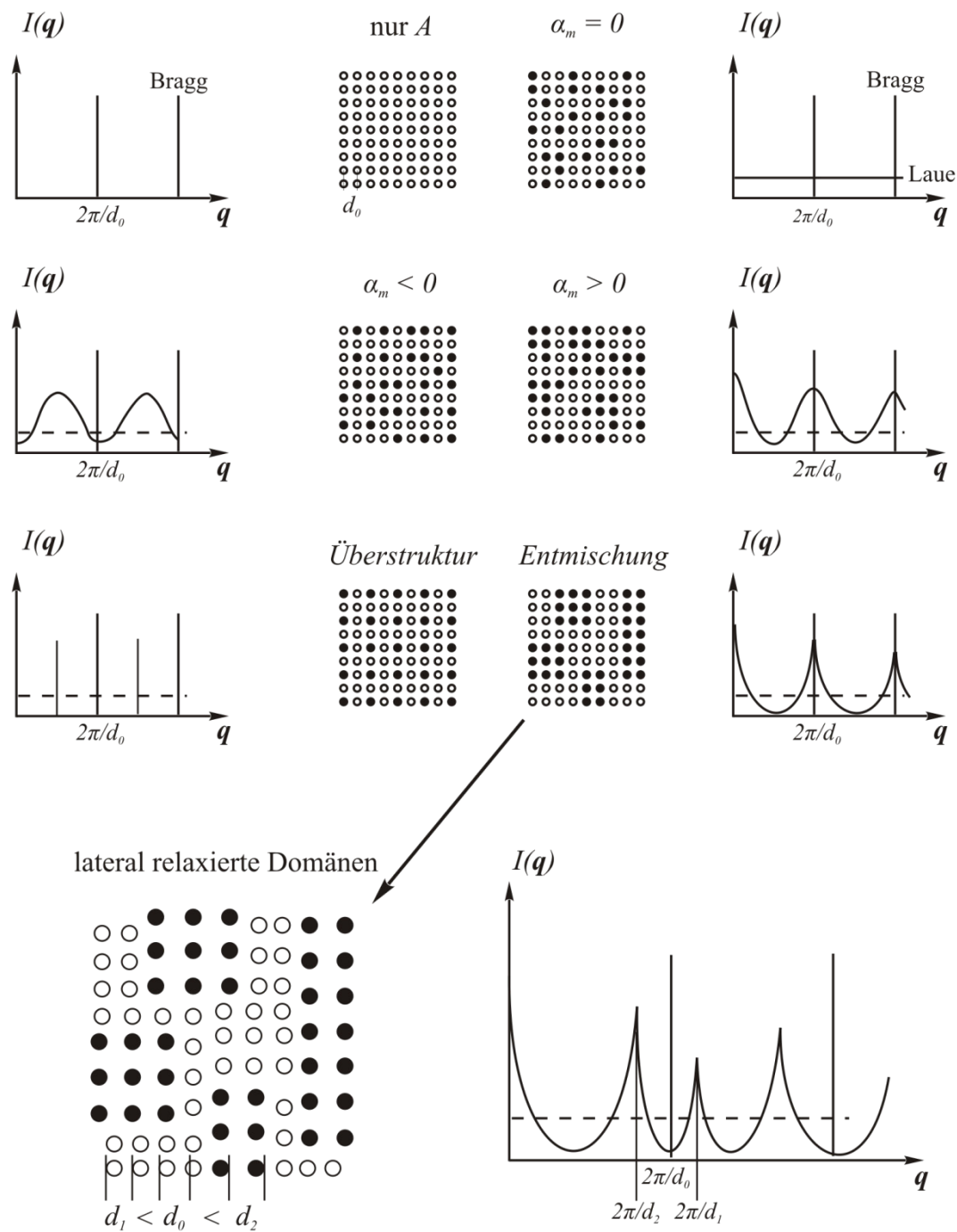


Abb. 4.10: Mögliche Konfigurationen einer zweidimensionalen binären Mischung und ihre Streubilder, nach [77].

Tritt in der binären zweidimensionalen Mischung eine Nahordnung, beschrieben durch den Warren-Cowley-SRO-Parameter α_m (vergl. Abschnitt 2.1) auf, so ergibt sich die diffus gestreute Intensität zu

$$I_{SRO} \propto (|T_i|^2 |T_f|^2 \cos^2 2\theta) \cdot c_A c_B (f_A - f_B)^2 \sum_m \alpha_m \cdot e^{iq \cdot r_m}, \quad (4.17)$$

wobei die Summe über alle Gitterplätze im Film läuft und $\alpha_m = \alpha_{-m}$ sowie $\alpha_0 = 1$ gilt. Bei bevorzugten nächsten Nachbarn des gleichen Typs wird mit $\alpha_m > 0$ nach Gl. (4.17) ein diffuser Streubeitrag um die reziproken Gitterstäbe des zweidimensionalen Gitters auftreten. Dieser Fall ist in Abb. 4.10 in der zweiten Zeile rechts skizziert und stellt eine Vorstufe der Entmischung dar. Im entgegengesetzten Fall einer Nahordnung mit bevorzugten Nachbarn des jeweils anderen Typs, charakterisiert durch $\alpha_m < 0$, wird hingegen ein diffuser Streubeitrag zwischen den reziproken Gitterstäben entlang der Hauptrichtungen des Gitters auftreten. Diese Nahordnung ist der Vorläufer einer binären Überstruktur, wie in Abb. 4.10 in der dritten Zeile links skizziert.

Mit zunehmender Ordnung können sich in einem zweidimensionalen Film demnach entweder die reinen Phasen abscheiden, oder eine Überstruktur herausbilden. Mögliche Konfigurationen der reinen Phasen und ihre Beugungsbilder wurden im letzten Abschnitt erläutert. Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systemen wird, wie in Abschnitt 2.2 erläutert, insbesondere die Bildung einer binären eindimensionalen Überstruktur vorhergesagt [15]. Die Periodizität dieser Streifenphase beträgt zehn Substratgitterkonstanten entlang einer kristallografischen Haupttrichtung des Substrats. Eisen- und Silberstreifen mit je fünf Atomen besetzen die Substratgitterplätze. Der Strukturfaktor dieser Überstruktur ergibt sich entsprechend Gl. (4.4) und ist in Abb. 4.11 zusammen mit den Strukturfaktoren weiterer denkbarer Streifenphasenkonfigurationen dargestellt.

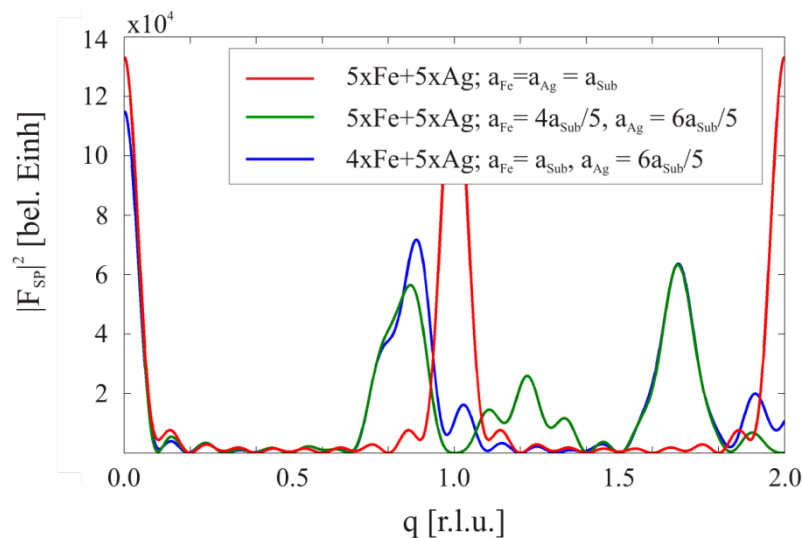


Abb. 4.11: Betragsquadrat des Strukturfaktors verschiedener Streifenphasenkonfigurationen mit einer Periodizität von zehn Substrateinheitenzellen.

4.2 Beugung niederenergetischer Elektronen

Die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) wurde erstmals 1927 von Davisson und Germer [78] nachgewiesen. Mit der Streuung niederenergetischer Elektronen an der Oberfläche eines Ni(111)-Kristalls [79] war ihnen bereits kurz zuvor der Nachweis der Wellennatur von Elektronen mit der von L. de Broglie vorhergesagten Wellenlänge $\lambda = h / p$ gelungen.

LEED basiert auf der elastischen Rückstreuung von Elektronen an einer Kristalloberfläche. Aufgrund der üblicherweise verwendeten Elektronenenergien von 30-1000 eV und der starken Wechselwirkung von Elektronen mit Materie weist LEED eine starke Oberflächenempfindlichkeit auf. Vielfachstreuungsprozesse müssen im Allgemeinen berücksichtigt werden, weshalb die Beschreibung der beobachteten Intensitäten über die dynamische Streutheorie erfolgt. Während eine vollständige Strukturanalyse komplexer Strukturen mit LEED einen beachtlichen Rechenaufwand birgt, sind qualitative Aussagen leichter zu treffen. Aus der Reflexbreite und Intensität, sowie der Intensität des diffusen Untergrunds lassen sich Rückschlüsse auf Ordnung und Rauigkeit an der Oberfläche ziehen. So weist das LEED-Bild einer glatten und sauberen Oberfläche mit langreichweitiger Ordnung scharfe Reflexe und einen sehr geringen Untergrund auf. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit verwendet, um die Güte der Substratpräparation abzuschätzen. Da alle die Ewaldkugel schneidenden Stäbe gleichzeitig abgebildet werden, lassen sich auftretende Überstrukturen schnell identifizieren, was insbesondere bei der Filmpräparation hilfreich ist. Die Ewaldkonstruktion für ein LEED-Experiment ist in Abb. 4.12 dargestellt.

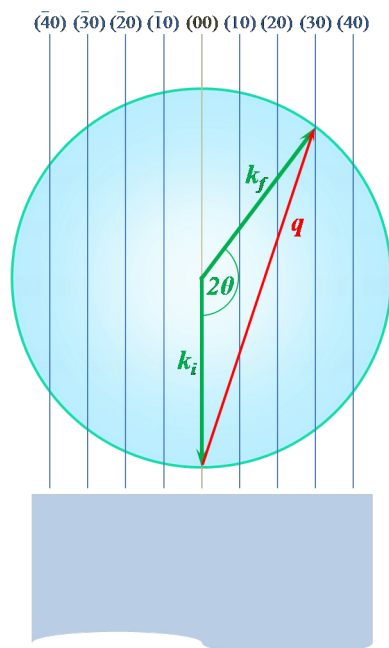


Abb. 4.12: Ewaldkonstruktion für ein LEED-Experiment. Die Oberflächennormale ist parallel zu \mathbf{k}_i . In Richtung von \mathbf{k}_f kann der Schnitt des (30)-Stabs mit der Ewaldkugel beobachtet werden.

In den meisten experimentellen Aufbauten werden die Schnitte der Stäbe mit der Ewaldkugel mittels eines Fluoreszenzschirms abgebildet und das Beugungsbild über eine Kamera ausgelesen. Details zur Entwicklung und zum Aufbau einer UHV-Anlage mit kombiniertem LEED- und AES-System sind in Kapitel 5 gegeben.

4.3 Augerelektronenspektroskopie

Die Vermeidung von Verunreinigungen an der Oberfläche ist bei der Präparation ultradünner Filme von grundlegender Bedeutung. Typische Verunreinigungen, wie Kohlenstoff oder Sauerstoff, können einen starken Einfluss auf die sich ausbildenden Strukturen haben. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Substrate wurden mit Hilfe der Augerelektronenspektroskopie (AES) auf die chemische Reinheit ihrer Oberfläche überprüft.

Der Augerprozess wurde erstmals 1925 von P. Auger beschrieben um die strahlungslose Relaxation mittels Röntgenstrahlung angeregter Atome in einer Nebelkammer zu erklären [80]. 1953 gelang J.J. Lander der Nachweis von Augerelektronen bei Anregung der Probe mit einem Elektronenstrahl [81]. Bei der AES trifft üblicherweise ein Primärelektronenstrahl mit einer Energie von 3 oder 5 keV auf die Probe. Ein solches Primärelektron kann zur Ionisierung einer inneren Elektronenschale führen. Das entstandene Loch wird durch Relaxation eines Elektrons aus einem höheren Energieniveau aufgefüllt. Dies geschieht entweder unter Emission eines charakteristischen Röntgenquants oder unter Emission eines weiteren Elektrons mit charakteristischer kinetischer Energie, dem sogenannten Augerprozess. Aufgrund der diskreten Energieniveaus im Atom lassen sich chemische Elemente im aufgenommenen Spektrum einfach identifizieren. AES weist aufgrund der Detektion langsamer Sekundärelektronen und deren geringen mittleren freien Weglänge im Festkörper eine hohe Oberflächensensitivität auf. Die Informationstiefe liegt im Bereich weniger Nanometer. Die Nachweisgrenze für adsorbierte Elemente an der Oberfläche liegt mit dem in dieser Arbeit verwendeten Augerelektronenspektrometer bei etwa einem Atomprozent.

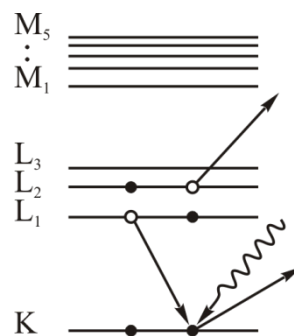


Abb. 4.13: Skizze eines KLL Augerelektronenprozesses. Ein Elektron der K-Schale wird mit einem Elektron oder einem Photon entfernt. Ein Elektron aus dem L-Niveau füllt die entstandene Lücke und gibt die dabei freiwerdende Energie an ein anderes Elektron im L-Niveau, das dadurch wiederum aus seinem Energieniveau entfernt wird und eine für diesen Übergang charakteristische kinetische Energie aufweist.

Kapitel 5

Entwicklung und Aufbau einer UHV-Röntgenkammer zur in-situ Untersuchung von Oberflächen

5.1 Experimentelle Anforderungen

Die Präparation und in-situ Echtzeit-Untersuchung ultradünner Filme mit SXRD stellt hohe Ansprüche an den experimentellen Aufbau. Bereits eine Kontamination der Probenoberfläche mit Fremdmaterial im Promillebereich einer Monolage kann das Wachstum eines Films sowie seine Eigenschaften beeinflussen. Die demnach notwendige Reinheit der Probe erfordert eine Probenumgebung im Ultrahochvakuum (UHV). Zusätzlich muss den Röntgenstrahlen in einem Streuexperiment das Eindringen und Verlassen der Probenumgebung mit geringer Absorption ermöglicht werden. Demzufolge haben sich über die letzten Jahrzehnte zwei Strategien bei der Untersuchung ultradünner Filme mit SXRD etabliert.

Die eine Strategie sieht eine Probenpräparation in einer für Molekularstrahlepitaxie (MBE) dedizierten UHV-Anlage im heimischen Labor vor. Eine Vorcharakterisie-

Entwicklung und Aufbau einer UHV-Röntgenkammer zur in-situ Untersuchung von Oberflächen

nung erfolgt in dieser UHV-Anlage üblicherweise mittels Augerelektronenspektroskopie (AES) sowie der Beugung niederenergetischer (LEED) und hochenergetischer (RHEED) Elektronen. Nach erfolgreicher Präparation und Vorcharakterisierung wird die Probe in eine kleine, transportable und für SXRD-Experimente geeignete UHV-Kammer transferiert und daraufhin an eine Synchrotronstrahlungsquelle transportiert. Diese Vorgehensweise ist für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen nicht praktikabel. Zunächst kann über den Zeitraum des Transports auch unter UHV-Bedingungen eine Kontamination der Probenoberfläche stattfinden. Ferner ist die Untersuchung verschiedener Mischungsverhältnisse von Interesse, weshalb die Möglichkeit gegeben sein muss, das verwendete Trägermaterial in-situ zu reinigen und neue Mischungsfilme zu präparieren.

Die zweite Strategie umgeht den Transport einer präparierten Probe. An einigen Strahllinien von Synchrotronstrahlungsquellen (beispielsweise an der Strahllinie ID3 an der European Synchrotron Radiation Facility) existieren in den Strahlengang integrierte MBE-UHV-Anlagen zur in-situ und Echtzeituntersuchung der Probe mit Röntgenbeugung. Diese Anlagen sind im Prinzip für die Untersuchung ultradünner binärer Mischungsfilme geeignet. Der ständige Wechsel der Benutzer an diesen Anlagen birgt jedoch den Nachteil, dass sich aufgrund der Vielzahl an eingebrachten Verdampfermaterialien Schwierigkeiten bei der Vermeidung von Verunreinigungen ergeben. Bei den hier verwendeten hochschmelzenden Substraten werden zudem hinsichtlich der Substratreinigung Temperaturen bis knapp 2000 K benötigt, was an vielen Anlagen nicht umgesetzt werden kann. Damit erschien auch das zweite etablierte Konzept für die im Rahmen dieser Arbeit anstehenden Untersuchungen nicht ratsam.

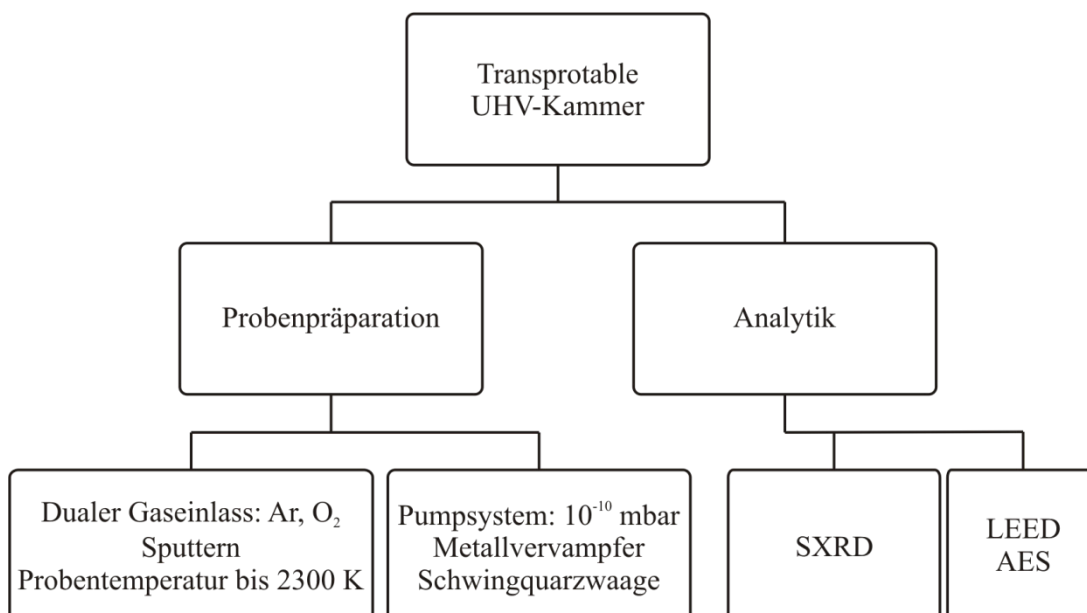


Abb. 5.1: Überblick über die experimentellen Anforderungen, die zur Entwicklung und zum Aufbau einer vielseitigen und transportablen UHV-Kammer führten.

Dies hatte die Entwicklung einer neuen transportablen UHV-Röntgen-Kammer zur Folge, die sowohl mit allen erforderlichen präparativen als auch analytischen Bauteilen ausgerüstet ist. Zur Substratreinigung müssen ein Gaseinlass sowie eine Ionenquelle zum Sputtern der Oberfläche vorhanden sein. Die zur Substratpräparation erforderlichen hohen Temperaturen von fast 2000 K stellen zusätzliche Anforderungen an den Probenhalter, die Probenumgebung und das Pumpsystem. Mindestens zwei Metallverdampfer mit fein einstellbaren Aufdampfpraten werden zur Herstellung der zweidimensionalen Mischungsfilm mit definiertem Mischungsverhältnis benötigt. Die gewünschte Reinheit verlangt auch während der Filmpräparation einen Druck im unteren 10^{-10} mbar Bereich. Die Reinheit der Probenoberfläche muss in-situ (z.B. mit AES) überprüft werden können. Eine qualitative Vorcharakterisierung der Probenoberfläche (z.B. mit LEED) sowie die Möglichkeit der Restgasanalyse mit einem Massenspektrometer sind wünschenswert. Die Verwendung einer transportablen UHV-Kammer birgt zudem einen Vorteil im Hinblick auf die begrenzte Messzeit, die dem Experimentator an modernen Synchrotronstrahlungsquellen zur Verfügung steht. Sie ermöglicht es, wohldefinierte experimentelle Bedingungen in der Versuchsvorbereitungsphase zu schaffen und unter eben diesen Bedingungen die SXR-Experimente an externen Großforschungseinrichtungen durchzuführen. Einen Überblick über die experimentellen Anforderungen gibt Abb. 5.1.

5.2 Entwurf und Aufbau

Die UHV-Kammer *SALAX* (*Surface Analysis by LEED, AES and X-Ray Diffraction*) wurde als transportable Einheit, sowohl zur Verwendung im heimischen Labor im Rahmen erster vorbereitender Experimente, als auch zum Betrieb auf einem Oberflächendiffraktometer an einer Synchrotronstrahlungsquelle (s. Abb. 5.3) entworfen. Die Montage auf einem Diffraktometer stellt zugleich eine der ersten Randbedingungen an das Design der UHV-Kammer. Die erforderliche präzise Positionierung der Probe – und damit der gesamten UHV-Kammer – in einem Beugungsexperiment erfolgt über einen Diffraktometertisch mit mehreren Freiheitsgraden. Dessen maximale Tragfähigkeit liegt üblicherweise im Bereich von 150 kg. Zudem haben die antreibenden Präzisionsmotoren ein begrenztes Drehmoment. Bei zu großer Last besteht die Gefahr von Schrittverlusten und damit der Dejustage in einem Beugungsexperiment. Die Montage auf dem Diffraktometer soll in horizontaler Geometrie erfolgen. Dabei stehen die z-Achse des Diffraktometers und die Oberflächennormale parallel zur Gravitation. Ein zusätzliches Problem tritt demnach auf, wenn der Schwerpunkt der UHV-Kammer signifikant außerhalb des Drehzentrums der Justagewinkel φ und χ , 170 mm über dem Diffraktometertisch liegen sollte. Dabei würden Drehmomentwechsel in den Scans von φ und χ die Kristalljustage erschweren. Eine weitere Einschränkung besteht hinsichtlich der räumlichen Ausdehnung der UHV-Kammer. Der maximale Durchmesser der UHV-Kammer senkrecht zur Probennormalen muss geringer der lichten Weite vom Drehzentrum zum Detektorarm eines Diffraktometers sein.

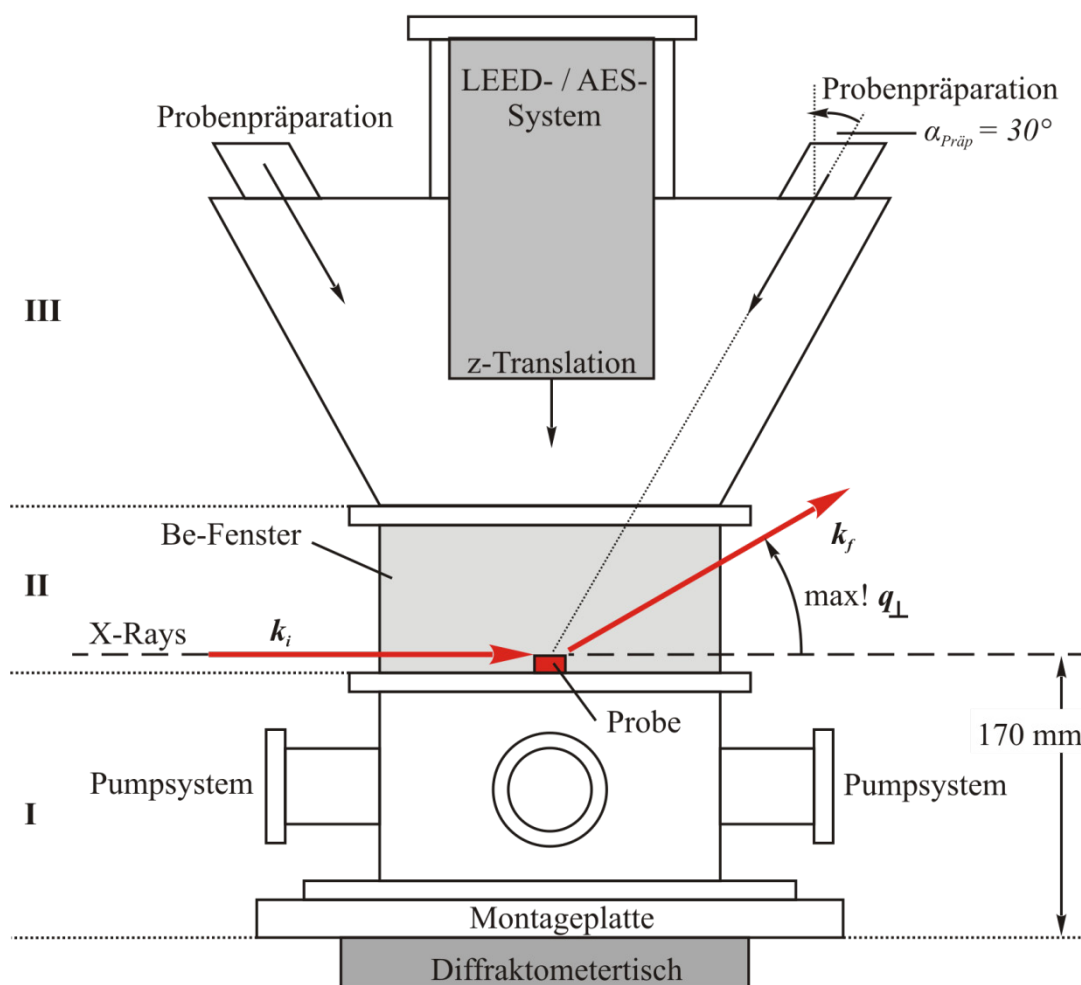


Abb. 5.2: Skizze der UHV-Kammer SALAX. Die wichtigsten Randbedingungen sind die freie Zugänglichkeit des in-plane Impulsübertrags und die Maximierung des messbaren out-of-plane Impulsübertrags in einem SXR-Experiment, sowie die Positionierung der Flansche für präparative Elemente unter einem Winkel von 30° zur Oberflächennormalen und ein ausreichender Durchmesser des Berylliumfensters für die Aufnahme des verfahrbaren LEED-/AES-Systems bei einer Gesamtmasse von deutlich unter 150 kg. Der Schwerpunkt der Kammer liegt bei der Probe, 170 mm über dem Diffraktometertisch.

Die UHV-Kammer lässt sich in drei Einheiten gliedern, wie in Abb. 5.2 angedeutet. Die Basiseinheit mit dem Pumpsystem, dem Probenhalter und den elektrischen Durchführungen ist über das zylindrische Berylliumfenster mit der oberen Einheit verbunden. Letztere besteht aus einem Kegelstumpf und einem gewölbten Deckel, auf dem alle präparativen und analytischen Bauteile montiert sind. Alle Flansche oberhalb der Probe zeigen auf den Probenort.

Die Form der Kammer wurde derart gestaltet, dass der in einem SXR-Experiment zugängliche reziproke Raum – bei gleichzeitiger Realisierung einer Vielzahl an präparativen und analytischen Möglichkeiten – maximiert wurde. Das bedeutet auch, dass das gesamte Pumpsystem das untere Ende des Berylliumfensters nicht über-

schreiten darf, um die Abschattung der Röntgenstrahlung zu vermeiden. Das Berylliumfenster muss einen ausreichend großen Durchmesser aufweisen, um eine 100 mm-LEED-Optik und deren Shutter aufzunehmen. Gleichzeitig soll der Durchmesser des Berylliumfensters jedoch so gering wie möglich sein, um den erreichbaren out-of-plane Impulsübertrag in einem SXRD-Experiment zu maximieren. Eine weitere Randbedingung ist der Öffnungswinkel des Kegelstücks, das eine freie Sicht auf die Probe unter 30° zur Oberflächennormalen zulassen soll. Dieser Winkel ist vor allem beim Sputtern der Substratoberfläche bei höheren Ionenenergien wichtig. Die Ausdehnung des oberen Kammerteils muss dabei innerhalb eines Kegels um die Probennormale mit einem Öffnungswinkel von 37° liegen, so dass keine Abschattung der Röntgenstrahlung bei maximalem Ausfallswinkel auftritt. Der korrekte Arbeitsabstand aller präparativen Elemente, sowie des LEED-/AES-Systems muss gewährleistet werden, wobei auf mögliche Kollisionen der verfahrbaren Elemente in der UHV-Kammer zu achten ist. Die Probenhöhe vom Diffraktometertisch aus gemessen muss der Standardhöhe von 170 mm entsprechen, damit die Probe im Drehzentrum des Diffraktometers und im Strahlengang zu liegen kommt.

5.2.1 UHV-Kammer für in-situ Röntgendiffraktionsexperimente

Die Basiseinheit (Bereich I in Abb. 5.2) besteht aus Montageplatte, Basisplatte und Basiskörper. Auf der Basisplatte befindet sich mittig der Hochtemperatur-Probenhalter auf einem DN40CF-Rohrstutzen für eine optional einsetzbare Drehdurchführung (vergl. Abb. 5.5). Daneben finden sich die elektrischen UHV-Durchführungen für Probenheizung und Thermoelemente auf zwei DN16CF-Rohrstutzen. Diese Anordnung, bei der alle mit der Probe in Verbindung stehenden Elemente auf der Basisplatte angebracht sind, erleichtert den Probenwechsel. Die elektrischen Durchführungen sind auf einen maximalen Strom von 8 A ausgelegt und bis 2000 V gegenüber Masse isoliert. Über der Basisplatte ist auf einem DN200CF-Flansch der Basiskörper angebracht. An diesen sind über zwei radial gegenüberliegende DN40CF-Flansche zwei StarCell20-Ionengetterpumpen angeschlossen. In 90° Teilung dazu befindet sich auf einem DN63CF-Flansch das elektropneumatische Hauptventil, das die V70LP-Turbomolekularpumpe von der Kammer trennt und bei einem Pumpenausfall die UHV-Kammer vor einem Druckeinbruch schützt. Gegenüberliegend zum Hauptventil ist eine Inverted-Magnetron Kaltkathodendruckmessröhre angebracht. Als Vorpumpe der V70LP kommt eine Kombination aus Membran- und Turbopumpe zum Einsatz. Das Pumpsystem erreicht einen Enddruck im oberen 10^{-11} mbar Bereich. Während des Transports der UHV-Kammer kann der Druck bei geschlossenem Hauptventil über die vorübergehend batteriebetriebenen Ionenpumpen gehalten werden. Abb. 5.3 zeigt die UHV-Kammer nach dem Transport zur Synchrotronstrahlungsquelle Swiss Light Source auf dem Oberflächendiffraktometer der Materials Science Strahllinie.

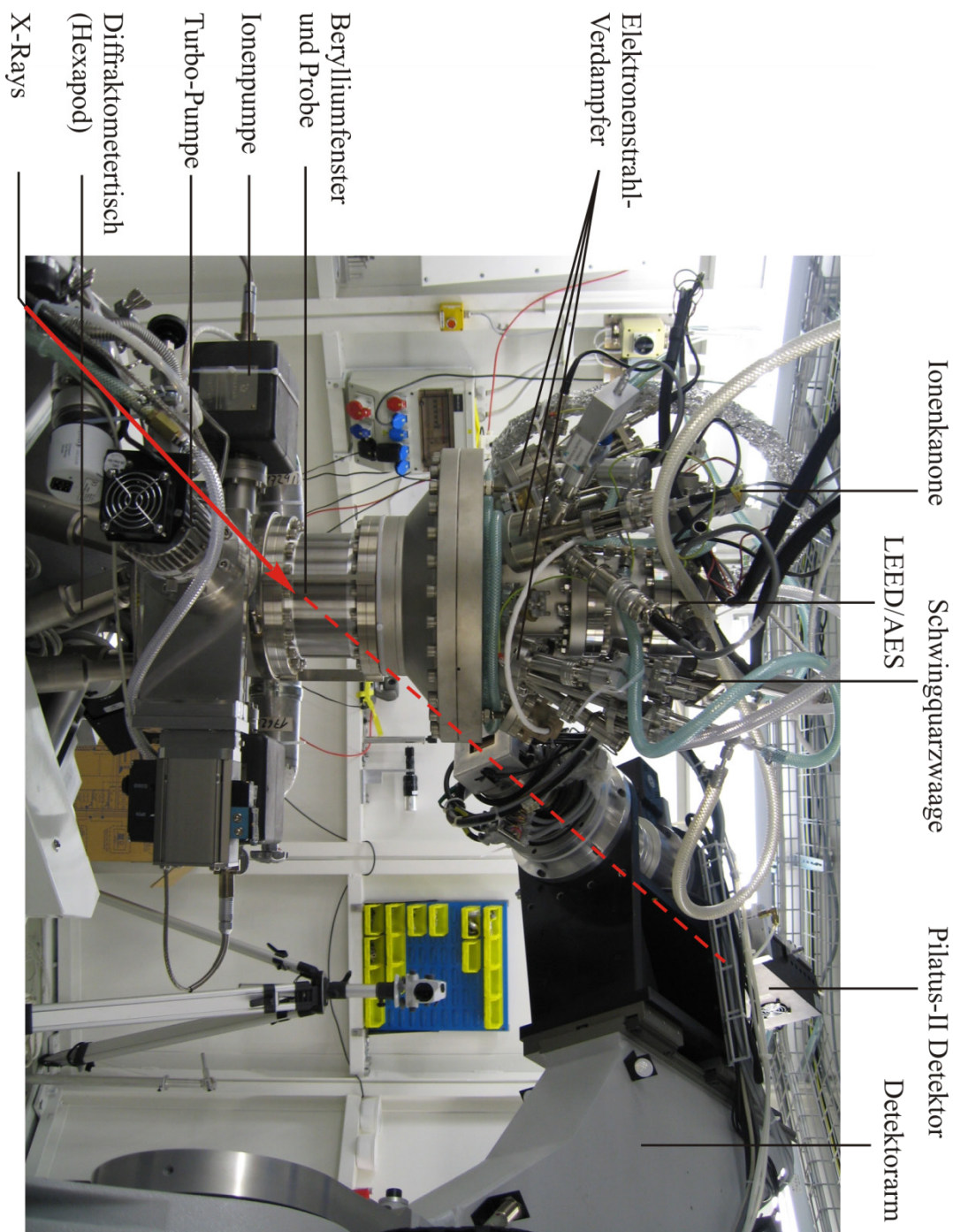


Abb. 5.3: UHV-Kammer SALAX auf dem Oberflächendiffraktometer an der Strahllinie S04 an der Synchrotronstrahlungsquelle Swiss Light Source.

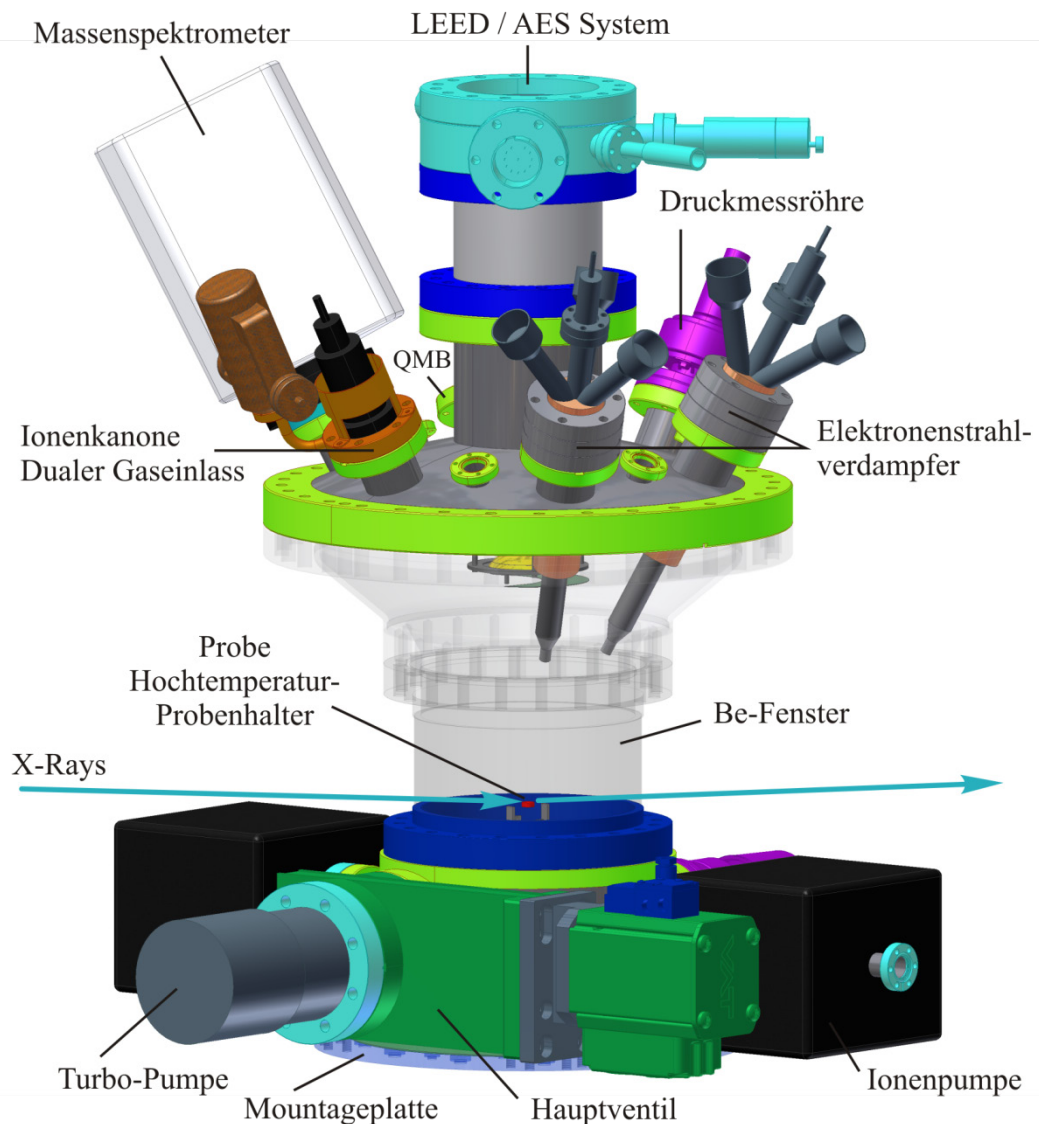


Abb. 5.4: 3D-Zeichnung der UHV-Kammer SALAX. Das zylindrische Berylliumfenster und der kegelförmige Teil der Kammer sind durchsichtig dargestellt und geben den Blick auf die Probe (kleiner roter Zylinder), zwei Verdampferköpfe (anthrazit/kupfern) und die vollkommen zurückgefahrenen LEED-/AES-Optik (goldene) frei. Alle Flansche oberhalb der Probe sind auf den Probenort orientiert. Die Ionenkanone (braun/schwarz) ist ohne die Lineartranslation dargestellt. Oben links befindet sich das Massenspektrometer; mittig der Flansch des LEED-/AES-Systems, rechts zwei Elektronenstrahlverdampfer. Der untere Bereich zeigt die beiden Ionenpumpen (schwarz), die Kaltkathodendruckmessröhre (pink), das Hauptventil (grün) und die Turbomolekularpumpe (grau).

Das Berylliumfenster ist, wie in Abb. 5.4 dargestellt, über einen DN160CF-Flansch mit der Basiseinheit verbunden. Es ermöglicht das Eindringen der Röntgenstrahlung in die Probenumgebung mit geringer Absorption. Das Berylliumfenster ist ein Hohlzylinder mit einer Wandstärke $\Delta d=0.5$ mm, einem Durchmesser $d_0=160$ mm und einer Höhe $h=65$ mm. Das Fenster ist aus hochreiner PF-60 Berylliumfolie gefertigt

und beidseitig bis auf eine Rauigkeit von $0.6 \mu\text{m}$ poliert. Die Transmission bei der Cu-K α Linie beträgt 0.85 und steigt mit der zunehmender Energie. Die Probe befindet sich auf der Mittelachse des Zylinders, etwa 4 mm oberhalb des unteren Endes des Fensters. Die Zylinderachse ist idealerweise parallel zur Normalen der Probenoberfläche. Diese Geometrie erlaubt maximale Ein- und Ausfallswinkel der Röntgenstrahlung von $\alpha_{i,f} \leq 37^\circ$ Aufgrund der drei asymmetrisch platzierten Stützen des Berylliumfensters (vergl. Abb. 5.3) ist bei einem SXRD-Experiment unter streifendem Einfall der komplette, bei gegebener Energie erreichbare, in-plane Impulsübertrag zugänglich.

Die obere Einheit der Kammer wird zum einen aus einem Kegelstumpf-Reduzierstück von DN160CF auf DN300COF gebildet, das sowohl die Abschattung der Röntgenstrahlung bei Ausfallwinkeln $\alpha_f \leq 37^\circ$ vermeidet, als auch freie Sicht auf die Probe innerhalb eines Kegels um deren Oberflächennormale mit einem Öffnungswinkel kleiner 36° bietet. Der Konus wird von einem gewölbten Deckel abgeschlossen. Gewölbte Deckel lassen sich mit geringerer Wandstärke – und damit geringerer Masse – fertigen. Ein DN100CF-Flansch zur Montage des LEED-/AES-Systems ist mittig auf dem Deckel eingeschweißt. In 60° -Teilung um die Mittelachse des gewölbten Deckels sind sechs DN16CF-Flansche mit Sichtfenstern aus Quarzglas positioniert. Diese ermöglichen den freien Blick in die UHV-Kammer und auf die Probe, sowie die Ankopplung von Versuchsaufbauten für Ellipsometrie oder Reflektionsdifferenzspektroskopie [82]. Um 30° versetzt befinden sich, ebenfalls in 60° -Teilung, sechs DN40CF-Flansche zur Montage der präparativen Elemente. Diese Flansche haben eine Neigung von 30° gegenüber der Oberflächennormalen der Probe.

5.2.2 Hochtemperatur-Probenhalter

Der Hochtemperatur-Probenhalter⁶ ist auf den Betrieb bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 2300 K ausgelegt. Abb. 5.5 zeigt den Probenhalter mit Probe, montiert auf der Basisplatte der UHV-Kammer. Die Probe ist dabei zwischen zwei Wolframdrähten eingespannt, womit sich eine hervorragende Wärmeisolierung erzielen lässt. Der Druckanstieg während eines Heizzyklus, der sonst aufgrund der starken Erwärmung großer Teile des Probenhalters auftreten kann, lässt sich so stark verringern. Der mit dieser Aufhängung verbundene Nachteil ist eine verlängerte Abkühlphase gegenüber einem herkömmlichen Probenhalter, wenn nach einem Heizzyklus Temperaturen nahe der Raumtemperatur erreicht werden sollen. Die Wärmezufuhr zur Probe wird über eine Elektronenstoßheizung realisiert. Bei einer Elektronenstoßheizung werden Elektronen von einem Filament emittiert und zur Probe beschleunigt. Die Probe ist gegenüber dem Filament und dieses wiederum gegenüber der UHV-Kammer isoliert. Das verwendete Netzteil liefert einen Emissionsstrom von bis zu 500 mA und 2000 V Hochspannung zwischen Probe und Filament. Die Probe lässt sich dabei wahlweise erdnah oder auf hohes Potential legen. Bei Verwendung der Probenheizung mit erdnahem Filament und der Probe auf hohem Potential, lässt sich die Heizleistung effizienter einbringen. Ein Tantaltiegel um das Filament fokussiert

⁶ Entworfen von Scott Coburn, Brookhaven National Laboratory, Long Island, New York, USA

die Heizleistung zusätzlich auf die Probe. Die elektrischen Zuleitungen laufen nach Potential getrennt über zwei elektrische UHV-Durchführungen.

Die Probentemperatur lässt sich über ein TypC Thermoelement⁷ an einem Eurothermregler vom Typ 2704 auslesen. Die Thermoelemente liegen zusammen mit der Probe beim Heizen auf hohem Potential. Die Thermospannung muss demnach von der Hochspannung der Probenheizung getrennt werden. Dies lässt sich über einen Trennverstärker mit kapazitiver Kopplung realisieren. Diverse Temperaturprogramme für die thermische Behandlung der Probe bei den SXRD-Experimenten werden über den Eurothermregler gesteuert.

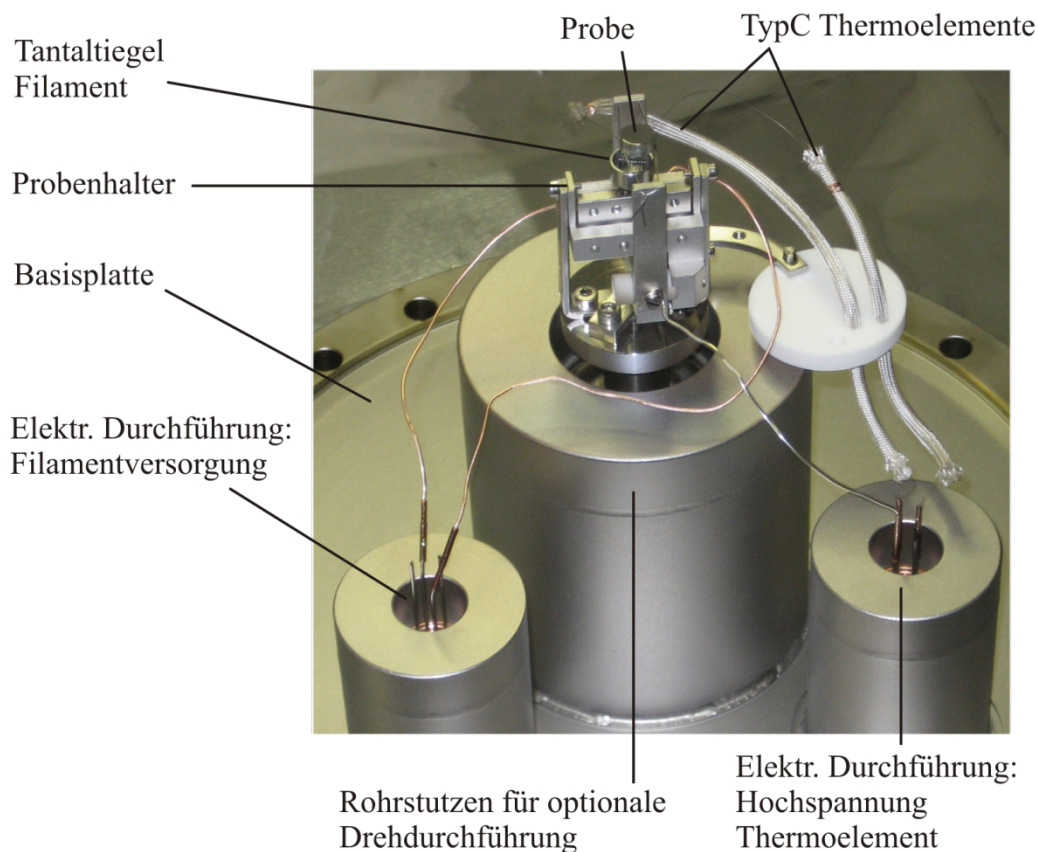


Abb. 5.5: Basisplatte mit Hochtemperatur-Probenhalter. Die beiden Filamentzuführungen belegen die linke, die Probenkontaktierung und TypC Thermoelementdrähte die rechte elektrische UHV-Durchführung. Der Probenhalter kann optional auf einer Drehdurchführung montiert werden.

⁷ Ein TypC Thermoelement besteht aus einer $W_{0.95}Rh_{0.05}$ - und einer $W_{0.74}Rh_{0.26}$ -Leitung. Es eignet sich für den Temperaturbereich von Raumtemperatur bis etwa 2300 K.

5.2.3 Präparative Elemente

Die sechs DN40CF-Flansche auf dem Deckel der UHV-Kammer sind mit einer Heißkathoden-Druckmessröhre, einer Ionenkanone auf einer 100 mm z-Translation, zwei Elektronenstrahlverdampfern, einer Schwingquarzwaage auf einem Justierstück mit 150 mm z-Translation und einem Massenspektrometer ausgerüstet.

Sputterkanone & Duales Gaseinlasssystem

Die Ionenkanone vom Typ IQE-11 ist eine Heisskathoden-Ionenquelle. Sie wird über einen direkten Gaseinlass mit Argon versorgt, so dass der Druck in der UHV-Kammer im Betrieb niedrig, das heißt bei 10^{-6} bis 10^{-5} mbar, gehalten werden kann. Der Ionenstrom beträgt üblicherweise 10-15 μA bei frei einstellbaren Beschleunigungsspannungen im Bereich 0.5 bis 5 kV. Die Ionenkanone ist auf einer 100 mm z-Translation auf einem DN40CF-Flansch angebracht und hat eine Sonderlänge von 185 mm. Die Translation ermöglicht in Kombination mit der Sonderlänge die Einhaltung des idealen Arbeitsabstandes der Ionenkanone und vermeidet zudem die Kollision mit dem LEED-/AES-System.

Die UHV-Kammer ist über ein piezoelektrisches Dosierventil vom Gaseinlasssystem getrennt. Mit diesem Dosierventil können Leckraten für Drücke zwischen 10^{-9} und 10^{-4} mbar reproduzierbar eingestellt werden, was einen automatisierten Betrieb ermöglicht. Während des Betriebs des piezoelektrischen Dosierventils sind die Ionenpumpen aus- und die Turbopumpe eingeschaltet, um die Belastung der Ionenpumpen mit Sauerstoff oder Argon so gering wie möglich zu gestalten.

Das duale Gaseinlasssystem wird mittels einer Membran- und Turbomolekularpumpenkombination evakuiert, die Drücke von etwa 10^{-7} mbar erzielt. Die Gasreservoirs sind zwei 200 bar Stahlflaschen mit einem Volumen von fünf Litern. Argon und Sauerstoff liegen in der Reinheit 99.9999 % vor. Für Argon-Sputtern wird das Gaseinlasssystem mit 2 bar Argon geflutet. Der Druck im Gaseinlasssystem bei Sauerstoffheizzyklen liegt ungefähr bei 0.5 bar. Diese Drücke gewährleisten eine konstante Leckrate über mehrere Stunden ohne wiederholtes Auffüllen des Gaseinlasssystems.

Metallverdampfer & Schwingquarzwaage

Je nach Experiment ist die Installation von zwei oder drei Elektronenstrahlverdampfern auf benachbarten DN40CF-Flanschen vorgesehen. Verdampfer mit jeweils einem oder drei Verdampferschächten stehen zur Verfügung. Die verwendeten Elektronenstrahlverdampfer vom Typ *EFM3i* ermöglichen sehr niedrige und reproduzierbare Aufdampfraten mit wohldefinierter Strahlbreite und hoher Zielgenauigkeit. Das Verdampfen aus einem Tiegel ist aufgrund des nach unten ausgerichteten Einbaus der Verdampfer nur in Kombination mit einem Deckel mit einem integrierten Rohrstützen ratsam (vergl. Abb. 5.6). Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Deckel haben Rohrstützen mit 0.5 mm, beziehungsweise 1 mm Bohrungen. Das Verdampfen von Silber aus einem Tiegel wurde durch den Einsatz eines solchen Deckels nicht beeinträchtigt. Die gewünschten Flusswerte am Verdampfer ließen sich kontrolliert und reproduzierbar einstellen.

Die Aufdampfpaten können zunächst über eine Schwingquarzwage bestimmt werden. Diese ist – gegenüberliegend zu einem der Verdampfer – über einer 150 mm z-Translation und einem Justierstück auf einem DN40CF-Flansch montiert. Die z-Translation dient der Vermeidung von Kollisionen mit dem LEED-/AES-System sowie der Positionierung der Schwingquarzwage knapp oberhalb der Probenoberfläche. Die genaue Ausrichtung in die Verbindungslinie zwischen den jeweiligen Verdampfer und die Probe erfolgt über das Justierstück. Die Positionierung wird dabei mittels einer Kreuzpeilung zweier Laser durchgeführt. Die Laser sind auf den beiden benachbarten DN16CF-Flanschen neben dem jeweiligen Verdampfer montiert und werden auf die Probe ausgerichtet. Die Lage der Laserspots auf der Schwingquarzwage (vergleiche Abb. 5.6) bei korrekter Positionierung im Strahlengang lässt sich geometrisch leicht konstruieren.

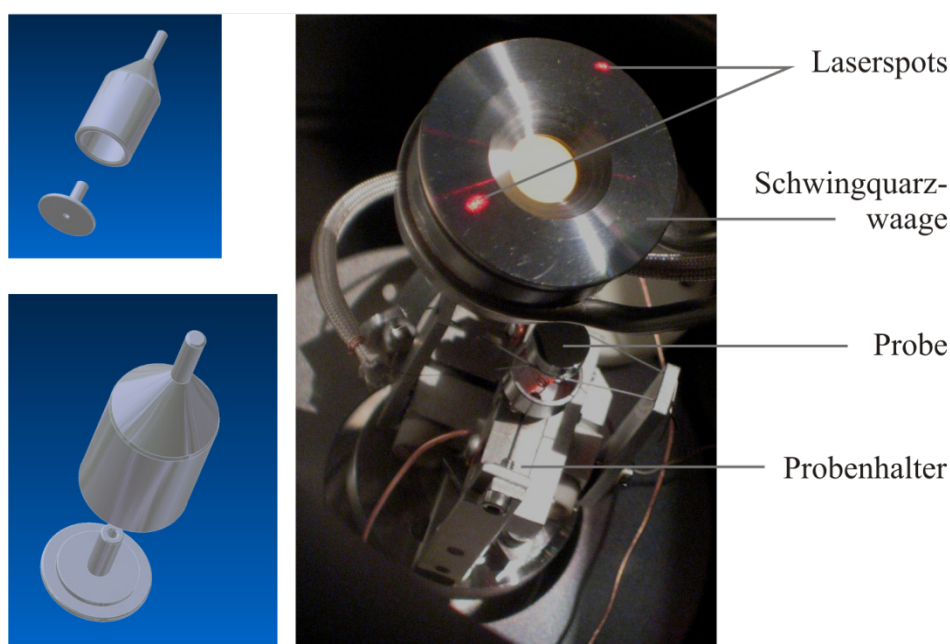


Abb. 5.6: Links: Konstruktionszeichnung des Tiegels zum Verdampfen über Kopf. Rechts: Sicht auf den Probenhalter durch eines der Quarzglasfenster. Die Schwingquarzwage befindet sich einige Millimeter über der Probe und wird mittels Laser-Kreuzpeilung zwischen Verdampfer und Probe positioniert.

5.2.4 Oberflächenanalytik

Die UHV-Kammer ist für die Oberflächenanalyse mittels AES, LEED und SXRD konzipiert. Die primäre Methode ist hierbei die oberflächensensitive Röntgenbeugung. AES und LEED liefern vorab wesentliche Informationen zur Güte der Probenoberflächen.

Das kombinierte LEED- und AES-System vom Typ *ErLEED 100* ist auf dem DN100CF-Flansch des gewölbten Deckels mittig über der Probe eingebaut. Es besitzt eine per Drehdurchführung angetriebene, spezielle in-UHV-Lineartranslation mit 150 mm Hub. Die Orientierung des LEED-Systems in der UHV-Kammer ermög-

licht LEED-Experimente auch an flüssigen Oberflächen [83]. Die Optik besteht aus 4 konzentrischen goldbeschichteten Molybdännetzen mit einem Durchmesser von zirka 96 mm und bietet mit einigen eV eine ausreichend gute Energieauflösung für AES-Experimente. Das Beugungsbild in einem LEED-Experiment kann auf einen Fluoreszenzschirm beobachtet und mit einer CCD-Kamera aufgenommen werden. Die Verwendung einer CCD-Kamera gestattet das Aufnehmen von I-V-Kurven und die Analyse der Reflexprofile zur Strukturbestimmung. Ein μ -Metallzylinder schützt die Optik vor Fremdmaterial und mindert Abbildungsfehler durch unerwünschte Magnetfelder. Während der Probenpräparation ist das LEED-/AES-System vollkommen zurückgezogen und gibt die Sichtlinien zwischen präparativen Elementen und Probe frei. Ein Shutter schützt die Optik vor Verdampfermaterialien und der Wärmestrahlung der Probe während der Heizzyklen. Vor dem Betrieb wird die Optik mit der Lineartranslation in den Arbeitsabstand von 15 mm über der Probenoberfläche gebracht. Die lichte Weite um die Probe ist durch den Innendurchmesser des Berylliumfensters auf 159 mm begrenzt. Dies lässt, in Kombination mit der 100 mm Optik, lediglich den Einsatz eines fächerförmigen Shutters zu. LEED-Aufnahmen an der sauberen Ru(0001)-Oberfläche und nach Deposition von einer Monolage Silber sind in Abb. 6.3 dargestellt. Abb. 6.1 und Abb. 6.2 zeigen mit diesem System aufgenommene Augerelektronenspektren.

Kapitel 6

Experimentelle Details

Die Reinheit des Substrats, sowie die Güte der Oberfläche sind für die Qualität und Reproduzierbarkeit der Legierungsfilme und somit für die Güte der experimentellen Ergebnisse maßgeblich. Der folgende Abschnitt gibt zunächst Auskunft über die Präparation der verwendeten Ruthenium- und Iridium-Substrate. Die an den Substraten angewandten Reinigungstechniken werden geschildert. Die Charakterisierung der Probenoberfläche und die Überprüfung ihrer Reinheit werden ebenso erläutert, wie die für die Einstellung genauer Mischungsverhältnisse wichtige Verdampferkalibrierung. Abschließend werden die Besonderheiten bei der Verwendung eines Flächendetektors in oberflächensensitiven Röntgenbeugungsexperimenten beschrieben. Die Messtechnik und die sich daraus ergebenden Korrekturterme werden erläutert.

6.1 Probenpräparation

Sowohl der Ruthenium- als auch der Iridiumeinkristall wurden zunächst mittels Röntgenbeugung auf die gewünschte Kristallebene orientiert und mit Al_2O_3 bis $3\ \mu\text{m}$ geläpft. Die mit diesem Verfahren erzielte Orientierung weist eine geringe Fehljustage von jeweils unter 0.07° gegenüber der (0001)-Ebene bei Ruthenium und der

(111)-Ebene bei Iridium auf. Die Rauigkeit der Oberfläche wird danach schrittweise durch polieren mit immer kleineren Diamantpartikeln reduziert. Die letzte Politurstufe erfolgte mit $0.05\ \mu\text{m}$ großen Al_2O_3 -Partikeln. Die Proben haben eine zylindrische Form mit einer Höhe von 3.5 beziehungsweise 4.0 mm und einem Durchmesser von 8 beziehungsweise 9 mm für das Ruthenium- und das Iridiumsubstrat.

6.1.1 Reinigung der Substrate unter UHV-Bedingungen

Nach dem Einbau der Kristalle in die UHV-Kammer müssen zunächst Kontaminationen von der Kristalloberfläche entfernt werden. Erster Reinigungsschritt bei beiden verwendeten Substraten ist das Aufheizen der Probe auf etwa 1800 K, wodurch die meisten auf der Oberfläche adsorbierten Fremdstoffe in die Gasphase überführt werden. Ein weiterer Reinigungsschritt ist das Sputtern der Oberfläche mit Argonionen. Bei einem Partialdruck von 10^{-5} mbar werden Argonionen mit einer Energie von 500 bis 1000 eV unter einem Winkel von knapp 30° auf die Probenoberfläche geschossen. Verunreinigungen in den obersten Substratlagen können dadurch abgetragen werden. Die Probe wird danach für eine Stunde bei etwa 1700 K gehalten, um die nach diesem Verfahren erhöhte Rauigkeit der Oberfläche zu reduzieren. Nach dem Sputtern werden mehrere Heizzyklen zwischen 700 K und 1800 K durchgeführt. Dieser Reinigungsschritt wurde üblicherweise auch zwischen zwei Filmpräparationen verwendet. Ein Großteil der aus Restgasen im UHV stammenden Verunreinigungen an der Oberfläche desorbiert hierbei ebenso wie die eventuell zuvor aufgetragenen Filmmaterialien (vergl. Abschn. 0).

Neben den aus der Umgebung stammenden Verunreinigungen können auch im Volumen gelöste Fremdstoffe an die Oberfläche diffundieren und sich dort ansammeln. Eine für beide verwendeten Substrate typische im Kristall gelöste Verunreinigung ist Kohlenstoff. Dieser kann mittels Sauerstoffheizzyklen aus den Oberflächenlagen entfernt werden. Dabei wird die Probe mehrmals hintereinander bei einem Sauerstoffpartialdruck von zirka $2.7 \cdot 10^{-7}$ mbar innerhalb einiger Minuten von 800 K auf 1650 K gebracht und wieder abgekühlt. Der Kohlenstoff segregiert an die Oberfläche und reagiert dort mit Sauerstoff zu Kohlenmonoxid, das bei erhöhten Temperaturen desorbiert. Nach dem letzten Zyklus wird die Sauerstoffzufuhr geschlossen und die Probe während dem Abpumpen des Sauerstoffs bei 800 K gehalten. Ein letzter Heizzyklus auf 1800 K entfernt den restlichen adsorbierten Sauerstoff von der Oberfläche. Die Sauerstoffheizzyklen wurden üblicherweise nach fünf Filmpräparationen wiederholt.

6.1.2 Charakterisierung der Substrat-Oberfläche

Nach der im vorherigen Abschnitt geschilderten Reinigungsprozedur sollte eine saubere und glatte Oberfläche zur Verfügung stehen. Die chemische Reinheit der Probenoberfläche wurde mittels AES überprüft. Das Spektrum der sauberen Ruthenium-Oberfläche ist in Abb. 6.1 dargestellt. Bei einer Verunreinigung der Ruthenium-Oberfläche mit Kohlenstoff würde das Signal des *KLL*-Kohlenstoffübergangs bei 272 eV mit dem Hauptpeak des $M_5N_5N_5$ -Übergangs des Rutheniums bei 273 eV überlagern

und so zu einer starken Asymmetrie im Hauptpeak führen. Ein zusätzliches Kriterium ist das Verhältnis der Minima der Rutheniumsignale bei 273 und 231 eV ($M_5N_3N_5$), das sich mit der Kohlenstoffbedeckung ändert [84]. Das Spektrum der Iridiumoberfläche in Abb. 6.2 weist nach mehreren Filmpräparationen mit anschließendem Tempern eine schwache Kohlenstoffkontamination auf. Dies zeigt die Notwendigkeit, Sauerstoffheizzyklen nach einigen Probenpräparationen zu wiederholen.

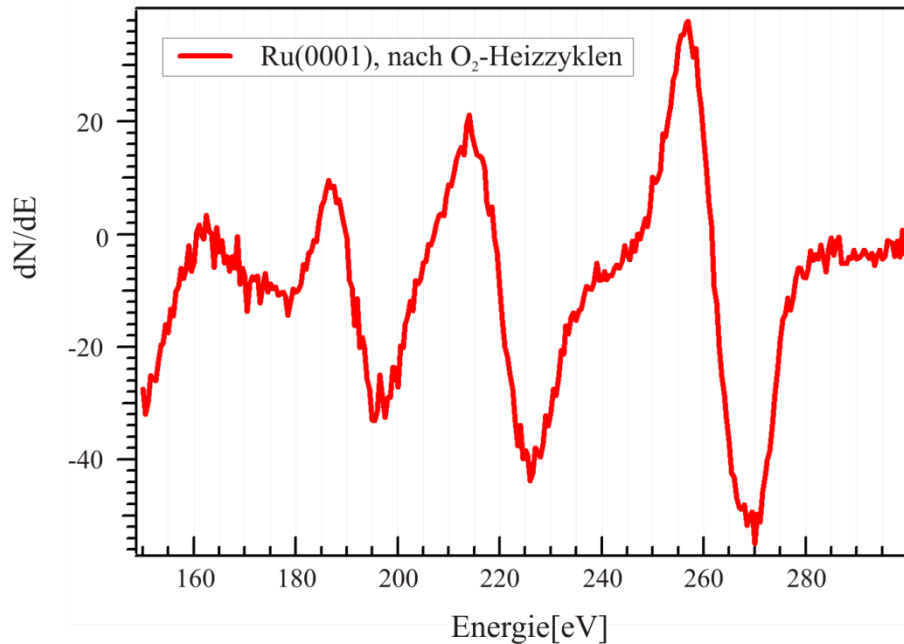


Abb. 6.1: Augerelektronenspektrum der sauberen Ru(0001)-Oberfläche. Die Oberfläche weist keine Kohlenstoffverunreinigung auf. Die Anwesenheit von Kohlenstoff würde zu einer ausgeprägten Asymmetrie des Ru-Peaks bei 273 eV führen.

Nach der Reinigung der Iridiumoberfläche mittels Sauerstoffheizzyklen ist kein Kohlenstoffbeitrag im Spektrum zu erkennen. Die Ordnung in der Kristalloberfläche und ihre Rauigkeit werden daraufhin mit LEED untersucht. Scharfe Reflexe mit geringer Halbwertsbreite und ein geringer diffuser Untergrund, wie in Abb. 6.3 a), zeichnen eine glatte Oberfläche mit großer Korrelationslänge aus.

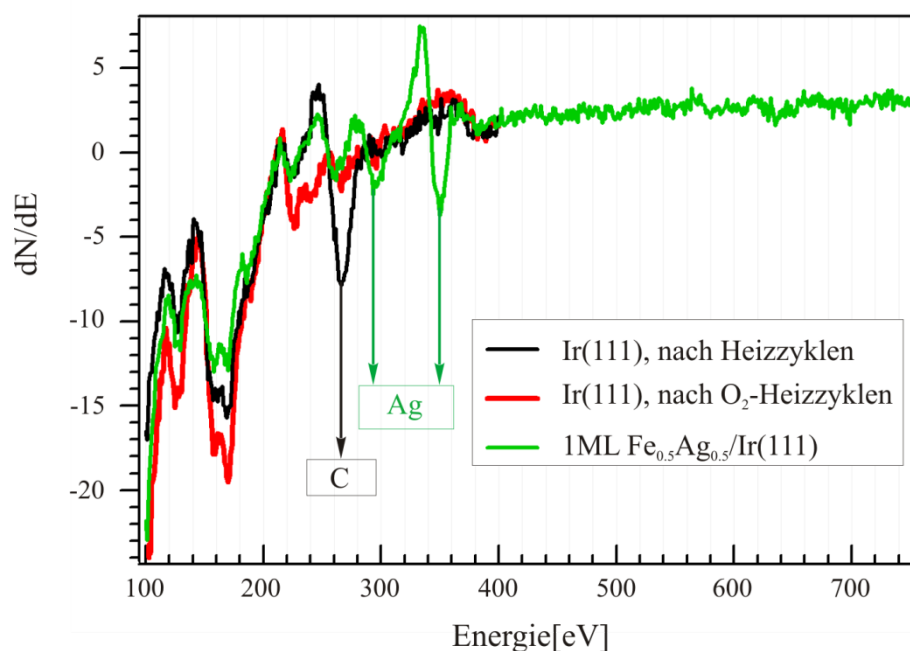


Abb. 6.2: Augerelektronenspektren der Ir(111)-Oberfläche. Schwarz: nach mehreren Probenpräparationen und Reinigung mittels Heizzyklen auf 1750 K. Kohlenstoffkontamination an der Oberfläche ($E_C = 272 \text{ eV}$). Rot: nach Sauerstoffheizzyklen. Keine Verunreinigung durch Kohlenstoff zu erkennen. Grün: eine Monolage $\text{Fe}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}$ auf Ir(111). Die Silberdoublets bei $E_{\text{Ag}} = 260/266, 301/304, 351/356 \text{ eV}$ zeichnen sich deutlich ab.

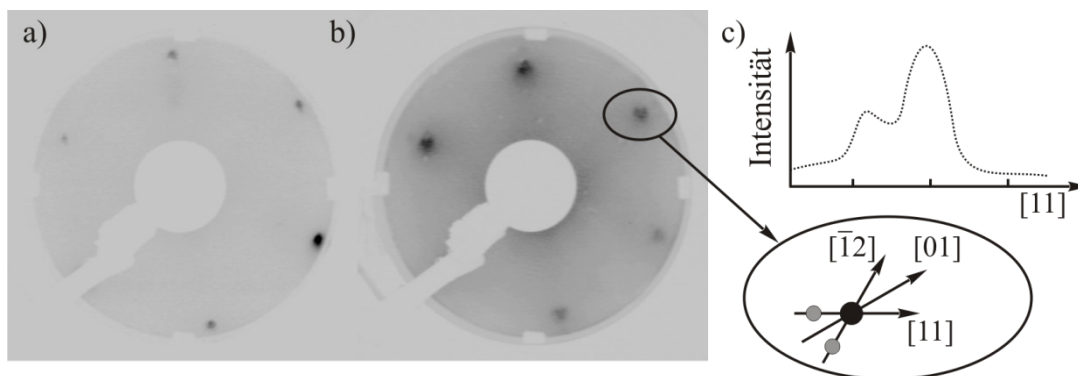


Abb. 6.3: Kontrast-invertierte LEED-Aufnahmen. a) Saubere Ru(0001)-Oberfläche bei $E=110\text{eV}$ und Raumtemperatur. Der niedrige Untergrund und die Schärfe der Reflexe deuten auf eine glatte, gut geordnete und saubere Kristalloberfläche hin. b) Nach Deposition von einer Monolage Silber bei $T=400^\circ\text{C}$ und anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur. Die primäre Elektronenenergie beträgt $E=135\text{eV}$. Die sich bei 400°C bildende Überstruktur [58] ist nach dem Abkühlen stark gestört. Reflexe der Silberphase zeichnen sich entlang von [11] schwach ab, wie in c) skizziert. Der Untergrund ist deutlich erhöht und spiegelt die gegenüber der Substratoberfläche reduzierte Ordnung im Film wieder.

6.1.3 Kalibrierung der Metallverdampfer

Die verwendeten Elektronenstrahlverdampfer vom Typ *EFM3i* liefern eine wohldefinierte Strahlbreite von zirka 10 mm am Probenort. Dies gilt sowohl bei der Verwendung von stabförmigem Verdampfermaterial als auch beim Verdampfen aus Tiegeln. Zur Kalibrierung der Metallverdampfer stehen zwei Methoden zur Verfügung. Die erste Methode ist die im heimischen Labor durchgeführte Bestimmung der Aufdampfrate mit einer Schwingquarzwage. Ergänzend dazu kann bei den SXR-Experimenten die bedeckungsabhängige Änderung der gestreuten Intensität an ausgezeichneten Punkten im reziproken Raum verfolgt werden. Letztere Methode führt zu einer deutlich genaueren Bestimmung der Aufdampfrate.

Die exakte Positionierung der Schwingquarzwage zwischen dem jeweiligen Verdampfer und der Probe erfolgt über eine Kreuzpeilung mit zwei Lasern, wie in Abschnitt 5.2.3.2 beschrieben. Der Kopf der Schwingquarzwage wird einige mm über der Probe platziert. Über die an der Schwingquarzwage angezeigten Bedeckungen kann die Aufdampfrate auf die Probe abgeschätzt werden.

Die verwendeten Verdampfermaterialien sind Eisenstäbe mit einer Reinheit von 99.9999% und Silberpellets mit einer Reinheit von 99.9998%. Der Fluß des Eisenverdampfers wurde bei den Experimenten an Synchrotronstrahlungsquellen mittels der bedeckungsabhängigen Oszillationen an Anti-Bragg-Positionen kalibriert. Anti-Bragg-Positionen liegen auf einem CTR mittig zwischen zwei Bragg-Reflexen und sind die Stellen mit dem geringsten Streubeitrag des Volumens. Sie sind somit besonders empfindlich auf die Deposition von Admaterial.

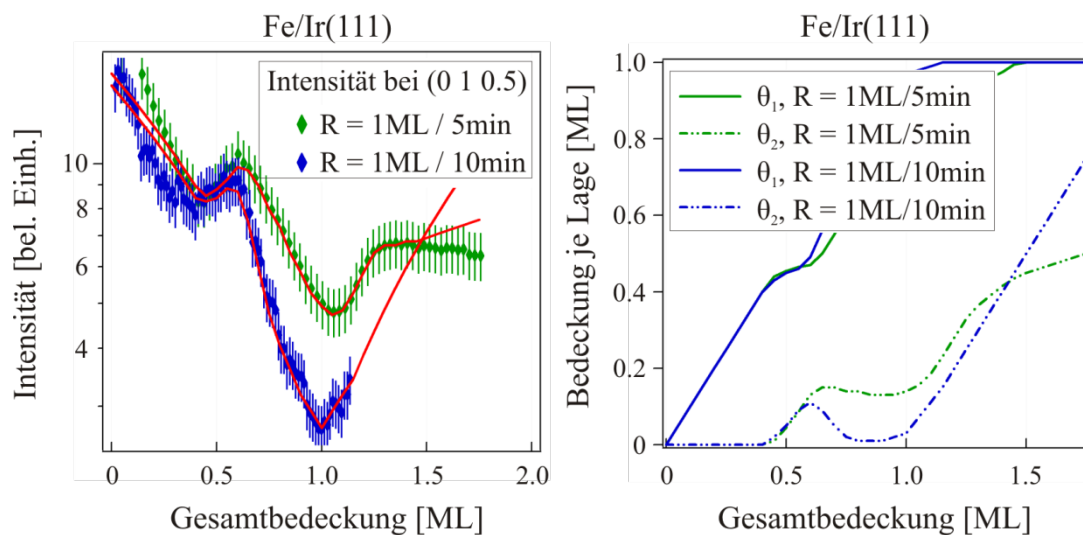


Abb. 6.4: Gemessener Intensitätsverlauf an (0 1 0.5) während des Aufdampfens eines reinen Eisenfilms auf Ir(111) bei zwei Aufdampfzeiten R . Der simulierte Intensitätsverlauf (rote Kurven) ergibt sich aus Gleichung (4.15) unter Berücksichtigung der rechts dargestellten Bedeckungen $\theta_{1,2}$ in der ersten und zweiten Lage des Films.

Bei einer Aufdampfrate von einer Monolage in zehn Minuten lassen sich auf beiden Substraten glatte Filme herstellen. Während des Aufdampfens von Eisen auf Ir(111) wird kurzfristig ab einer Gesamtbedeckung von zirka einer halben Monolage verstärkt die zweite Lage besetzt. Dies äußert sich im Intensitätsverlauf über der Bedeckung durch einen kurzen Intensitätsanstieg, wie in Abb. 6.4 zu sehen. Der Intensitätsverlauf lässt sich mit Gl. (4.15) über eine stetig zunehmende Gesamtbedeckung, wie in Abb. 6.4 rechts dargestellt, wiedergeben. Die Bedeckung in der zweiten Lage wird demnach ab einem Wert von zirka 0.15 ML durch Interlagendiffusion in die erste Lage umgeschichtet. Dieser Mechanismus scheint bei höheren Aufdampfraten nicht ausreichend schnell abzulaufen, um die Bedeckung in der zweiten Lage vollständig abzubauen. Es wurden daher bei der Präparation der Legierungsfilme nur Eisen-Aufdampfraten geringer einer Monolage in 15 Minuten eingestellt. Die Kalibrierung des Eisenverdampfers für Experimente auf der Ru(0001)-Oberfläche verlief entsprechend dem zuvor beschriebenen Vorgehen. Die in Abb. 6.5 links dargestellte Messung am $(1\ 0\ -1\ 0.5)$ -Anti-Bragg zeigt jedoch, dass auch bei höheren Aufdampfraten eine fast geschlossene erste Monolage eines Eisenfilms entsteht.

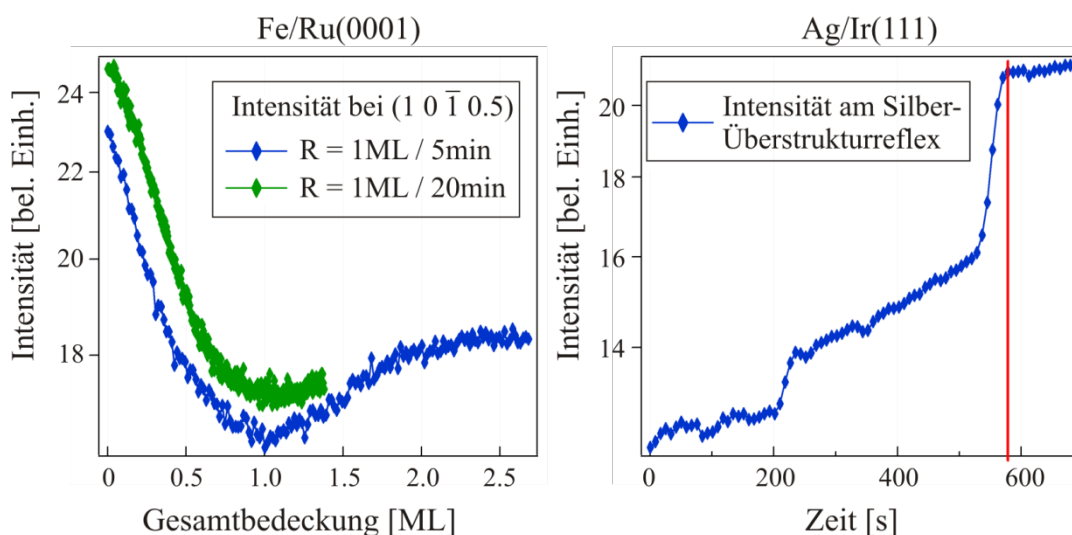


Abb. 6.5: Links: Oszillation der Intensität beim Aufdampfen von Eisen auf Ru(0001) gemessen am $(1\ 0\ -1\ 0.5)$ -Anti-Bragg. Rechts: Intensität eines primären Silber-Überstrukturefflexes über der Aufdampfzeit. Der Sprung im Intensitätsverlauf entsteht durch einen Ordnungseffekt bei Vollendung der ersten Monolage. Die rote Linie markiert das Schließen des Shutters des Silberverdampfers mit Vollendung der ersten Monolage.

Die Kalibrierung des Silberverdampfers mittels Röntgenbeugung erfolgt bei beiden Substraten über die Abhängigkeit der Intensität des primären Silberüberstrukturefflexes von der Bedeckung [58]. Mit Vollendung der ersten Monolage tritt ein Ordnungseffekt auf, bei dem der Wellenvektor der Überstruktur abrupt zu einem kommensurablen Wert verschiebt. Der Intensitätsverlauf bei diesem Impulsübertrag zeigt mit Vollendung der ersten Monolage einen sprunghaften Anstieg. Auf der Ir(111)-Oberfläche bildet Silber bei einer Bedeckung von einer Monolage ebenfalls eine zweidimensionale Überstruktur (vergl. Abschn. 8.2.3), ähnlich der auf der Ru(0001)-Oberfläche. Abb. 6.5 zeigt den sprunghaften Anstieg der Intensität des Silberüberstrukturefflexes mit Vollendung der ersten Monolage.

6.1.4 Präparation und Behandlung von ultradünnen binären Mischungen

Der Enddruck in der UHV-Kammer liegt im oberen 10^{-11} mbar Bereich. Während des Aufdampfens der Filmmaterialien steigt der Druck an, kann jedoch im oberen 10^{-10} bis unteren 10^{-9} mbar Bereich gehalten werden. Mit dem Ausschalten des Emissionsstroms der Elektronenstrahlverdampfer fällt der Druck fast instantan auf Werte im unteren 10^{-10} mbar Bereich. Dies spricht für eine geringfügig überhöhte Druckanzeige während des Betriebs der Verdampfer. Es kann somit von ausreichend sauberen Probenbedingungen bei der Deposition der Filmmaterialien ausgegangen werden.

Alle in dieser Arbeit diskutierten Daten wurden an ultradünnen Filmen gemessen, die mittels gleichzeitiger Deposition beider Filmmaterialien hergestellt wurden. Die Aufdampfzeiten lagen hierbei etwa bei 15 Minuten pro Monolage. Über das gleichzeitige Aufdampfen bei Raumtemperatur lässt sich, aufgrund der geringen Mobilität der Filmmaterialien an der Oberfläche, eine zu Beginn des Experiments möglichst ungeordnete binäre Mischung erzielen. Die Stabilität dieser zweidimensionalen Mischungen sowie die Phasensegregation von gegebenenfalls auftretenden, geordneten binären Mischungen und reinen Phasen, werden daraufhin mittels Röntgenstreuexperimenten in Abhängigkeit der Anlasstemperatur untersucht. Die in dieser Arbeit untersuchten Mischungsverhältnisse und die thermische Behandlung der Proben ist in Tab. 1 zusammengefasst. Dabei durchläuft jede Probe eine thermische Behandlung mit Anlasstemperaturen bis 670 K. Höhere Temperaturen könnten bereits zu einsetzender Desorption des Silbers führen und wurden demnach nicht untersucht. Bei jeder Anlasstemperatur werden ausgedehnte in-plane Datensätze aufgenommen. Die Messung der jeweiligen CTRs erfolgt bei 670 K.

Tab. 1: Untersuchte Mischungsverhältnisse auf dem Ruthenium- und Iridiumsubstrat mit Präparationstemperatur und Stufen der thermischen Behandlung.

Film	$\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}/\text{Ru}(0001)$			$\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}/\text{Ir}(111)$		
	$\text{Fe}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}$	$\text{Fe}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}$	$\text{Fe}_{0.2}\text{Ag}_{0.8}$	$\text{Fe}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}$	$\text{Fe}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}$	$\text{Fe}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}$
Bedeckung	1.0	0.75	0.9	0.9	0.9	0.9
$T_{\text{Präp}}$	RT	RT	RT	RT	RT	RT
T_{Anlass}	--	370 K	--	--	--	--
	470 K	470 K	--	--	--	--
	--	570 K	--	--	--	--
	670 K	670 K	670 K	670 K	670 K	670 K
Bedeckung	1.0	--	0.94	--	--	--
$T_{\text{Präp}}$	670 K	--	670 K	--	--	--

6.2 Messungen an Synchrotronstrahlungsquellen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden oberflächensensitiven Röntgenbeugungsexperimente am System $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}/\text{Ru}(0001)$ an der MPI-MF-Beamline der Ångströmquelle Karlsruhe und am System $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}/\text{Ir}(111)$ an der Materials Science Beamline der Swiss Light Source durchgeführt. Die folgenden beiden Abschnitte geben einen technischen Überblick über diese Strahllinien.

6.2.1 MPI-MF-Beamline an der Ångströmquelle Karlsruhe

Die MPI-MF-Beamline ist eine von derzeit 16 Strahllinien an der Ångströmquelle Karlsruhe, dem Elektronensynchrotron am Forschungszentrum Karlsruhe. Die Elektronenenergie im Speicherring mit einem Umfang von 110 m beträgt 2.5 GeV. Die Röntgenstrahlung an der MPI-MF-Beamline wird mit einem Ablenkmagneten erzeugt. Die Strahlführung ist in Abb. 6.6 skizziert.

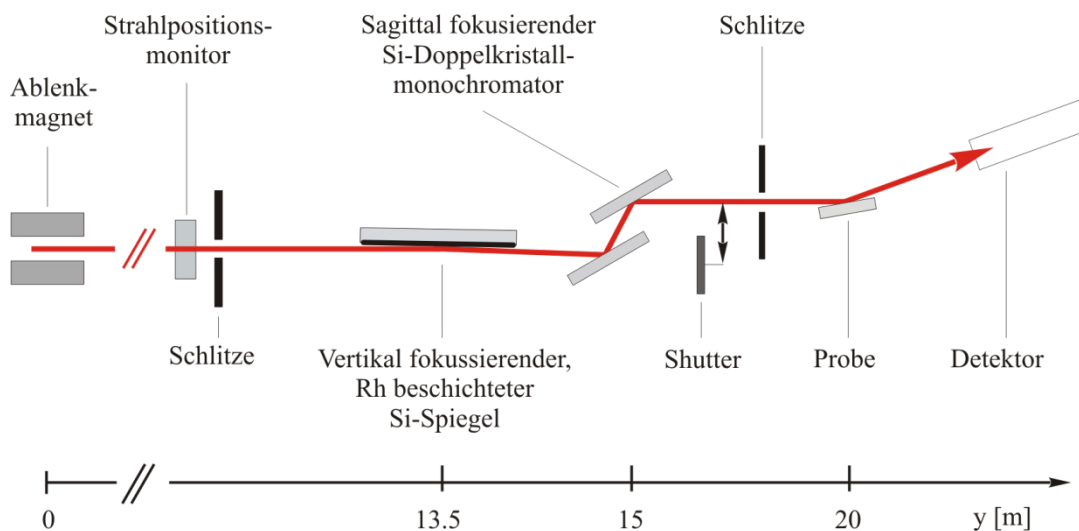


Abb. 6.6: Schematische Darstellung der MPI-MF-Beamline an der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA. Die Entfernung der wichtigen optischen Elemente sowie der Probe zur Strahlungsquelle ist angegeben.

Der Strahl wird über einen mit Rhodium beschichteten Siliziumspiegel vertikal fokussiert. Der Spiegel erlaubt zudem das Abschneiden des hochenergetischen Anteils des Photonenspektrums, wodurch sich der Anteil an höheren harmonischen Ordnungen im monochromatischen Strahl reduzieren lässt. Ein Doppelkristallmonochromator aus einem flachen und einem sagittal biegbaren Si(111)-Kristall zur horizontalen Fokussierung lässt die Wahl der Photonenenergie im Bereich 6-20 keV mit einer Energieauflösung von etwa $3 \cdot 10^{-4}$ zu. Die Strahlgröße am Probenort kann über horizontale und vertikale Schlitze bis auf $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ begrenzt werden. Die Experimentierstation ist ein für vertikalen oder horizontalen Betrieb ausgelegtes (2+3)-Kreis-

Diffraktometer der Firma Huber. Abb. 6.6 zeigt eine schematische Darstellung der MPI-MF-Beamline, eine ausführliche Beschreibung ist von Stierle *et al.* in [85] gegeben. Die bei den Experimenten an $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}/\text{Ru}(0001)$ verwendete Energie der Röntgenstrahlung beträgt 10.5 keV. Abb. 6.7 zeigt die UHV-Kammer SALAX (vergl. Kapitel 5) bei den Röntgenbeugungsexperimenten auf dem (2+3)-Kreis-Diffraktometer in horizontaler Geometrie.

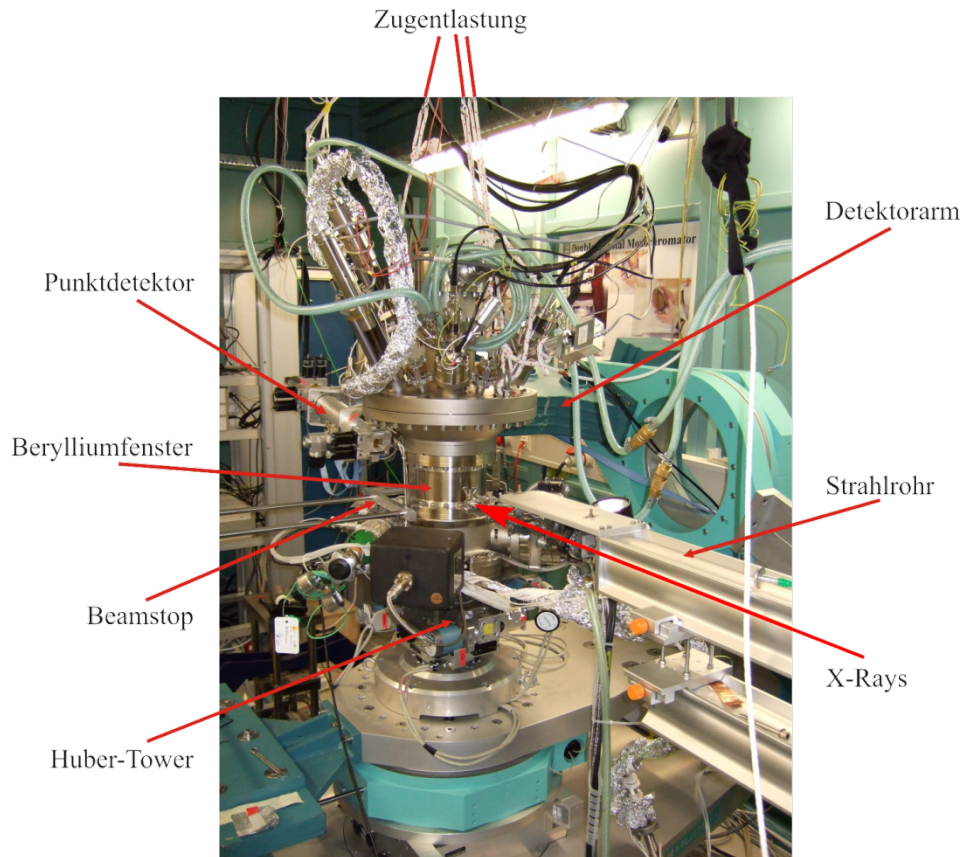


Abb. 6.7: UHV-Kammer SALAX auf dem Oberflächendiffraktometer der MPI-MF-Beamline an der Ångströmquelle Karlsruhe.

6.2.2 Materials Science Beamline an der Swiss Light Source

Die Materials Science Beamline ist eine von derzeit 12 in Betrieb genommenen Strahllinien an der Synchrotron Lichtquelle Schweiz des Paul Scherrer Instituts in Villigen in der Schweiz. Der Speicherring hat einen Umfang von 288 m und führt Elektronen mit einer Energie von 2.4 GeV. Die Injektion vom Booster in den Speicherring wird im top-up Betrieb realisiert, womit der Strom im Speicherring bei etwa 400 mA, aufgeteilt in 480 Elektronenpakete, annähernd konstant gehalten werden kann. Die Röntgenstrahlung an der Materials Science Beamline wird über einen Wiggler (*minigap hybrid* Wiggler, 65 Pole mit 60.5 mm Periode, 7.5 mm Magnet-spalt, $E_c=7.9$ keV) erzeugt. Zwei mit Rhodium beschichtete Siliziumspiegel befinden sich im Strahlengang. Der erste Spiegel bietet vertikale Kollimation und die Unterdrückung der höheren harmonischen Ordnungen. Vor dem zweiten Spiegel befindet

Experimentelle Details

sich der Si(111)-Doppelkristallmonochromator, über den Photonenenergien von 5 keV bis 40 keV bei einer Energieauflösung von $1.4 \cdot 10^{-4}$ gewählt werden können. Über eine zylindrische Biegung des zweiten Monochromatorkristalls lässt sich eine horizontale Fokussierung auf die Experimentierstation erreichen. Der hinter dem Monochromator platzierte zweite Siliziumspiegel erlaubt zudem die vertikale Fokussierung auf die Experimentierstation. Der Strahlquerschnitt am Ort der Probe kann auf $0.5\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ fokussiert werden. Eine Reihe von horizontalen und vertikalen Schlitzen dient der Definition des Strahlprofils. Eine ausführliche Beschreibung der Materials Science Beamline ist von Patterson *et al.* in [86] gegeben.

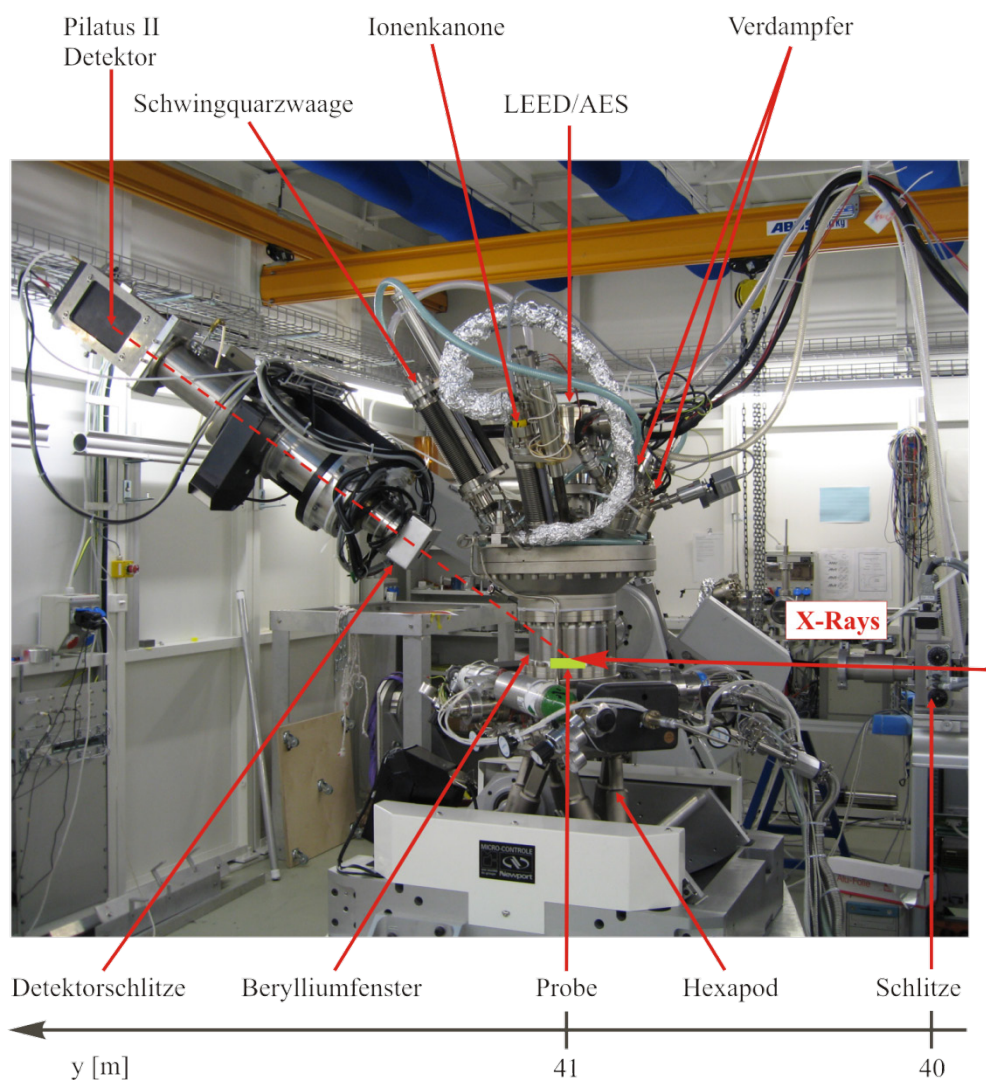


Abb. 6.8: UHV-Kammer SALAX auf dem (2+3)-Kreis-Diffraktometer der Materials Science Beamline an der Swiss Light Source. Das Drehzentrum des Diffraktometers befindet sich 41 m von der Quelle, das heißt dem minigap hybrid Wiggler, entfernt.

Die Experimentierstation ist ein (2+3)-Kreis-Diffraktometer der Firma MicroControl Newport, das für vertikalen und horizontalen Betrieb ausgelegt ist. Im horizontalen Betrieb trägt der Hexapod (Physikinstrumente) Probenumgebungen bis zu einer Last

von etwa 200 kg. Abb. 6.8 zeigt die UHV-Kammer SALAX (vergl. Kapitel 5) bei den Röntgenbeugungsexperimenten auf dem (2+3)-Kreis-Diffraktometer in horizontaler Geometrie. Die bei den Experimenten an $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}/\text{Ir}(111)$ eingestellte Energie der Röntgenstrahlung beträgt 20 keV. Der verwendete Detektor ist ein Flächendetektor vom Typ Pilatus II mit 487×195 Pixeln.

6.3 Oberflächensensitive Röntgenbeugung unter Verwendung eines Flächendetektors

Die SXR-D-Messungen an $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}/\text{Ir}(111)$ wurden an der MS-Beamline der Synchrotronstrahlungsquelle Swiss Light Source bei einer Energie von 20 keV durchgeführt. Das (2+3)-Kreis-Diffraktometer ist mit einem Flächendetektor vom Typ Pilatus-II ausgestattet. Dieser bietet 487×195 Pixel mit einer Fläche von $0.172 \times 0.172 \text{ mm}^2$ pro Pixel. Durch den Einsatz eines Flächendetektors in einem SXR-D-Experiment lassen sich die Messzeiten für spezielle Scans gegenüber einem Punktdetektor drastisch reduzieren. So verringert sich die Messzeit besonders bei Meshscans, die große Bereiche des in-plane Impulsübertrags abbilden, um einen Faktor ~ 100 bei immer noch höherer Auflösung. Bei den Messungen der CTRs lässt sich zusätzlich zur erheblichen Zeitersparnis⁸ auch eine Verbesserung der Messung im Bereich niedriger L -Werte, das heißt geringem Impulsübertrags senkrecht zur Oberfläche, erreichen. Die begrenzte Korrelationslänge an der Oberfläche spiegelt sich in einem parallel zur Probenoberfläche ausgedehnten CTR wieder. Diese Ausdehnung resultiert in einem ausgeschmierten Schnittbereich des CTRs mit der Ewaldkugel. Dies führt bei der Verwendung eines Punktdetektors zu fehlerbehafteten gemessenen Intensitäten bei niedrigen L -Werten. Im Folgenden werden die mit einem Flächendetektor durchgeführten Messungen kurz erläutert und die sich daraus ergebenden Korrekturterme diskutiert. Bei den mit einem Punktdetektor am (2+3)-Kreis-Diffraktometer an der MF-Beamline in ANKA durchgeführten Messungen am System $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}/\text{Ru}(0001)$ wurden die üblichen, in Ref. [87] erläuterten Korrekturterme angewandt.

Meshscans

Die Aufnahme der Meshscans erfolgt über sogenannte Rocking-Scans. Dabei wird der Detektor am gewünschten Impulsübertrag, definiert durch die beiden Detektorwinkel γ und δ , positioniert und daraufhin die Probe um ihre Oberflächennormale gedreht, wie in Abb. 6.9 skizziert. Der aufgenommene inplane-Impulsübertrag lässt sich maximieren, indem die lange Seite des Pilatus-II mit 487 Pixeln zuvor in die Ebene der Oberfläche gedreht wird. In der verwendeten Geometrie entspricht dies einem inplane-Winkelbereich von $\Delta\delta = 4.2^\circ$. Bei Experimenten an der $\text{Ir}(111)$ -Oberfläche und einer Energie von 20 keV resultiert aus diesem Winkelsegment in der

⁸ Willmott *et al.* nahmen bei SXR-D-Experimenten an $\text{NdGaO}_3(110)$ mit dem Pilatus-II Detektor 20.000 Strukturaktoren innerhalb von 40 Stunden auf. Die hierfür benötigte Zeit bei der herkömmlichen Messung mit einem Punktdetektor liegt im Bereich einiger Wochen.

Nähe des (10)-CTRs ein gemessener Impulsübertrag im Bereich von 0.27 reziproken Gittereinheiten. Der aufgenommene Impulsübertrag senkrecht zur Probenoberfläche wird dabei durch die Breite des Detektors mit 195 Pixeln begrenzt. Jeder Pixel des Detektors ist einem Wert der Detektorwinkel γ und δ zugeordnet und beschreibt einen gegebenen Impulsübertrag. An jeder azimuthalen Stellung der Probe entspricht dies einem hkl -Triplet. Die Millerindizes hkl lassen sich mittels der im Streuexperiment aufgestellten Orientierungsmatrix aus den Diffraktometerwinkeln errechnen [88, 89]. Ein Rocking-Scan liefert somit eine Intensitätsverteilung $I(hkl)$. Aus dieser Intensitätsverteilung lässt sich eine beliebige gewünschte Ebene über Software Routinen extrahiert, wie in Abb. 6.11 dargestellt. Eine Reihe von Matlab-Routinen, die zur Auswertung verwendet wurden ist im Anhang A zu finden. Die Möglichkeit, mit einer Messung mehrere übereinanderliegende Meshscans bei unterschiedlichen L -Werten aufzunehmen, ist ein herausragender Unterschied gegenüber der Messung mit einem Punktdetektor.

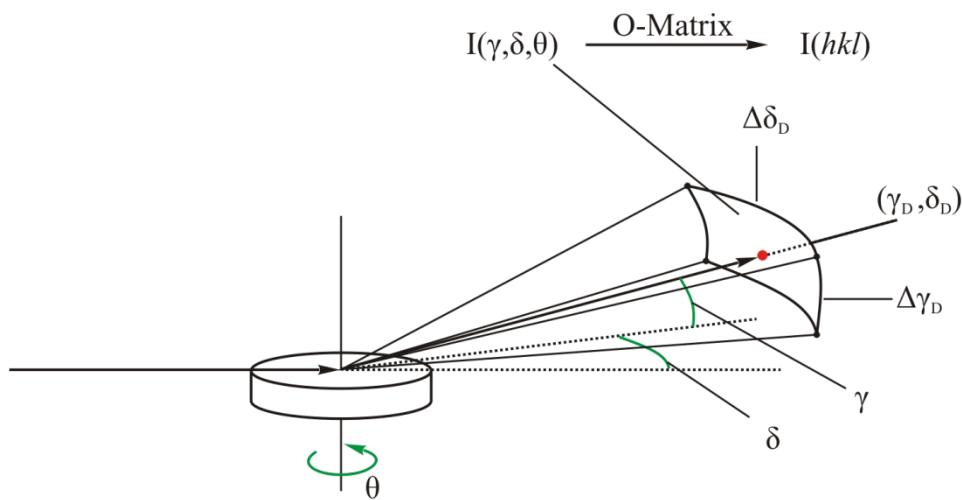


Abb. 6.9: Skizze des von einem Flächendetektor in einem SXR-Experiment erfassten Winkelbereichs. Die mit dem Flächendetektor gemessene Intensität $I(\gamma, \delta, \theta)$ lässt sich mit der Orientierungsmatrix der Probe in die Intensität $I(hkl)$ im reziproken Raum umrechnen.

Die Darstellung der inplane-Meshscans erfolgt in dieser Arbeit in rechtwinkligen Koordinaten H_{Rec} , K_{Rec} , das heißt die Substrateinheitszelle wird als rechtwinklige $c(1 \times 1)$ Zelle, wie in Abb. 6.10 skizziert, aufgestellt. Die Transformationsvorschrift für den reziproken Gittervektor $G = H + K + L$ zwischen hexagonal und rechtwinklig aufgestellter Einheitszelle lautet somit

$$\begin{aligned} H_{Rec} &= 2H_{Hex} + K_{Hex} \\ K_{Rec} &= K_{Hex} \\ L_{Rec} &= L_{Hex} \end{aligned} \quad (6.1)$$

und ermöglicht eine winkeltreue Darstellung der Meshscans in kartesischen Koordinatensystemen. Reflexe und Richtungen im reziproken Raum sind im weiteren Text jedoch, falls nicht anderweitig gekennzeichnet, in hexagonalen Koordinaten angegeben.

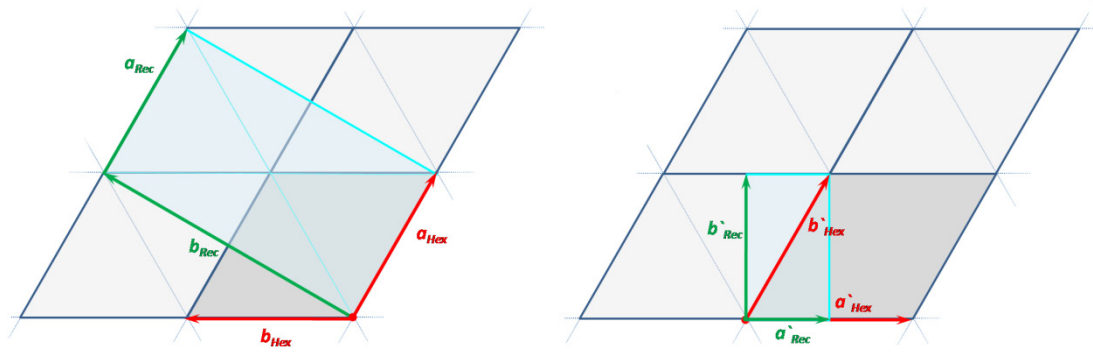


Abb. 6.10: Skizze der rechtwinklig aufgestellten, zentrierten Einheitszelle im Realraum mit Gittervektoren \mathbf{a}_{Rec} und \mathbf{b}_{Rec} (links). Die rechtwinklige Einheitszelle hat die doppelte Fläche der primitiven, hexagonalen Einheitszelle mit Gittervektoren \mathbf{a}_{Hex} und \mathbf{b}_{Hex} . Die reziproken Einheitszellen entsprechen der Transformationsvorschrift aus Gl. (6.1).

Crystal Truncation Rods

Die Messung eines CTRs ist in zwei Bereiche unterteilt. Im unteren Bereich, in dem der Schnitt von Stab und Ewaldkugel stärker ausgeschmiert ist, werden Rocking-Scans durchgeführt. Um einen möglichst großen Bereich des senkrechten Impulsübertrags L mit einem Scan zu erfassen, wird die lange Seite des Detektors dabei entlang des Winkels γ orientiert. Bei den hier diskutierten Messungen an Ir(111) wurden zwei Rocking-Scans durchgeführt und so ein Bereich des senkrechten Impulsübertrags von $0.1 < L < 1.5$ reziproken Gittereinheiten aufgenommen. Im oberen Bereich wird die Messung eines CTRs über einen L -Scan durchgeführt, bei dem der vom Detektor erfasste Impulsübertrag dem Verlauf des CTRs folgt.

Die Aufnahme eines Rocking-Scan erfolgt über die Drehung der Probe – und damit des reziproken Gitters der Probe – bei festgehaltenem Detektor. Der Flächendetektor nimmt dabei, wie in Abb. 6.9 skizziert, einen gewissen Bereich um den Impulsübertrag des zentralen Pixels auf. Der Schnitt von CTR und Ewaldkugel wird demnach, wie in Abb. 6.11 rechts dargestellt, durch das vom Detektor erfasste Fenster wandern. Die bei jedem Schritt der Probendrehung auf dem Detektor abgebildete Intensität liefert eine Intensitätsverteilung $I(hkl)$ im reziproken Raum. Aus dieser Intensitätsverteilung werden Bereiche mit $L_i \pm \Delta L$ bei den gewünschten Punkten L_i extrahiert und über $\pm \Delta L$ integriert. In den sich daraus ergebenden $I(hk)$ -Ebenen wird der Untergrund bestimmt und etwaige Streubeiträge von Fremdmaterial (wie zum Beispiel Schleifpartikel) eliminiert. Die Integration des CTRs bei gegebenem L -Wert erfolgt daraufhin mit konstantem ΔH und ΔK . Die integrierten Intensitäten werden somit bei jedem Messpunkt L_i aus einem konstanten Volumen gewonnen, wodurch der bei der Messung mit einem Punktdetektor übliche Korrekturfaktor $C_{RI} = \cos\beta_{out}$ entfällt. C_{RI} berücksichtigt das sich entlang L ändernde Integrationsvolumen aufgrund eines konstanten Detektorschlitzaabstands bei herkömmlichen Messungen.

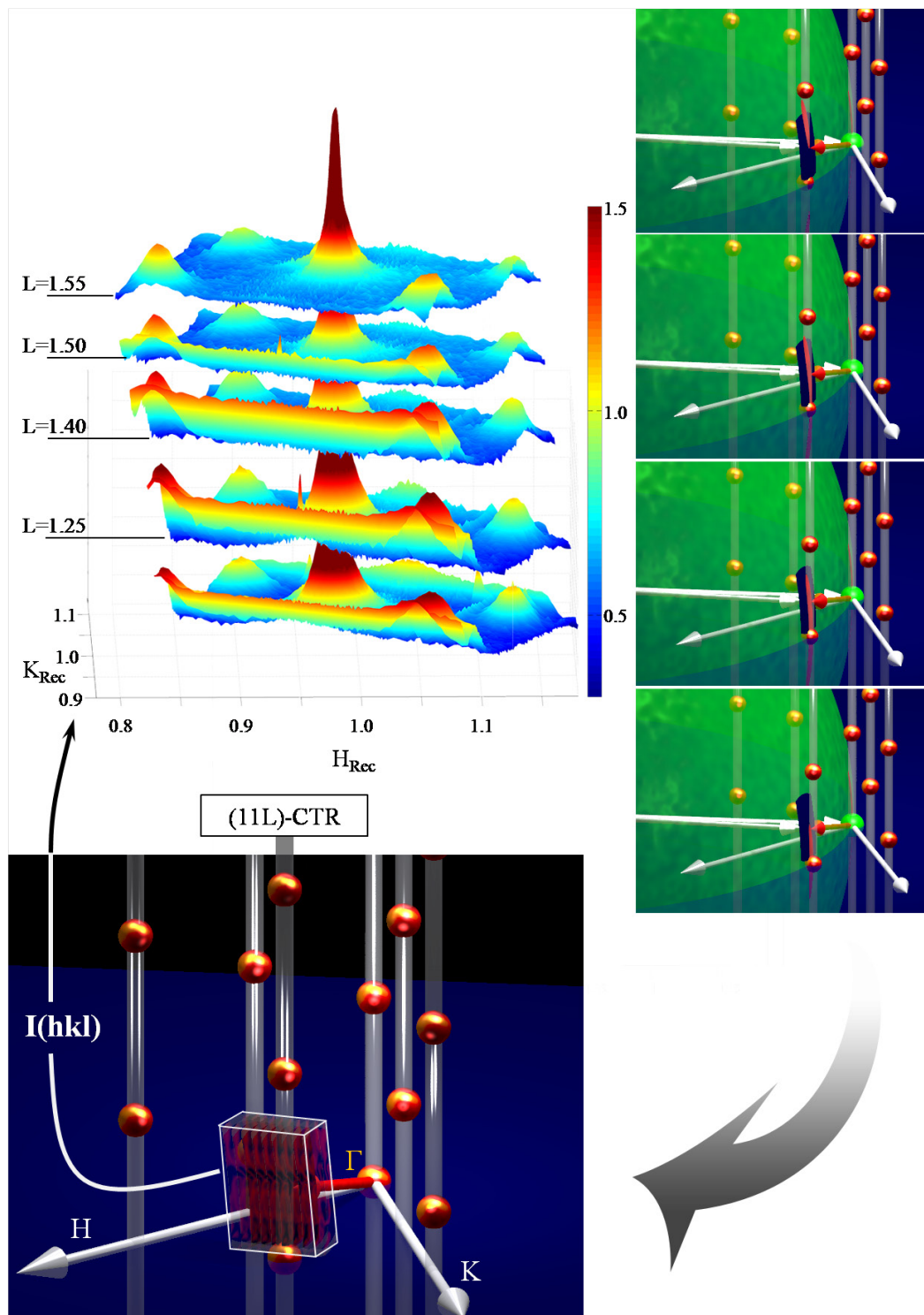


Abb. 6.11: Rechts: Abbildung des Schnittes von CTR und Ewaldkugel (rote Flächen) auf den Flächendetektor (blaue Fläche) an vier Punkten eines Rocking Scans. Aus der in diesem Scan gewonnenen Intensitätsverteilung $I(hkl)$ (unten), lassen sich Intensitätsmappen auf beliebigen Flächen extrahieren. Für die Auswertung eines CTRs sind dies die oben links dargestellten $L=L_i$ Flächen.

Mit zunehmendem L -Wert wird der Schnitt des CTRs mit der Ewaldkugel schärfer. Bei den Experimenten an der Ir(111)-Oberfläche wird der Strukturfaktor des CTRs bereits ab einem Wert von $L = 1.2$ eng begrenzt auf dem Detektor abgebildet. Hält man den Detektor an dieser Position fest und dreht die Probe entsprechend der Schrittweite zweier benachbarter Messpunkte eines L -Scans, so wandert der Schnitt des CTRs mit der Ewaldkugel über das Detektorfenster. Tritt, wie in Abb. 6.12 skizziert, kein Überlapp zwischen den beiden abgebildeten Strukturfaktoren auf, so könnten diese nun getrennt auf den Detektorbildern ausgewertet werden. Ab diesem L -Wert kann die Messung dementsprechend im sogenannten stationären Modus durchgeführt werden. Dies bedeutet, dass man anstatt die zeitaufwändigeren Rocking-Scans durchzuführen, den Intensitätsverlauf entlang eines CTRs mit einem L -Scan erfassen kann.

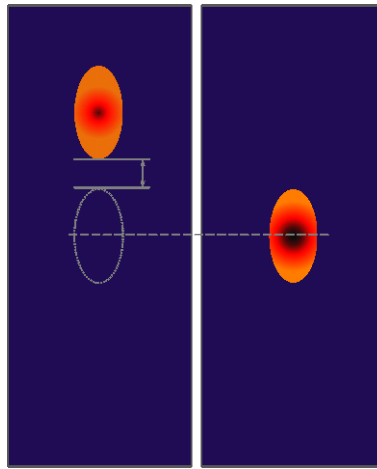


Abb. 6.12: Der auf dem Detektor abgebildete Schnitt zwischen CTR und Ewaldkugel (Ellipsen) wandert bei festgehaltenem Detektor und einer Probenrotation entsprechend eines Schrittes des L -Scans durch das Detektorfenster (blaue Fläche). Ist der Schnitt ausreichend begrenzt, so dass kein Überlapp der Strukturfaktoren auftritt, kann ab diesem L -Wert die Messung im stationären Modus (L -Scan) durchgeführt werden kann.

Die Integration wird dementsprechend auf jedem Detektorbild ausgeführt. Da der Schnitt von CTR und Ewaldkugel mit zunehmendem L , das heißt zunehmendem Ausfallswinkel β_{out} , weiter abnimmt, muss die gemessene Intensität für L -Scans mit dem Lorentzfaktor

$$C_{LS} = \frac{I}{\sin \beta_{out}} \quad (6.2)$$

für den stationären Modus [90, 91] korrigiert werden. Die Korrektur C_{RI} entfällt im stationären Modus erneut. Diese Art der Integration setzt aber eine geringe Dynamik der Intensität entlang des Integrationsweges in L voraus. Ist dies nicht gegeben, wie in der unmittelbaren Umgebung von Bragg-Reflexen, so kann die Integration zu systematischen Fehlern führen. Der Bereich nahe der Bragg-Reflexe liefert jedoch weniger strukturelle Information über die obersten Atomlagen als der Bereich zwischen den Reflexen, so dass auf Rocking Scans an den Bragg-Reflexen verzichtet werden kann. Die Messpunkte nahe der Braggpeaks werden somit in der Auswertung der Daten an $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}/\text{Ir}(111)$ mit einem zusätzlichen systematischen Fehler behandelt.

Kapitel 7

Oberflächenröntgenbeugung an FeAg/Ru(0001)

Die mit oberflächensensitiven Röntgenbeugungsexperimenten erzielten Ergebnisse zum Phasenverhalten von $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}$ -Mischungen in zweidimensionalen Filmen auf der Ru(0001)-Oberfläche werden in diesem Kapitel vorgestellt und diskutiert. Die Messungen wurden an der MPI-MF-Beamline der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA am Forschungszentrum Karlsruhe mit einem Punktdetektor durchgeführt.

Ein Überblick über die Theorie der zweidimensionalen Legierungen wurde in Kapitel 2 gegeben. Das Stoffsystem $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}/\text{Ru}(0001)$ wurde in Kapitel 3 vorgestellt. Mit der in Abschnitt 6.1.4 erläuterten Präparation der Legierungsfilme, ist zu Beginn eines Experiments bei Raumtemperatur eine ungeordnete zweidimensionale Mischung zu erwarten. Während der thermischen Behandlung der Probe erhöht sich die Mobilität der Filmmaterialien, so dass eventuell vorliegende Tendenzen zur Überstruktur- oder Entmischung zur Geltung kommen können. Die sich daraus entwickelnden Konfigurationen wurden in Abschnitt 4.1 aufgegriffen und die zugehörigen Streubeiträge erläutert. Die Gliederung der SXRD-Experimente an $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}$ auf Ru(0001) ist im folgenden Abschnitt, mit Bezug auf die zu erwartenden Streubeiträge, erläutert.

7.1 Gliederung der Messungen

Die an $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}/\text{Ru}(0001)$ durchgeführten Messungen sind in Abb. 7.1 skizziert. Dabei dienen die Meshscans um den (10)-CTR und in der Nähe des Γ -Punkts der Erfassung diffuser Streubeiträge von eventuell vorhandenen ungeordneten Mischungsphasen und der Reflexe von Streifenphasen mit einer großen Wellenlänge der Kompositionsmodulation. Auf den langen Linienscans (rote Pfeile) sind ebenfalls die Streubeiträge von Streifenphasen zu erwarten. Die reine abgeschiedene Silberphase lässt sich auf dem langen Linienscan entlang $[10]$ nachweisen. Die kurzen Linienscans (grüne Pfeile) erfassen mit höherer Auflösung die Reflexe der reinen Phasen und dienen der Bestimmung der Korrelationslänge in diesen Phasen. Sollten dreidimensionale Eiseninseln entstehen, so erwartet man entweder eine Kurdjumov-Sachs- oder eine Nishiyama-Wassermann-Orientierung, die ebenfalls auf dem Meshscan um den (10)-CTR zu beobachten wären.

Die Messung des (10)-CTRs untersucht den Streubeitrag pseudomorpher Domänen, sowie die Relaxationen der obersten Substratlagen. Die Relaxationen sind dabei abhängig von der Bedeckung sowohl mit pseudomorphen, als auch mit nicht-pseudomorphen Domänen. Die Ergebnisse der out-of-plane Messungen werden im Anschluss an in-plane Messungen vorgestellt.

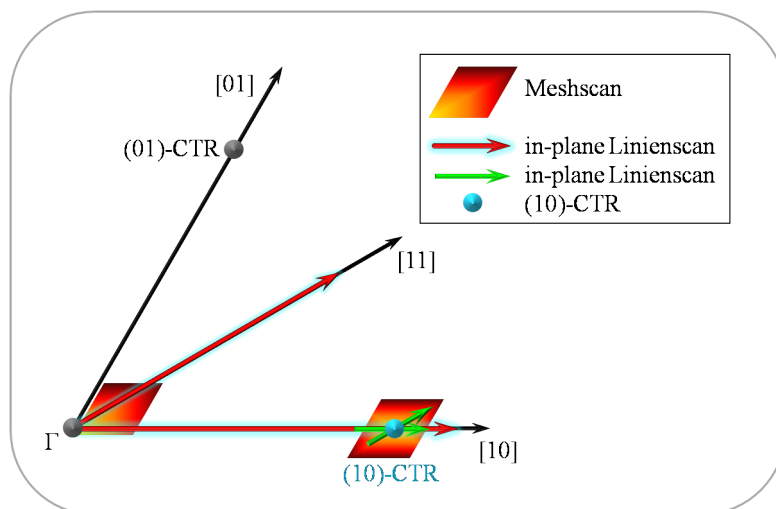


Abb. 7.1: Skizze der Messungen an $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}/\text{Ru}(0001)$ bei jeder Stufe des Temperaturprogramms. Dargestellt ist die $L=0.15$ Ebene des reziproken Raums der $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche. Die schwarzen Pfeile symbolisieren kristallografische Hauptrichtungen. Die Parallelelogramme stellen Meshscans nahe dem Ursprung des reziproken Gitters (Γ) und um den (10)-CTR dar. Lange Linienscans vom Γ -Punkt aus entlang der kristallografischen Richtungen und kurze Linienscans um den (10)-CTR sind durch rote und grüne Pfeile dargestellt. Die Messung des senkrecht auf der Bildebene stehenden (10)-CTR ist durch den türkisarbenen Kreis angedeutet.

7.2 In-plane Daten

7.2.1 Saubere Ru(0001)-Oberfläche

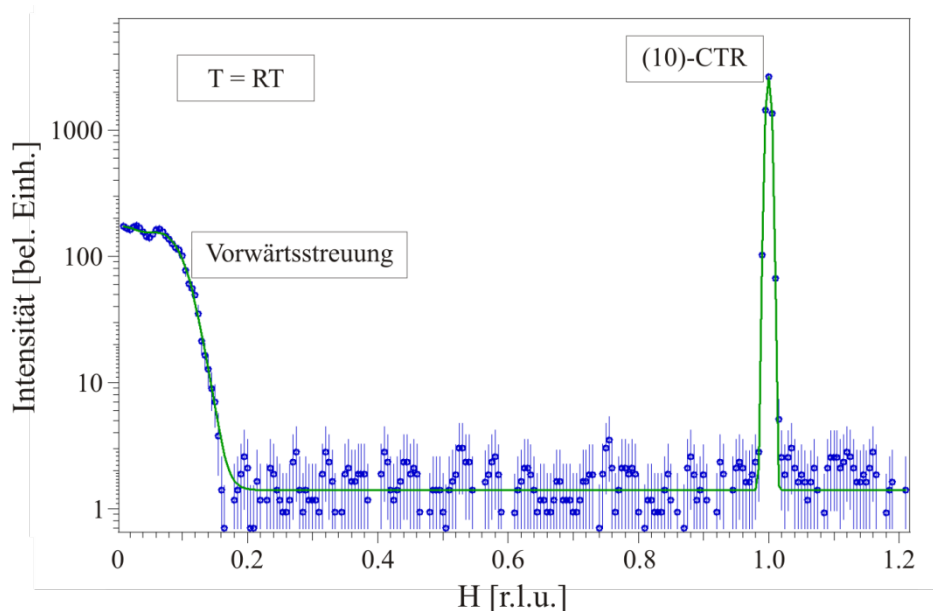


Abb. 7.2: Linien-Scan vom Γ -Punkt entlang $[10]$ durch den (10)-CTR. Die Intensitätsverteilung nahe am Γ -Punkt entsteht durch Vorwärtsstreuung.

Die Daten der sauberen Ru(0001)-Oberfläche dienen im Folgenden als Referenz für die Messungen am reinen Eisen-, sowie den Mischungsfilm und erleichtern die Einordnung auftretender Streubeiträge.

Der Linien-Scan entlang $[10]$ in Abb. 7.2 zeigt einen Intensitätsverlauf mit einem scharfen Peak – dem (10)-CTR – und einer breiten Intensitätsverteilung nahe dem Γ -Punkt. Letztere stammt zum einen von Restintensität des abgeblockten Primärstrahls, zum anderen von Luftstreuung, sowie von Kleinwinkel- und diffuser Streuung am Berylliumfenster. Sie wird im Folgenden mit Vorwärtsstreuung benannt. Der Untergrund ist für H größer 0,2 reziproken Gittereinheiten (r.l.u.) konstant und beträgt 1,4 ct/s.

Die beiden in Abb. 7.3 links dargestellten Meshscans nahe dem Γ -Punkt bei Raumtemperatur und 770 K zeigen einen geringen Einfluss der Proben-temperatur auf den Intensitätsverlauf. Die breite Intensitätsverteilung, die bereits im Linien-Scan in Abb. 7.2 nahe am Γ -Punkt zu erkennen war, ist annähernd isotrop. Die Abschattung im oberen, linken Bereich stammt von einer der Stützen des Berylliumfensters. Die Farbskala beschreibt $\log(\text{Intensität} + 1)$ und ist zur besseren Vergleichbarkeit für alle in diesem Kapitel gezeigten Meshscans am (10)-CTR mit den Grenzen $[0.3 \ 2.8]$ und für alle Meshscans am Γ -Punkt mit $[0.3 \ 2.4]$ gewählt. Die untere Grenze liegt somit knapp unter dem Untergrundwert aus dem Linien-Scan. Der in Abb. 7.3 rechts dargestellte Meshscan am (10)-CTR zeigt bei Raumtemperatur einen homogenen Untergrund um den (10)-CTR. Bei 770 K ist der Untergrund jedoch im unteren rechten Bereich des Meshscans, vermutlich aufgrund einer geringen temperaturabhängigen

Dejustage der Probe, leicht erhöht. Eine ähnliche Intensitätszunahme wird auch in allen folgenden Meshscans am (10)-CTR zu beobachten sein, die demnach nicht als Streubeitrag des Films interpretiert wird.

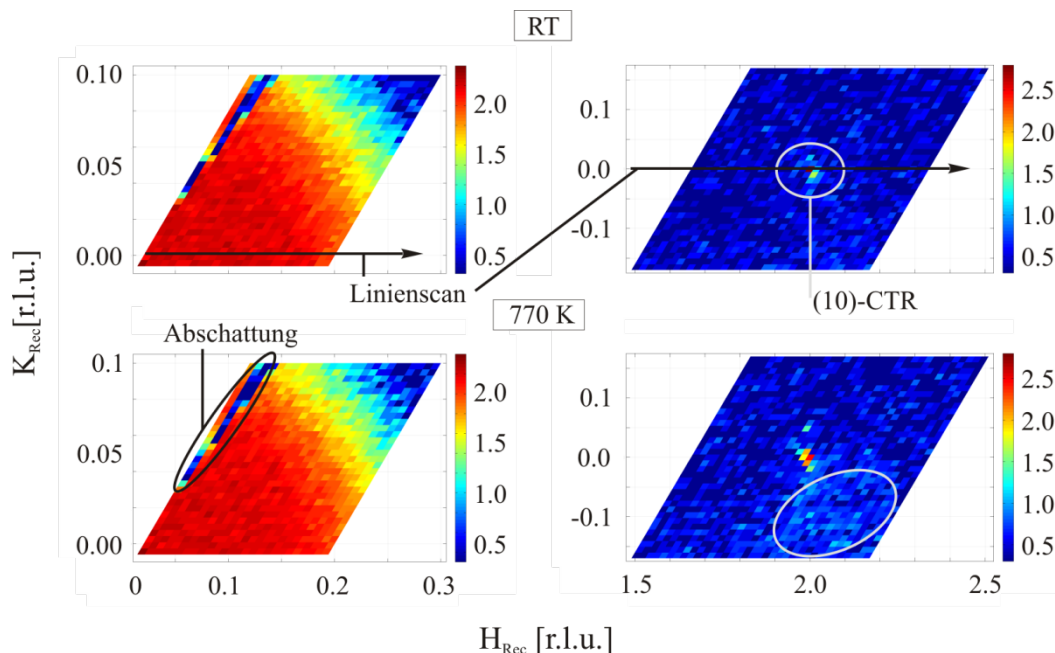


Abb. 7.3: Meshscans bei $L=0.15$ und Raumtemperatur, beziehungsweise 770 K. Links: nahe dem Γ -Punkt mit 26 H-Scans à 31 Messpunkten. Die Abschattung durch eine Stütze des Berylliumfensters und die Lage des langen Linienscans aus Abb. 7.2 sind eingetragen. Rechts: am (10)-CTR mit 35 h-Scans à 35 Messpunkten. Der (10)-CTR sowie eine Intensitätszunahme aufgrund einer Probendejustage sind markiert. Die Darstellung erfolgt, wie für alle folgenden Meshscans, in rechtwinkligen Koordinaten nach Gl. (6.1). Bei $(20)_{Rec}$ ist demnach der (10)-CTR zu erkennen.

Im Folgenden werden Linienscans der Einfachheit halber entsprechend des sich ändernden Millerindizes benannt. Linienscans in $[10]$ werden mit H-Scan, solche in $[01]$ mit K-Scan und solche in $[11]$ mit HK-Scan bezeichnet. Die Meshscans werden nach den nächsten ganzzahligen Millerindizes mit Γ -Meshscan und (10)-Meshscan benannt.

7.2.2 Fe/Ru(0001)

Ein Film mit 0.9 Monolagen Eisen wurde bei 670 K auf die Rutheniumoberfläche aufgedampft. Der Meshscan am (10)-CTR in Abb. 7.4 weist keine zusätzlichen Reflexe auf. Der Untergrund ist mit etwa 3 ct/s geringfügig höher als bei der sauberen Rutheniumoberfläche. Die Intensität nimmt im unteren rechten Bereich des Meshs leicht zu, wie bereits in Abb. 7.3 an der sauberen Ru(0001)-Oberfläche zu beobachten. Ein Eisenfilm bildet somit bei einer Bedeckung von unter einer Monolage, wie nach Abschnitt 3.2 zu erwarten, eine pseudomorphe Lage. Mit derselben in-plane Beugungsbedingung wie das Substrat liefert der Film lediglich einen Streubeitrag zu den weiter unten diskutierten CTRs.

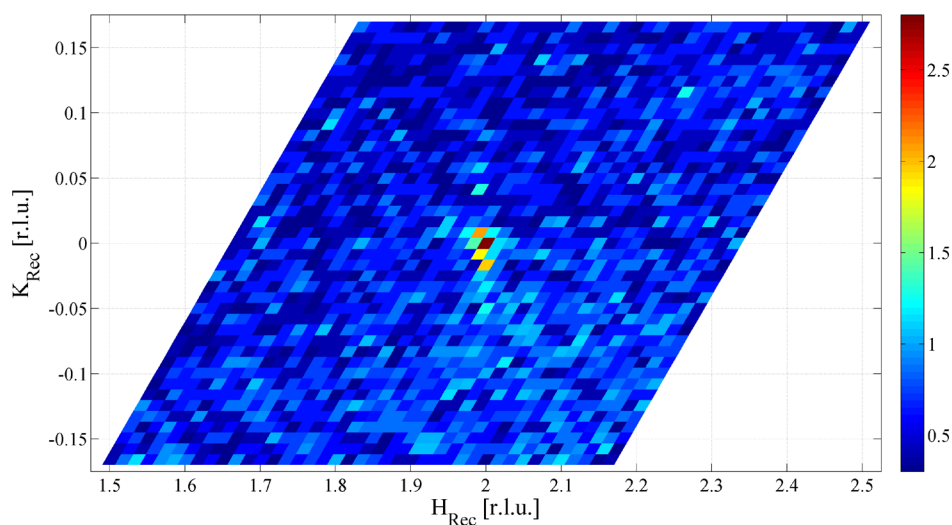


Abb. 7.4: (10)-Meshscan mit 41 H-Scans à 41 Punkten bei $L=0.15$ an knapp einer Monolage Eisen auf Ru(0001).

7.2.3 Fe_{0.8}Ag_{0.2}/Ru(0001)

Eine Monolage Fe_{0.8}Ag_{0.2} wurde auf der Ru(0001)-Oberfläche durch gleichzeitige Deposition der Filmmaterialien bei Raumtemperatur präpariert. Die Probe durchlief danach eine thermische Behandlung mit Schritten von Raumtemperatur über 470 K zu 670 K. Bei jeder Anlasstemperatur wurde ein kompletter in-plane Datensatz entsprechend Abb. 7.1 aufgenommen. Der (10)-CTR wurde bei 670 K gemessen und wird in Abschnitt 7.3 zusammen mit den entsprechenden CTRs der anderen Mischung diskutiert.

Die I -Meshs in Abb. 7.5 links zeigen bei keiner der Temperaturstufen eine deutliche Veränderung des Intensitätsverlaufs gegenüber der Messung an der sauberen Rutheniumoberfläche. Dies lässt sich, wie in Abb. 7.5 b), über sogenannte Differenzmeshs verdeutlichen, in denen die Differenz zur Intensität an der sauberen Ru(0001)-Oberfläche logarithmisch dargestellt ist. Negative Werte sind in der Darstellung unterdrückt, da diese nicht von einem zusätzlichen diffusen Streubeitrag des Films herühren, sondern lediglich die Zählstatistik widerspiegeln. Lediglich bei Raumtemperatur deutet sich außerhalb des Bereichs der Vorwärtsstreuung ein schwacher Anstieg der Intensität an (markierter Bereich in Abb. 7.5). Die mittlere Intensitätszunahme in diesem Bereich beträgt in etwa 1.5 ct/s. Bei höheren Anlasstemperaturen ist keine Intensitätszunahme gegenüber der sauberen Rutheniumoberfläche zu erkennen. Das bei Raumtemperatur beobachtete diffuse Streusignal könnte demnach von einem nach der Präparation ungeordneten Film stammen (vergl. Abschn. 4.1.3), in dem die Ordnung mit ansteigender Anlasstemperatur zunimmt.

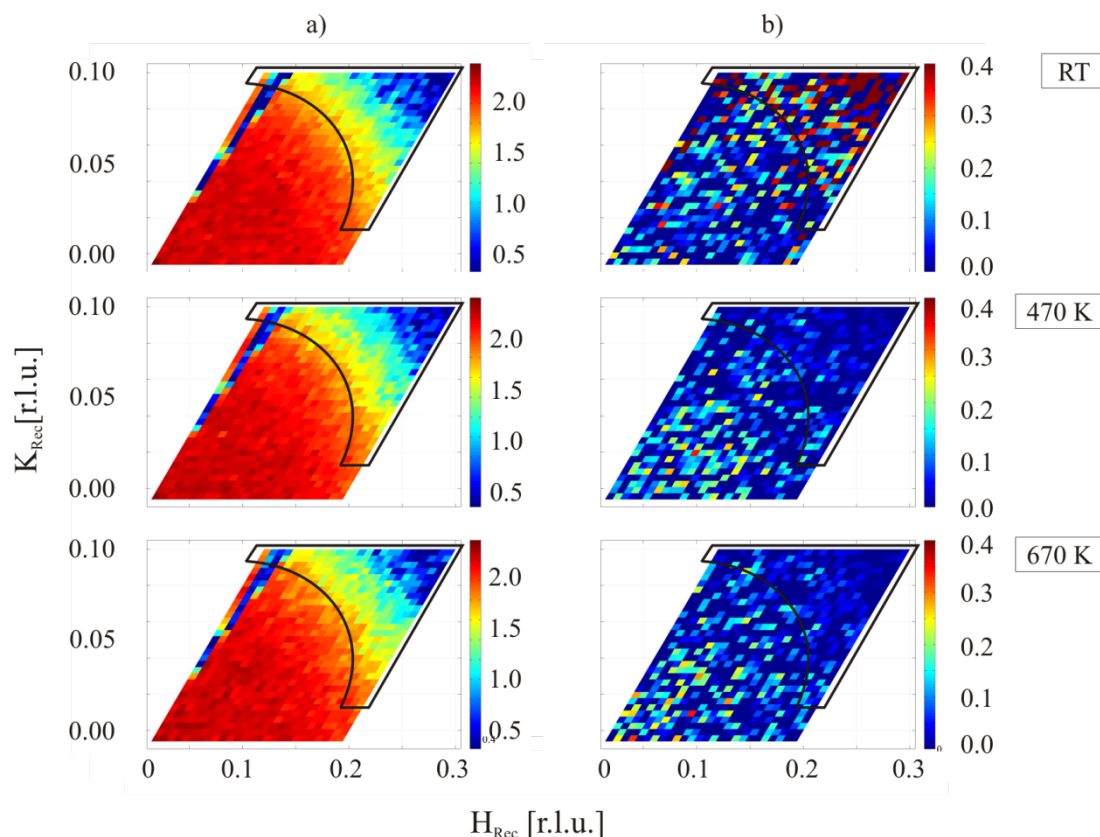


Abb. 7.5: a) Γ -Meshscans bei den drei Stufen der thermischen Behandlung. b) Differenz der Intensität aus a) zu der an der sauberen Ru(0001)-Oberfläche gemessenen Intensität. Bei Raumtemperatur ist außerhalb des Bereichs der Vorwärtsstreuung eine Intensitätszunahme (schwarz markierter Bereich) zu erkennen.

Der lange H -Scan in Abb. 7.6 a) bei Raumtemperatur zeigt bei H kleiner 0.2 r.l.u. die breite Intensitätsverteilung der Vorwärtsstreuung. Bei $H = 1$ r.l.u. ist der (10)-CTR zu beobachten. Bei $H = 0.94$ r.l.u. zeichnet sich schwach ein Streubeitrag ab, der aufgrund des Impulsübertrags einer Silberphase zugeordnet werden kann. Im Bereich zwischen Vorwärtsstreuung und Silberpeak ist keine diffus gestreute Intensität zu beobachten, die auf bevorzugte Eisen-Silber-Nachbarn, und somit Mischungstendenzen, deuten würden. Streubeiträge aufgrund der Kompositionsmodulation einer Streifenphase lassen sich ebenfalls nicht erkennen. Der Untergrund beträgt 1.6 ct/s. Die Halbwertsbreiten von CTR und Silberpeak werden hier und im Folgenden aus dem jeweiligen kurzen H -Scan mit höherer Auflösung, wie in Abb. 7.6 b), gewonnen. Die Halbwertsbreite des CTRs beträgt 0.0066 reziproke Gittereinheiten. Der Silberpeak lässt sich nur bedingt mit einem Pseudo-Voigt-Profil⁹ anpassen. Seine Halbwertsbreite σ wird deshalb über die formunabhängige Definition mit

$$\sigma = \frac{\int I dq}{I_{Max}} \quad (7.1)$$

⁹ Das Pseudo-Voigt-Profil nähert das Voigt-Profil, das heißt die Faltung einer Gauß- mit einer Lorentzkurve, durch eine Linearkombination aus Gauß- und Lorentzkurve an.

bestimmt. Seine integrierte Intensität aus dem kurzen H -Scan beträgt 346 ct/s. Mit der Maximalintensität des Silberpeaks ergibt sich seine Halbwertsbreite zu 0.026 reziproken Gittereinheiten.

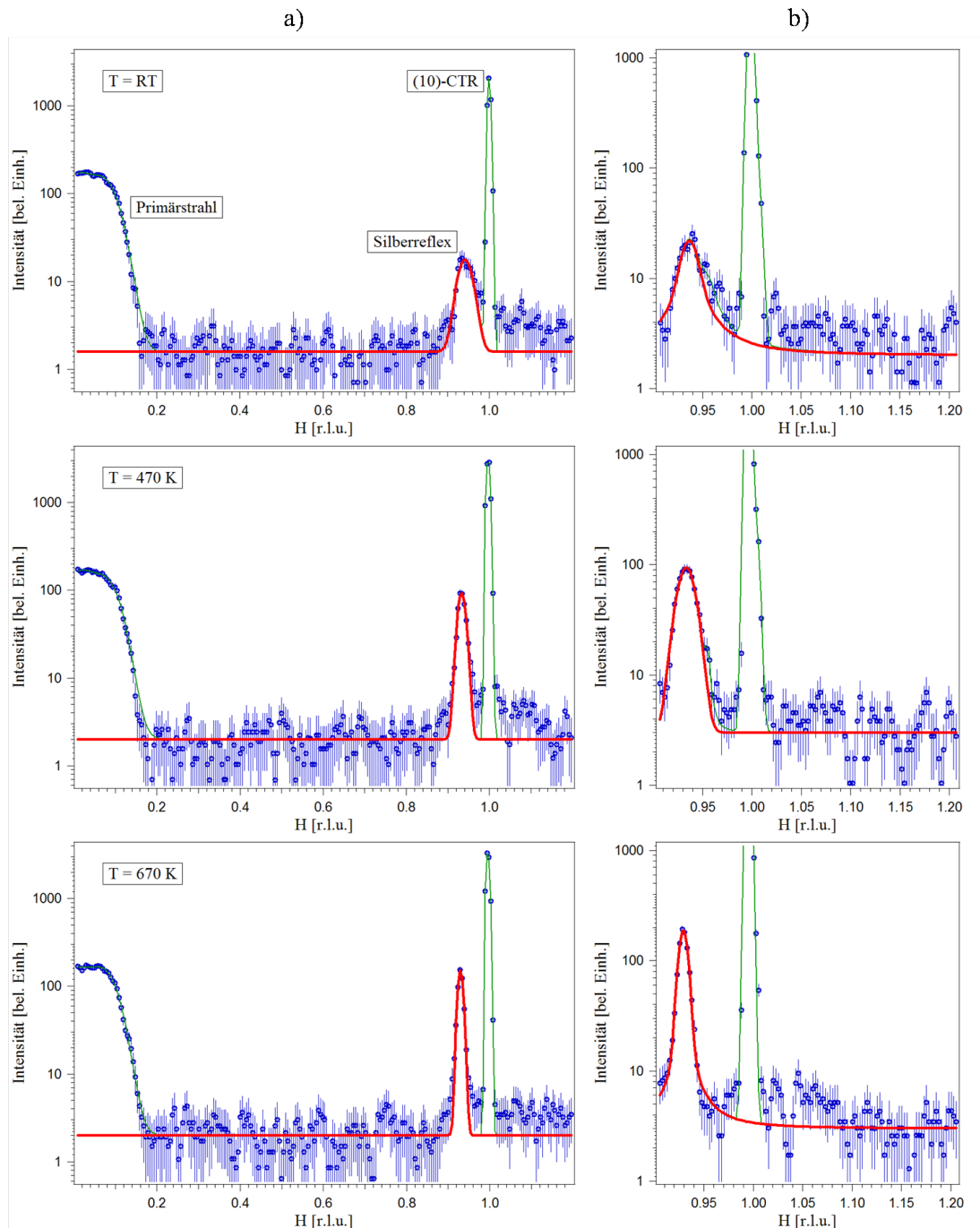


Abb. 7.6: H -Scans bei den drei Stufen der thermischen Behandlung. a) vom Γ -Punkt durch den (10)-CTR. b) kurzer H -Scan durch den (10)-CTR mit höherer Auflösung als in a). Die roten Kurven sind Fits der abgeschiedenen Silberphase. Die grüne Kurve gibt den gesamten Fit wieder. Zu Beginn des Experiments bei Raumtemperatur ist der Streubeitrag der Silberphase schwach und weist eine große Halbwertsbreite auf. Mit zunehmender Anlasstemperatur nehmen integrierte Intensität und Korrelationslänge der Silberphase zu.

Bei den weiteren Stufen der thermischen Behandlung, das ist bei 470 und 670 K, finden sich erneut keine Streubeiträge, die einer Streifenphase zugeordnet werden können. Der Untergrund nimmt geringfügig auf 2 ct/s zu. Der Silberreflex gewinnt jedoch mit steigender Anlasstemperatur an Form und integrierter Intensität. Bereits bei 470 K ist die breite formlose Verteilung einem Pseudo-Voigt-Profil bei $H = 0.933$ r.l.u. mit einer Halbwertsbreite $\sigma = 0.0202$ r.l.u. gewichen. Die integrierte Intensität der Silberphase nimmt deutlich zu und beträgt nun 1230 ct/s. Bei 670 K sinkt die aus dem H -Scan gewonnene integrierte Intensität der Silberphase auf 1004 ct/s. Sie bleibt jedoch, normiert auf die integrierte Intensität des CTRs, annähernd unverändert. Die Halbwertsbreite des Silberreflexes bei $H = 0.929$ r.l.u. nimmt weiter ab, so dass sie nun mit $\sigma = 0.0103$ r.l.u. zirka doppelt so groß wie die des CTRs mit 0.0051 ist.

Die integrierten Intensitäten, die für die spätere Diskussion von Bedeutung sind, werden über zweidimensionale Integration in den jeweiligen (10)-Meshscans gewonnen. In den Meshscans lässt sich der komplette in-plane Streubeitrag einer Phase erfassen, während in Linienscans lediglich über einen schmalen Bereich um jeden Messpunkt integriert wird. Gerade bei einer breiten azimuthalen Verteilung könnte so ein Teil der Intensitätsverteilung nicht aufintegriert werden. Ändert sich die azimuthale Verteilung zwischen zwei Messungen, beispielsweise aufgrund einer thermischen Behandlung der Probe, so wären die integrierten Intensitäten aus Linienscans gegebenenfalls nur bedingt vergleichbar. Ein systematischer Fehler müsste in diesem Fall berücksichtigt werden. Der (10)-Meshscan bei Raumtemperatur in Abb. 7.7 zeigt einen eher ringförmigen Streubeitrag um den (10)-CTR. Der Großteil dieser Intensitätsverteilung liegt um einen Impulsübertrag der zirka Silber-Silber-Abständen entspricht. Ordnung und Korrelationslänge in der Silberphase scheinen jedoch, wie bereits aus den beiden Linienscans bei Raumtemperatur in Abb. 7.6 hervorging, gering zu sein. Die integrierte Intensität beträgt 454 ct/s. Nach Erhöhung der Anlasstemperatur auf 470 K zeigt sich bereits deutlich die Intensitätszunahme des Silberreflexes auf $I_{2D} = 1065$. Bei 670 K wird der Reflex zudem schärfer. Seine integrierte Intensität beträgt 904 ct/s, wobei beachtet werden muss, dass auch die integrierte Intensität des CTRs abgenommen hat. Normiert auf die Intensität des CTRs ergibt sich daraus ein relativer Anstieg von knapp 50 % gegenüber dem Wert bei 470 K. Ein zweiter Silberreflex auf der $[01]$ -Richtung am (10)-CTR zeichnet sich sowohl bei 470 K als auch bei 670 K schwach ab. Dies deutet auf eine langreichweitige Modulation der Silberphase hin. Ein Reflex mit vom Wellenvektor der Silberphase abweichendem Impulsübertrag lässt sich nicht erkennen.

Die in diesem Abschnitt erzielten Ergebnisse werden gemeinsam mit denen der anderen Mischungen in Abschnitt 7.4 zusammengefasst und diskutiert.

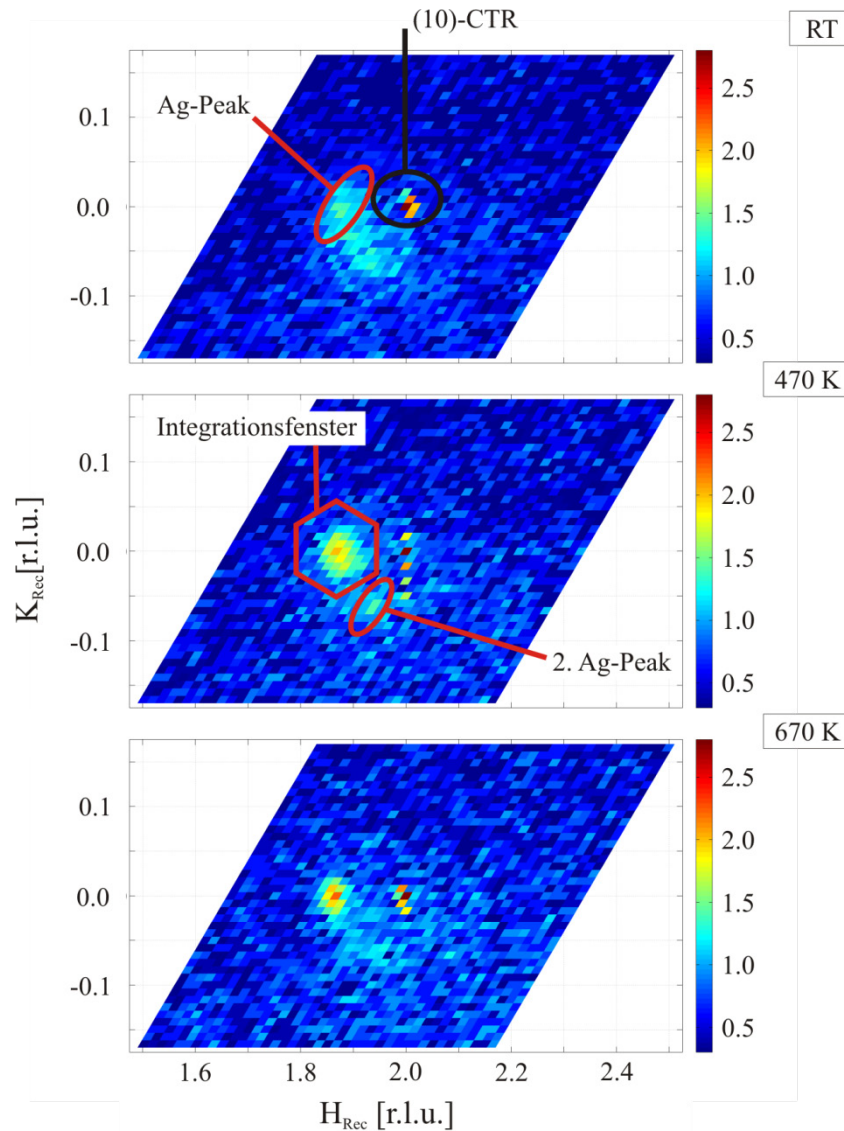


Abb. 7.7: (10)-Meshscans bei den drei Stufen des Temperaturprogramms. Der Silberpeak bei zirka $(1.86\ 0)_{Rec}$ und der (10)-CTR sind im Meshscan bei Raumtemperatur gekennzeichnet. Die Zunahme der Intensität sowie die Abnahme der Halbwertsbreite des Silberpeaks mit ansteigender Anlasstemperatur sind deutlich zu erkennen. Die zweidimensionale Integration des Silberreflexes erfolgt in dem bei 470 K skizzierten Bereich. Ein zweiter Silberpeak entlang [01] zeichnet sich bei 470 und 670 K schwach ab.

7.2.4 $\text{Fe}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}/\text{Ru}(0001)$

Die durch gleichzeitige Deposition bei Raumtemperatur aufgebraute $\text{Fe}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}$ -Mischung hatte eine totale Bedeckung von 0.75 ML. Die Probe durchlief nach den Messungen bei Raumtemperatur eine thermische Behandlung mit Temperaturerhöhung in 100 K Schritten bis zu einer Anlasstemperatur von 670 K. An jeder Stufe der thermischen Behandlung wurde ein in-plane Datensatz aufgenommen. Der (10)-CTR wurde bei 670 K gemessen und wird in Abschnitt 7.3 gezeigt.

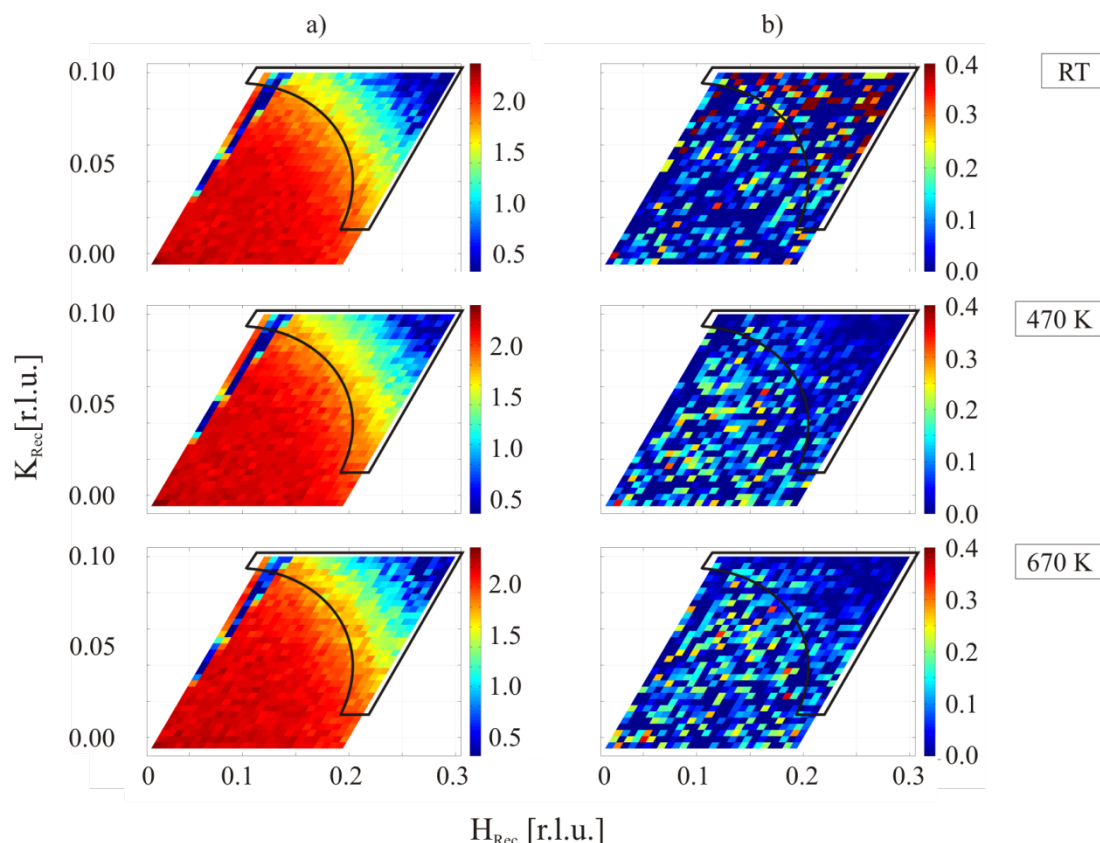


Abb. 7.8: a) Γ -Meshscans an $\text{Fe}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}/\text{Ru}(0001)$ bei drei Stufen der thermischen Behandlung. Im schwarz umrandeten Bereich kann bei RT eine geringfügig höhere Intensität als an der sauberen Rutheniumoberfläche beobachtet werden. In b) ist die jeweilige Differenz zur Intensität an der sauberen $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche dargestellt.

Die Intensitätsverteilung auf den Γ -Meshscans in Abb. 7.8 a) ist ähnlich der zuvor an der sauberen $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche beobachteten. Eine geringe Abweichung lässt sich erneut bei Raumtemperatur für $q_{\parallel} \geq 0.064 \text{ \AA}^{-1}$ im schwarz umrandeten Bereich außerhalb des Bereichs der Vorwärtsstreuung erkennen. Die Intensitätszunahme wird im Differenzmesh in Abb. 7.8 b) deutlich und beträgt im Mittel etwa 0.7 ct/s. Bei höheren Anlasstemperaturen kann kein Anstieg im Untergrund beobachtet werden. Im Bereich der Vorwärtsstreuung zeigen die Differenzmeshs bei 470 und 670 K einen scheinbaren Anstieg der Intensität. Die Intensitätsdifferenzen beruhen jedoch auf Zählstatistik, so dass im Mittel keine Intensitätszunahme in diesem Bereich beobachtet werden kann.

Der kurze H -Scan durch den (10)-CTR in Abb. 7.9 zeigt bei Raumtemperatur, ähnlich der $\text{Fe}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}$ -Mischung, eine breite, formlose Intensitätsverteilung um einen Impulsübertrag von 0.945 reziproken Gittereinheiten. Dieser Wert liegt nahe dem einer relaxierten Silberlage von 0.937 reziproken Gittereinheiten. Die Halbwertsbreite nach Gl. (7.1) beträgt 0.0364 r.l.u., die integrierte Intensität des Silberpeaks liegt bei 300 ct/s. Bei 470 K ist die integrierte Intensität des Silberpeaks bei $H = 0.938$ r.l.u. auf 939 ct/s angestiegen. Die Halbwertsbreite ist dabei auf 0.0257 r.l.u. gesunken.

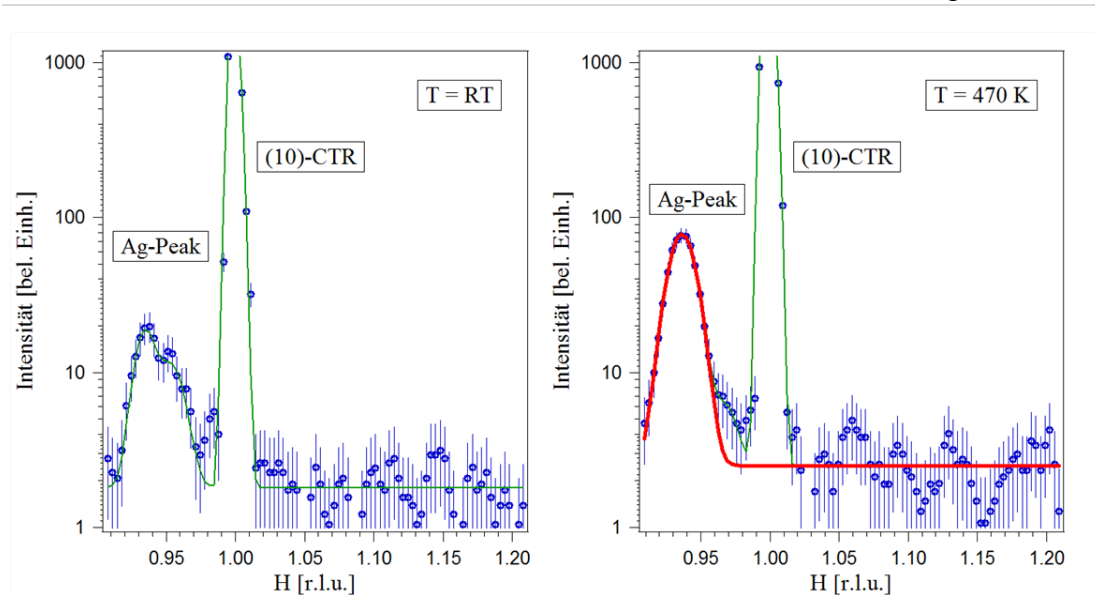


Abb. 7.9: Hochaufgelöste H -Scans durch den (10)-CTR. Der Streubeitrag der Silberphase gewinnt mit der Anlasstemperatur an Intensität.

In den Linienscans in Abb. 7.10 lässt sich mit zunehmender Anlasstemperatur ein Anstieg sowohl in der integrierten Intensität als auch in der Korrelationslänge der Silberphase erkennen. Die integrierte Intensität des Silberpeaks bei 370 K beträgt 370 ct/s. Seine Halbwertsbreite ist mit 0.041 r.l.u. geringfügig gegenüber der bei RT angestiegen. Der Impulsübertrag nähert sich mit 0.941 r.l.u. dem Wert einer reinen relaxierten Silberphase an. Bei 570 K ist die Form des Silberpeaks asymmetrisch und lässt sich über zwei Pseudo-Voigt-Profile um $H = 0.932$ r.l.u. wiedergeben. Dies entspricht dem Wert einer reinen, vollkommen relaxierten Silberphase. In dieser ist das Verhältnis der Gitterkonstanten von Silberfilm und Ru(0001)-Substrat gleich dem Verhältnis der jeweiligen Gitterkonstanten im Volumen. Die integrierte Intensität des Silberreflexes ist auf 1111 ct/s angewachsen. Seine Halbwertsbreite ist auf 0.0189 r.l.u. zurückgegangen. Bei 670 K weist der Silberreflex mit $H = 0.9317$ r.l.u. erneut den Impulsübertrag einer reinen relaxierten Silberphase auf. Die integrierte Intensität beträgt 997 ct/s. Die Halbwertsbreite des Reflexes ist mit 0.0137 r.l.u. auf etwa ein Drittel des Wertes bei Raumtemperatur gesunken und ist damit nur knapp doppelt so groß wie die des (10)-CTRs mit 0.0074 reziproken Gittereinheiten. Bei keiner Stufe der thermischen Behandlung treten Reflexe auf, die einer Streifenphase zugeordnet werden können. In den langen H -Scans in Abb. 7.10 a) ist zwischen Primärstrahl und Silberpeak kein diffuser Streubeitrag aufgrund einer Nahordnung mit bevorzugten FeAg-Nachbarn zu erkennen. Der Untergrund in diesem Bereich beträgt 1.0 ct/s bei 370 K und 1.5 ct/s bei 570 und 670 K.

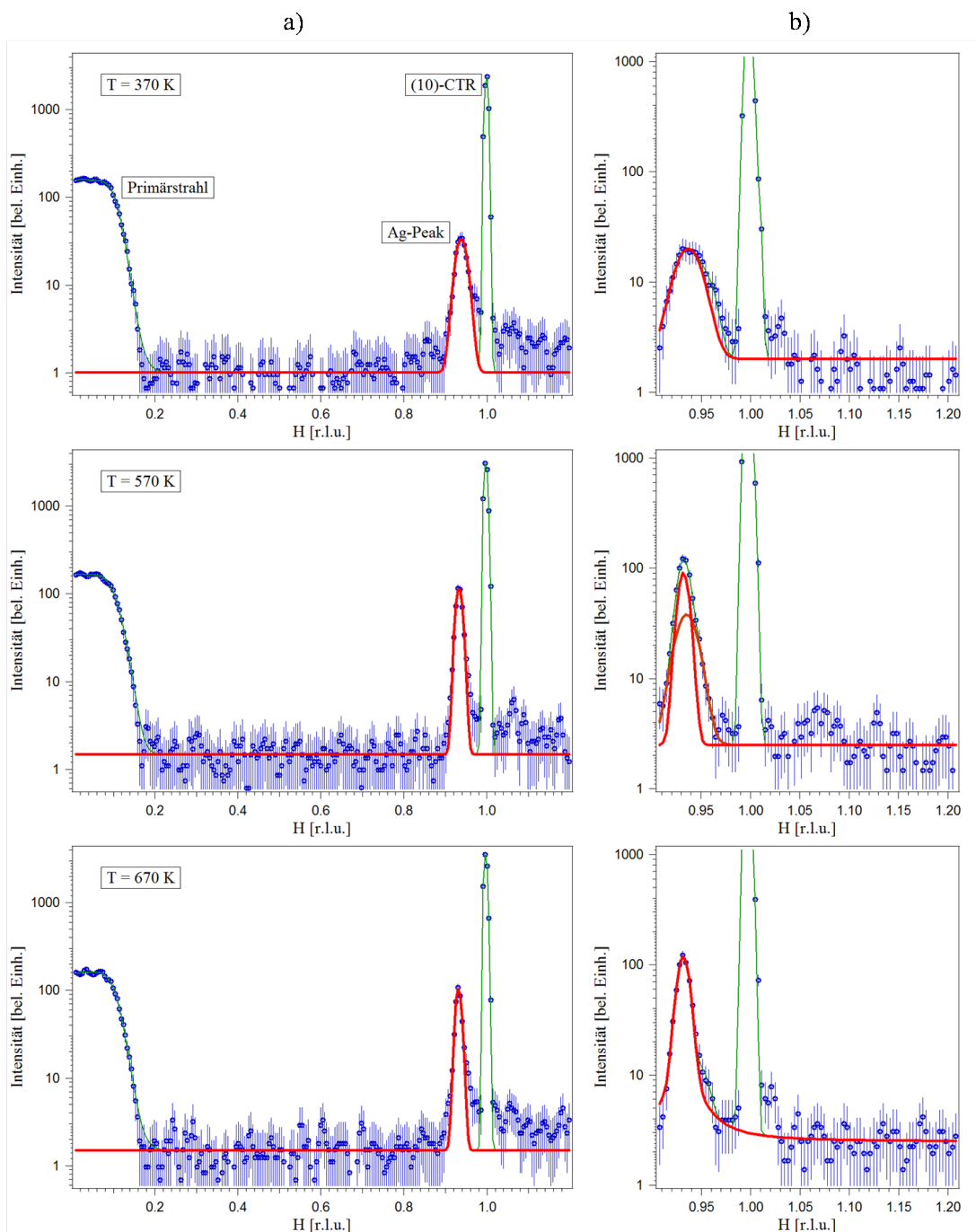


Abb. 7.10: a) Lange H -Scans vom Γ -Punkt durch den (10)-CTR bei verschiedenen Anlasstemperaturen. b) kurze H -Scans durch den (10)-CTR mit hoher Auflösung bei den gleichen Stufen der thermischen Behandlung der Probe.

Vergleicht man den kurzen H -Scan bei 370 K aus Abb. 7.10 b) mit dem bei 470 K aus Abb. 7.9, so erkennt man, dass die stärkste Änderung in Halbwertsbreite und integrierter Intensität zwischen den Messungen bei 370 K und 470 K auftritt, während zwischen den kurzen H -Scans bei RT und 370 K nur geringfügige Unterschiede bestehen. Diese Beobachtung wird in der Diskussion der an der $\text{Fe}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}$ -Mischung erzielten Ergebnisse in Abschnitt 7.4 erläutert.

7.2.5 $\text{Fe}_{0.2}\text{Ag}_{0.8}/\text{Ru}(0001)$

Die Bedeckung der bei Raumtemperatur gleichzeitig aufgedampften $\text{Fe}_{0.2}\text{Ag}_{0.8}$ -Mischung beträgt 0.9 ML. Nach den Messungen bei Raumtemperatur wurde die Probe innerhalb von zehn Minuten auf 670 K erwärmt. Bei dieser Anlasstemperatur wurden der zweite in-plane Datensatz sowie der (10)-CTR aufgenommen, der im folgenden Abschnitt 7.3 zusammen mit den CTRs der anderen Mischungsfilme vorgestellt wird.

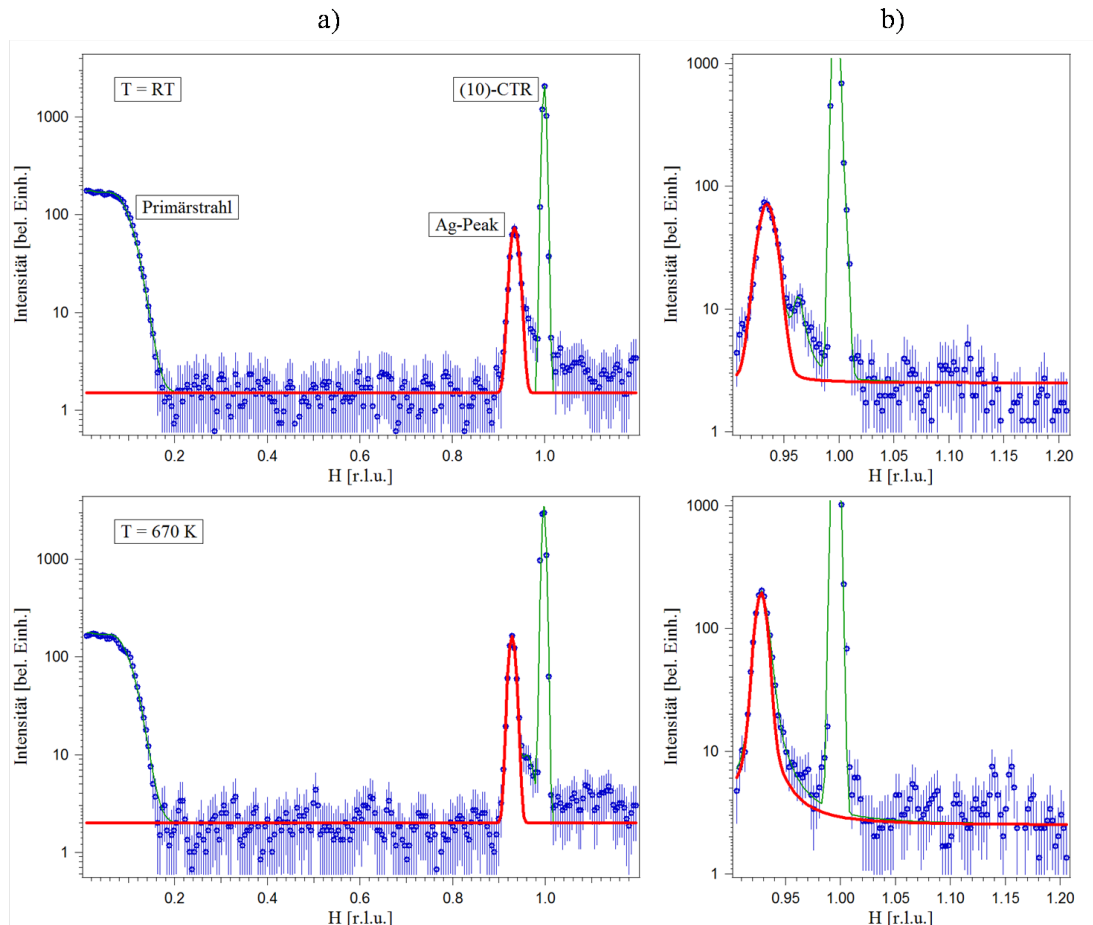


Abb. 7.11: H -Scans an einer Submonolage $\text{Fe}_{0.2}\text{Ag}_{0.8}/\text{Ru}(0001)$ bei Raumtemperatur und 670 K. Die grünen Kurven zeigen den gesamten Fit, rote Kurven sind Fits an die Silberphase.

Bereits zu Beginn des Experiments bei Raumtemperatur zeigt sich auf dem langen H -Scan in Abb. 7.11 a) ein intensiver scharfer Reflex, der einer reinen relaxierten Silberphase zugeordnet werden kann. Die aus dem kurzen H -Scan in Abb. 7.11 b) gewonnene Intensität des Silberpeaks bei $H = 0.938$ r.l.u. beträgt 782 ct/s. Seine Halbwertsbreite ist mit $\sigma = 0.0169$ r.l.u. knapp dreimal so groß wie die des (10)-CTRs. Bei 670 K hat sich die Intensität auf 1563 ct/s verdoppelt. Der Impulsübertrag liegt mit 0.931 r.l.u. am Wert einer vollständig relaxierten, reinen Silberphase. Die Halbwertsbreite ist auf 0.0122 r.l.u. gesunken. Die Korrelationslänge in der Silberphase ist damit etwa auf die Hälfte der Korrelationslänge an der Rutheniumoberflä-

che angestiegen. Bei beiden Temperaturen lässt sich kein Streubeitrag einer Streifenphase identifizieren. Der Untergrund im Bereich zwischen Primärstrahl und reflex beträgt 1.5 ct/s bei Raumtemperatur und 2.0 ct/s bei 670 K. Er zeigt keine diffus gestreute Intensität aufgrund von Nahordnung mit bevorzugten FeAg-Nachbarn.

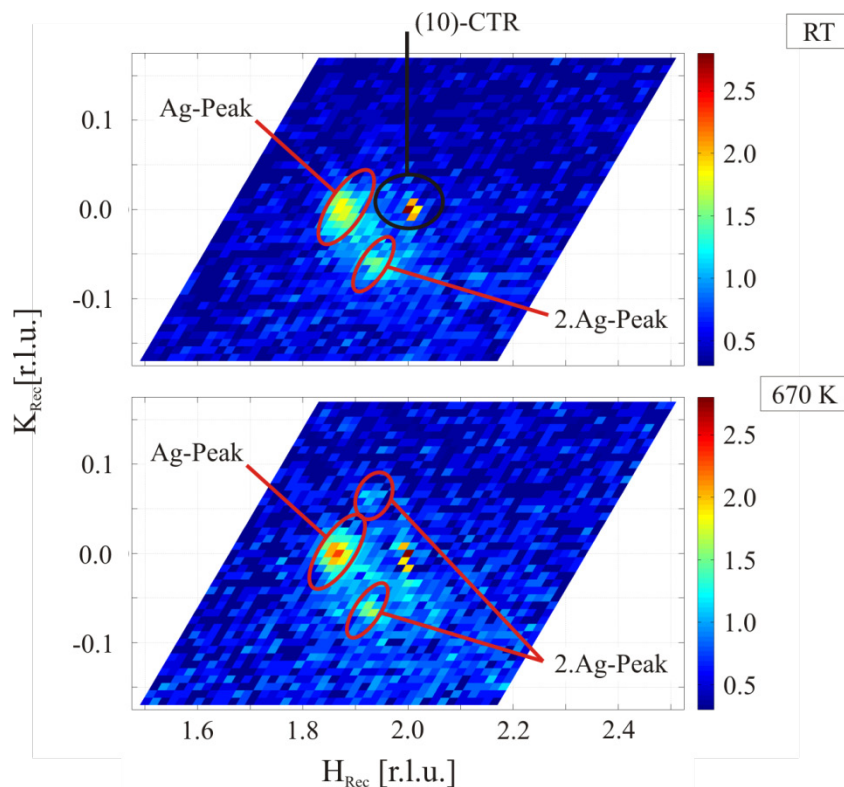


Abb. 7.12: (10)-Meshscans bei Raumtemperatur und 670 K. Bei Raumtemperatur ist neben dem primären noch ein zweiter Silberpeak bei $(1.876 - 0.062)_{Rec}$ zu beobachten. Bei 670 K zeichnet sich ein weiterer Silberreflex schwach ab. Die beiden Silberpeaks entlang $[01]$ und $[1-1]$ liegen bei $(1.862 \pm 0.069)_{Rec}$.

Die zweidimensional integrierten Intensitäten werden aus den (10)-Meshscans in Abb. 7.12 gewonnen. Die Intensität des primären Silberpeaks auf der $[10]$ -Richtung beträgt bei Raumtemperatur 839 ct/s. Bei 670 K hat die Intensität des Silberreflexes auf 1287 ct/s zugenommen. Zwei weitere Silberreflexe sind bei $(1.862 \pm 0.069)_{Rec}$ zu beobachten und deuten auf eine Koinzidenzstruktur des Silberfilms auf der Ru(0001)-Oberfläche.

7.3 Crystal Truncation Rods

Die Intensitätsverteilung senkrecht zur Oberfläche bei ganzzahligen H und K wird durch Gleichung (4.12) beschrieben. Es ist zu beachten, dass bei Bedeckung des Substrats mit einer pseudomorphen Adlage, diese einen direkten Streubeitrag zu den CTRs liefert. Nicht pseudomorphe Domänen beeinflussen den Intensitätsverlauf entlang der CTRs hingegen nur indirekt, da die Relaxationen in den obersten Substratlagen durch die Adsorption eines Films im Allgemeinen verändert werden. Die in-

plane Mesh- und Linienscans des letzten Abschnitts deuten auf eine Phasenseparation in lateral relaxierte, nicht pseudomorphe Silberdomänen und pseudomorphe Eisendomänen hin. Dieser Beobachtung wird über ein in zwei Bereiche unterteiltes Modell, wie in Abb. 7.13 skizziert, Rechnung getragen. θ_1 und θ_2 beschreiben den mit Eisen- beziehungsweise Silberdomänen bedeckten Anteil des Substrats. Der unbedeckte Anteil des Substrats wird über die Parameterwerte beschrieben, die an der reinen Ru(0001)-Oberfläche gefundenen werden.

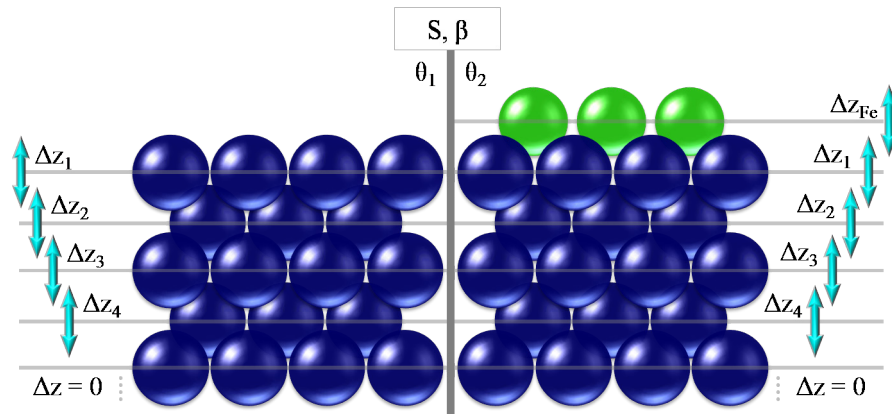


Abb. 7.13: Schematische Darstellung des Modells zur Anpassung an die CTR-Daten der Ru(0001)-Oberfläche in der Seitenansicht. Das Modell ist in zwei Bereiche unterteilt, die die Bedeckung mit pseudomorphen Domänen (rechts) und nicht-pseudomorphen Domänen, beziehungsweise die saubere Oberfläche (links) berücksichtigen. Zur besseren Übersichtlichkeit sind nur die statischen Verrückungen der Atomlagen senkrecht zur Oberfläche skizziert. In jeder Lage, angedeutet durch die horizontalen Linien, sind jedoch noch die jeweiligen Debye-Waller-Faktoren zu berücksichtigen.

Der Skalierungsfaktor S und die Rauigkeit β sind in beiden Bereichen des Modells identisch. Aufgrund der hohen Steifigkeit der Rutheniumoberfläche, mit einem Youngschen Modul von 447 GPa, ist zu erwarten, dass sowohl die Relaxationen an der reinen Oberfläche, als auch deren Veränderungen aufgrund der Bedeckung mit einem Film, auf die obersten Lagen begrenzt sind. In beiden Bereichen des Modells werden demnach jeweils die Auslenkungen senkrecht zur Oberfläche der obersten vier Rutheniumlagen berücksichtigt. Zusätzlich ist die Verrückung der pseudomorphen Adlage freigegeben. Die Schwingungen der Atome im Volumen wird in Übereinstimmung mit Baddorff *et al.* [71] als isotrop angenommen und der Debye-Waller-Faktor bei 0.334 \AA^2 festgehalten. An der Oberfläche können jedoch veränderte, zumeist stärkere Schwingungen auftreten. Dies wird in beiden Bereichen des Modells für die obersten zwei Lagen über out-of-plane Debye-Waller-Faktoren berücksichtigt. Die in-plane Debye-Waller-Faktoren dieser beiden Atomlagen werden im Fit nicht freigegeben und sind auf den Volumenwert gesetzt.

Der (10)-CTR der sauberen Ru(0001)-Oberfläche ist zusammen mit denen des Eisenfilms und der drei Mischungsfilme in Abb. 7.14 dargestellt. Die Fehler der Datenpunkte setzen sich aus dem statistischen und einem systematischen Fehler zusammen, der geringe Fehljustagen der Probe berücksichtigt. Das zuvor beschriebene Modell wurde nach Gl. (4.12) mit der Software *Rod* von E. Vlieg [74] an die Daten angepasst. Die Ergebnisse der Fits der drei Mischungsfilme sind in Tab. 2 den erhal-

tenen Parameterwerten für die unbedeckte, sowie für die mit reinem Eisen bedeckte Ru(0001)-Oberfläche gegenübergestellt. Der in der letzten Zeile angegebene reduzierte χ^2 -Wert gibt mit

$$\chi^2 = \frac{I}{N-p} \sum_{i=1}^N \left(\frac{|F_{Exp,i}| - |F_{Calc,i}|}{w_i} \right)^2 \quad (7.2)$$

die Übereinstimmung des Modells mit dem Datensatz wieder. Die Abweichung zwischen berechnetem und gemessenem Wert des Strukturfaktorbetrags wird dabei mit dem Fehler w des Datenpunktes gewichtet. N und p sind die Anzahl der Datenpunkte und der Parameter.

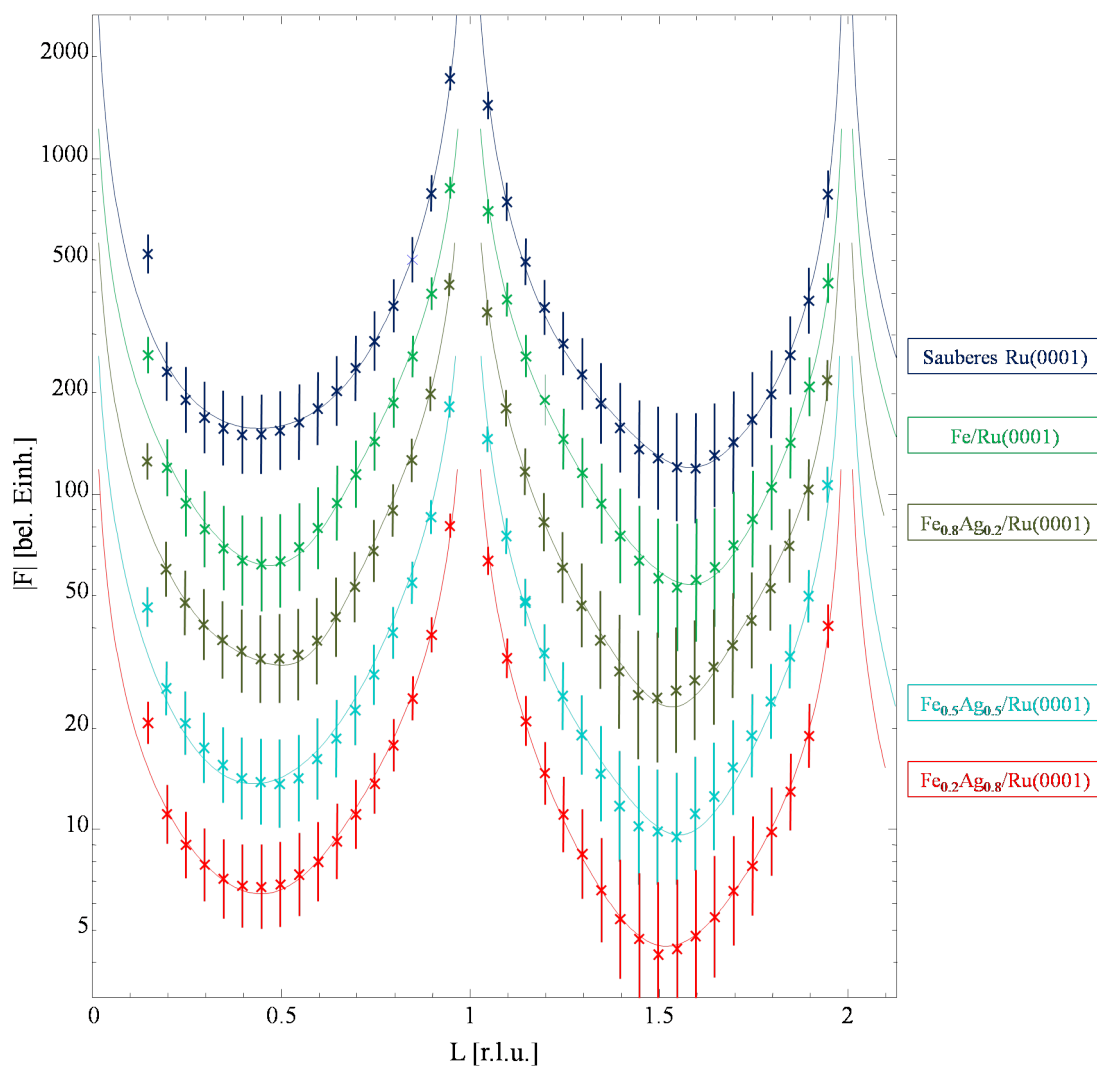


Abb. 7.14: Strukturfaktoren der (10)-CTRs der sauberen Ru(0001)-Oberfläche, der mit Eisen bedeckten Ru(0001)-Oberfläche sowie der drei Mischungsfilme bei 670 K und zugehöriger Fit. Der Versatz der Kurven wurde über die Multiplikation mit Potenzen von 2.5 erzielt und dient der Darstellung.

Sauberes Ru(0001)

Die Rauigkeit der unbedeckten Rutheniumoberfläche und die aller Filme liegt in einem für hochschmelzende Metalloberflächen typischen Bereich zwischen $\beta = 0.10$ und $\beta = 0.16$. An der sauberen Rutheniumoberfläche liegen die Verrückungen Δz_i der obersten vier Rutheniumlagen betragsmäßig unterhalb einem Prozent der c-Gitterkonstante und sind alle positiv. Nach Ref. [71] wird eine geringe Kontraktion des obersten Lagenabstands um etwa 2.5 % erwartet, was einer Verrückung der obersten Lage von etwa $\Delta z_1 = -5$ % entspricht. Dieser Wert kann hier nicht beobachtet werden. Innerhalb der Unsicherheit des Fits ist die Relaxation der obersten Lagen vernachlässigbar gering. Der Debye-Waller-Faktor im Volumen beträgt 0.334 \AA^2 . Der out-of-plane Debye-Waller-Faktor der obersten Lage ist mit 0.595 \AA^2 in guter Übereinstimmung mit [71] leicht erhöht. Der out-of-plane Debye-Waller-Faktor der zweiten Lage wurde zur Reduktion der Parameterzahl am Volumenwert festgehalten. Der χ^2 -Wert beträgt 0.33.

Fe/Ru(0001)

Die Parameterwerte des mit Eisen bedeckten Anteils der Oberfläche stehen jeweils in der rechten der beiden Spalten für die jeweilige Probe in Tab. 2. Die Fits des reinen Eisenfilms auf der Ru(0001)-Oberfläche berücksichtigen sowohl die Adsorption des Eisens in fcc- als auch in hcp Gitterplätzen und einen Anteil an unbedeckter Rutheniumoberfläche. Alle strukturellen Parameter des ersten Bereichs des Modells werden bei den Werten aus dem Fit der sauberen Oberfläche festgehalten. Als einziger freier Parameter bleibt somit die Bedeckung θ_1 . Für den zweiten Teil sind neben der Bedeckung θ_2 die Auslenkungen senkrecht zur Oberfläche Δz_{Fe} und Δz_{1-3} der obersten vier Lagen, das heißt der Eisenlage und der ersten drei Rutheniumlagen, sowie die out-of-plane Debye-Waller-Faktoren $o-DW_{1,2}$ der obersten beiden Lagen freigegeben. Alle in-plane und die restlichen out-of-plane Debye-Waller-Faktoren werden auf dem Volumenwert festgehalten. Damit ergibt sich eine Anzahl von zehn freien Parametern für 36 Datenpunkte. Das Modell mit Eisen auf fcc-Adsorptionsplätzen lieferte eine signifikant schlechtere Übereinstimmung mit den Daten als das Modell mit Eisen auf hcp-Adsorptionsplätzen. Der χ^2 -Wert des besten erzielten fcc-Fits ist mit 0.91 knapp dreimal so groß wie der des besten hcp-Fits mit 0.32, womit die Adsorption von Eisen in hcp-Gitterplätzen in Übereinstimmung zu [92] angenommen werden kann. Diese Beobachtung führt in den Fits der Mischungsfilme zur Verwendung eines Modells mit hcp-Eisendomänen. Die Bedeckung der Rutheniumoberfläche mit Eisen ergibt sich zu 0.7 Monolagen. Der Fit liefert somit eine geringere Bedeckung als die bei der Präparation eingestellte von 0.9 Monolagen. Die Verrückung der Eisenlage beträgt $\Delta z_{Fe} = 1.582$ in Prozent der c-Gitterkonstanten des Rutheniumsubstrats. Die darunterliegende Rutheniumlage ist um $\Delta z_1 = -1.716$ verschoben. Der Lagenabstand zwischen Eisenlage und oberster Rutheniumlage ist somit um etwa 6.6 % größer als im Volumen des Rutheniums. Betrachtet man die Netzebenenabstände in fcc-Eisen und Ruthenium und nimmt das arithmetische Mittel von 2.04 \AA als Abschätzung für den zu erwartenden Wert des Lagenabstandes, so ist der ermittelte Wert bei Fe/Ru(0001) sogar um 11.9 % expandiert. Die zweite Rutheniumlage ist um $\Delta z_2 = 2.171$, die dritte um $\Delta z_3 = 0.337$ verschoben. Die vierte Lage wurde ohne Verrückung festgehalten.

Fe_{0.8}Ag_{0.2}/Ru(0001)

Das Modell für eine Monolage Fe_{0.8}Ag_{0.2}/Ru(0001) ist entsprechend dem Modell der eisenbedeckten Oberfläche aufgebaut. Die in-plane Daten lassen auf eine Phasenseparation in reine Eisen- und Silberdomänen schließen. Geht man nun von dieser Phasenseparation aus, so ist anzunehmen, dass Eisen – wie schon im reinen Eisenfilm – eine pseudomorphe Lage bildet. Diese Annahme wird unterstützt vom in-plane Datensatz, in dem Streubeiträge bei einem Impulsübertrag $q > 1$ reziproken Gittereinheiten, die sich Eiseninseln in Nishiyama-Wassermann- oder Kurdjumov-Sachs-Orientierung zuordnen lassen, nicht beobachtet werden konnten. Aufgrund des Ergebnisses an einer Submonolage Fe/Ru(0001) werden hier und im Folgenden nur die Adsorption des Eisens in hcp-Domänen berücksichtigt. Die Silberdomänen sind jedoch, wie aus den in-plane Daten deutlich zu erkennen, lateral relaxiert und haben somit eine vom Substrat abweichende Gitterkonstante. Dadurch liefern sie keinen direkten Streubeitrag zum CTR, wenn man den Überlapp des Silberreflexes mit dem CTR vernachlässigen kann. Dies ist bei der großen Korrelationslänge der Silberdomänen und somit geringen Halbwertsbreite des zugehörigen Silber-Oberflächenstabs der Fall. Aufgrund der Bedeckung eines Teils der Oberfläche mit Silber wird das darunterliegende Ruthenium eine gegenüber der reinen Oberfläche veränderte Relaxation der obersten Atomlagen aufweisen. Die Verrückungen und Debye-Waller-Faktoren der obersten Lagen sind demzufolge nun auch für den in Abb. 7.13 links dargestellten Teil des Modells freigegeben.

Die Verrückungen in dem mit Eisendomänen bedeckten Teil der Oberfläche unterscheiden sich von den zuvor am reinen Eisenfilm gefundenen Werten. Der Lagenabstand zwischen Eisenlage und oberster Rutheniumlage ist weiter expandiert und beträgt nun etwa 12% der c-Gitterkonstante. Der Lagenabstand der obersten beiden Rutheniumlagen ist dagegen um etwa 7% kontrahiert. Die Debye-Waller-Faktoren der Eisenlage und der obersten Rutheniumlage stimmen mit den zuvor erhaltenen Werten an Fe/Ru(0001) überein. Unter den Silberdomänen ist die oberste Rutheniumlage um 8% nach außen verschoben. Die Relaxation der darunterliegenden Lagen ist vernachlässigbar. Die Debye-Waller-Faktoren der obersten beiden Rutheniumlagen sind gegenüber der sauberen Rutheniumoberfläche auf den sechsfachen Wert angestiegen. Das Modells lässt sich mit $\chi^2 = 0.49$ gut an die Daten anpassen.

Fe_{0.5}Ag_{0.5}/Ru(0001)

Die freien Parameter des Modells für den Fe_{0.5}Ag_{0.5}-Film sind die gleichen wie bei dem zuvor für eine Monolage Fe_{0.8}Ag_{0.2}/Ru(0001) beschriebenen Modell. Es wird jedoch zusätzlich noch der Anteil an unbedeckter Oberfläche mit $\theta_S = 0.25$ berücksichtigt, wobei dessen Fitparameter auf den bereits erhaltenen Werten der sauberen Oberfläche festgehalten werden. Das Verhältnis aus Anzahl der Fitparameter zu Anzahl der Datenpunkte bleibt demnach mit 16/36 erhalten.

Die Verrückungen im eisenbedeckten Teil der Oberfläche stimmen exzellent mit den am reinen Eisenfilm gefundenen Werten überein. Die Variation der Debye-Waller-Faktoren brachte keine signifikante Verbesserung des Fits, womit diese auf dem Wert von Fe/Ru(0001) festgehalten werden. Die oberste Rutheniumlage unter der Silberschicht ist um 5% vom Volumen weg verschoben. Die darunterliegenden Netzebenen weisen eine geringe Verschiebung in die gleiche Richtung auf. Die Anpassung des Modells an die Daten ist mit $\chi^2 = 0.41$ geringfügig besser als bei Fe_{0.8}Ag_{0.2}/Ru(0001).

Fe_{0.2}Ag_{0.8}/Ru(0001)

Der Anteil der unbedeckten Oberfläche wird entsprechend dem bei der Filmpräparation erhaltenen Wert mit $\theta_S = 0.1$ berücksichtigt. Die Parameterwerte des eisenbedeckten Modellbereichs stimmen erneut gut mit den am reinen Eisenfilm erhaltenen Werten überein. Die Verrückung der obersten Rutheniumlage unter der Silberphase ist mit 3.4% geringer als bei den beiden anderen Mischungsverhältnissen. Die darunterliegenden Netzebenen weisen eine vernachlässigbare Relaxation auf. Die Übereinstimmung des Modells mit dem Datensatz ist mit $\chi^2 = 0.25$ besser als beim Fit an der sauberen Rutheniumoberfläche.

Tab. 2: Werte der Fitparameter für den (10)-CTR der sauberen Ru(0001)-Oberfläche, der eisenbedeckten Oberfläche und bei den drei Mischungsverhältnissen. Das zugrunde liegende Modell ist in Abb. 7.13 dargestellt. Die Fitparameter sind der Skalierungsfaktor S , die Rauigkeit β , die Verrückungen Δz_i senkrecht zur Oberfläche in Prozent der c -Gitterkonstante, die out-of-plane Debye-Waller-Faktoren $o-DW_i$ in Å^2 und die Bedeckung θ . Es wurden jeweils 36 Strukturaktoren auf dem (10)-CTR gemessen. Festgehalten Fitparameter sind in Grau dargestellt.

	sauberes Ru(0001)	Fe/Ru(0001)	Fe _{0.8} Ag _{0.2} /Ru(0001)	Fe _{0.5} Ag _{0.5} /Ru(0001)	Fe _{0.2} Ag _{0.8} /Ru(0001)				
S	0.42	0.41	0.47	0.44	0.41				
β	0.10	0.16	0.12	0.14	0.15				
Δz_{Fe}	--	--	1.582	6.950	1.620	1.580			
Δz_1	0.282	0.282	-1.716	8.000	-5.511	5.273	-1.450	3.600	-1.720
Δz_2	0.374	0.374	2.171	-0.427	1.765	0.150	2.130	-0.366	2.170
Δz_3	0.021	0.021	0.337	0.480	1.000	1.100	0.230	0.500	0.340
Δz_4	0.820	0.820	--	-0.450	--	1.000	--	0.020	--
$o-DW_1[\text{Å}^2]$	0.595	0.595	0.562	3.557	0.580	0.595	0.562	1.127	0.317
$o-DW_2[\text{Å}^2]$	0.334	0.334	1.381	1.999	1.191	0.334	1.381	2.284	1.381
θ	1.0	0.34	0.70	0.22	0.82	0.44	0.32	0.72	0.21
χ^2	0.33	0.32		0.49		0.41		0.25	

7.4 Diskussion

Die Präparation ultradünner $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}$ -Filme im Temperaturbereich 310 ± 10 K geht mit einer geringen Mobilität der Filmmaterialien und damit mit langsam ablaufenden Entmischungs- oder Ordnungsprozessen einher. Somit lassen sich, aufgrund der gleichzeitigen Deposition der Filmmaterialien, Legierungsfilme präparieren, die zu Beginn eines Experiments im Idealfall eine statistische Mischung ohne Korrelationen in der Besetzung der Gitterplätze darstellen. Eine solche ideal ungeordnete Mischung würde sich im Streubild über die Laue-Streuung nach Gl. (4.16) äußern. Eine Intensitätszunahme gegenüber der sauberen Rutheniumoberfläche kann in den Meshscans am Γ -Punkt (vergl. Abb. 7.5 und Abb. 7.8) außerhalb des Bereichs der Vorwärtstreuung beobachtet werden. Eine der laue-Streuung entsprechende homogene Zunahme im Untergrund auf den langen Linienscans entlang H ist jedoch nicht festzustellen. Ebenso wenig kann diffuse Streuung mit Maxima zwischen den CTRs beobachtet werden, die nach Gl. (4.17) auf eine Nahordnung im Film mit bevorzugten FeAg-Nachbarn hindeuten würde. Hätte die diffuse Streuung jedoch ein Maximum am Γ -Punkt, so würde dies bevorzugte Nachbarn vom gleichen Typ und damit eine einsetzende Entmischung widerspiegeln. Aufgrund der intensiven Vorwärtstreuung um den Γ -Punkt und der geringen Intensität der diffusen Streuung der zweidimensionalen Mischung ist eine detaillierte Auswertung der diffusen Streuung hier nicht möglich.

Es ist davon auszugehen, dass sich die bei Raumtemperatur präparierten Proben nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Nimmt man zudem an, dass auch in einem zweidimensionalen Film eine Mischbarkeitslücke zwischen Eisen und Silber besteht, so kann zu Beginn eines Experiments, direkt nach der gleichzeitigen Deposition der Filmmaterialien bei Raumtemperatur, von einer übersättigten und unterkühlten Mischung ausgegangen werden. Bei ausreichend hoher Übersättigung und starker Unterkühlung einer Mischung befindet sich diese im instabilen Bereich des Phasendiagramms. Der instabile Bereich wird über eine negative Krümmung der freien Energie f pro Atom

$$\frac{\partial^2 f}{\partial c_A^2} < 0 \quad (7.3)$$

bezüglich der Konzentration c_A beschrieben. In diesem Bereich ist jede Fluktuation der Konzentration energetisch günstiger, es tritt spinodale Entmischung auf. Diese wird beschrieben durch die Cahn-Hilliard-Gleichung [17]. Die Lösung der linearisierten Cahn-Hilliard-Gleichung zeigt, dass im instabilen Bereich alle Fluktuationen $\exp(ikx + R(k)t)$ der Ausgangskonzentration exponentiell anwachsen, wobei der Wachstumsexponent $R(k)$ abhängig von der Wellenzahl k der Fluktuation ist. Dies führt aufgrund des exponentiellen Charakters innerhalb kurzer Zeit zur Ausbildung einer dominanten Wellenlänge. Dieses exponentiell verlaufende Wachstum konnte experimentell aber bislang nicht beobachtet werden. Die zeitliche Entwicklung folgt nach Langer, sowie Butler und Thomas eher einem Potenzgesetz [20, 93]. Dort wird davon ausgegangen, dass ein instabiles System bereits nach einem kurzen Anfangsstadium nicht mehr korrekt durch die linearisierte Cahn-Hilliard-Gleichung beschrei-

ben wird. Für die zeitliche Entwicklung der Größe R_m einer Phasenabscheidung nach diesem Anfangsstadium finden Binder und Stauffer $R_m \propto t^{1/5}$ in einem Nukleationsprozess mit zeit- und temperaturabhängigen Diffusionskonstante [18]. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der numerischen Lösung der nicht-linearen Cahn-Hilliard-Cook-Gleichung in [93, 94]. Allgemein lässt sich bei einem Phasenübergang erster Ordnung für die zeitliche Entwicklung der Abscheidung einer geordneten Phase ein Potenzgesetz

$$R_m \propto t^x \quad (7.4)$$

angeben. Der Exponent $x = -1/(\Phi - d - \theta - 1)$ in Gl. (7.4) hängt dabei von den Details des Nukleationsprozesses ab. In einem frühen Stadium der Entmischung ist der sogenannte *Binder-Stauffer-Mechanismus* [18] mit $\Phi = 0$ zu erwarten, bei dem eine Phasenabscheidung über den Teilchentransfer durch ihre Grenzfläche wächst. Es gilt $\theta = 2$ bei erhaltenem und $\theta = 0$ bei nicht erhaltenem Ordnungsparameter. Die Dimension des Phasenabscheidungsprozesses wird über d beschrieben. Bei der Entmischung in einem zweidimensionalen Film ist somit $\theta = 2$ und $d = 2$ anzuwenden, was letztlich auf den oben beschriebenen Wert von $x = 1/5$ führt. Dies sollte sich in einem Streuexperiment über den zeitlichen Verlauf der Halbwertsbreite der an den abgeschiedenen Domänen gestreuten Intensität beobachten lassen. Die Halbwertsbreite ist dabei reziprok proportional zum dominanten Durchmesser R_m der Abscheidung und damit zu $t^{-1/5}$.

Aus obiger Überlegung könnte gefolgert werden, dass zum Zeitpunkt der ersten Messung nach einer Filmpräparation, also etwa 90 Minuten nach der Präparation, die über die linearisierte Cahn-Hilliard-Gleichung beschriebene spinodale Entmischung bereits abgelaufen ist. Die spinodale Entmischung könnte den schwachen Streubeitrag einer Silberphase, wie den in Abb. 7.9, zu Beginn eines Experiments erklären. Nach Ablauf dieses Anfangsstadiums läuft die weitere Phasenabscheidung, wie oben erläutert, über einen diffusionsbestimmten Prozess. Mit zunehmender Temperatur erhöht sich die Mobilität in der Mischung und damit die Diffusionskonstante. An der zu gleichen Teilen aus Eisen und Silber bestehenden Mischung konnte beobachtet werden (vergl. Abb. 7.9), dass die stärksten Änderungen – sowohl in integrierter Intensität, als auch in der Halbwertsbreite und Form der Intensitätsverteilung – bei Anlasstemperaturen zwischen 400 K und 470 K auftreten. Wie sich an der Entwicklung der Silberreflexe mit der Anlasstemperatur, beispielsweise in Abb. 7.10, erkennen lässt, reicht die Zeit, die die Probe bei einer Stufe der thermischen Behandlung gehalten wird nicht aus, um die Phasensegregation bereits bei niedrigen Anlasstemperaturen vollständig ablaufen zu lassen. Erst bei etwa 670 K ist eine Sättigung des Intensitätsanstiegs aufgrund des endlichen Reservoirs an Silberatomen zu erkennen. Die Probe befindet sich somit nahe am thermodynamischen Gleichgewicht. In diesem Fall sollten bei vollständiger Entmischung die integrierten Intensitäten der Silberreflexe mit der Silbermenge im Film skalieren. Der Verlauf der integrierten Intensitäten der Silberpeaks mit der Anlasstemperatur ist in Abb. 7.15 für die drei Mischungsverhältnisse wiedergegeben. Die integrierten Intensitäten sind zur besseren Vergleichbarkeit auf die integrierte Intensität des (10)-CTRs sowie die Gesamtbedeckung des jeweiligen Films normiert. Sie sollten daher bei den Messungen nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht, das heißt bei Anlasstemperaturen im Bereich von 670 K mit der eingestellten Silberkonzentration skalieren. Die integrierten Intensitäten der silber- und der eisenreichen Mischung wurden dabei über zweidimensionale Integra-

tion in den jeweiligen (10)-Meshscans gewonnen, während die Integration bei ausgeglichenem Mischungsverhältnis in den kurzen H -Scans durch den Silberreflex und den (10)-CTR erfolgte. Die in Abb. 7.15 dargestellten Fehler ergeben sich aus den jeweiligen statistischen Fehlern von I_{Ag} und I_{CTR} unter Beachtung der Fehlerfortpflanzung und einem systematischen Fehler, der eine geringe Fehljustage der Probe berücksichtigt.

Die Aufnahme des (10)-Meshscans und damit die Messung der integrierten Intensität der silberreichen Mischung bei Raumtemperatur erfolgt etwa 90 Minuten nach der Präparation. Die Anlasstemperatur wurde danach auf 670 K erhöht und die integrierte Intensität an der etwa 90 Minuten bei 670 K angelassenen Probe gemessen. Die Intensität ist zu gering, um einer Skalierung mit der Silberkonzentration zu entsprechen. Möglicherweise ist die Anlasszeit bei 670 K ohne vorher durchlaufene weitere Anlassstufen jedoch zu kurz, um die Probe ausreichend nahe an das thermodynamische Gleichgewicht zu bringen. Zieht man zum Vergleich der integrierten Intensitäten die bei 670 K präparierte silberreiche Mischung heran, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit der Silberkonzentration. Bei den bei 670 K präparierten Mischungsfilmern kann davon ausgegangen werden, dass sich das System, aufgrund der deutlich höheren Mobilität der Atome während der Deposition, nahe am Gleichgewichtszustand befindet.

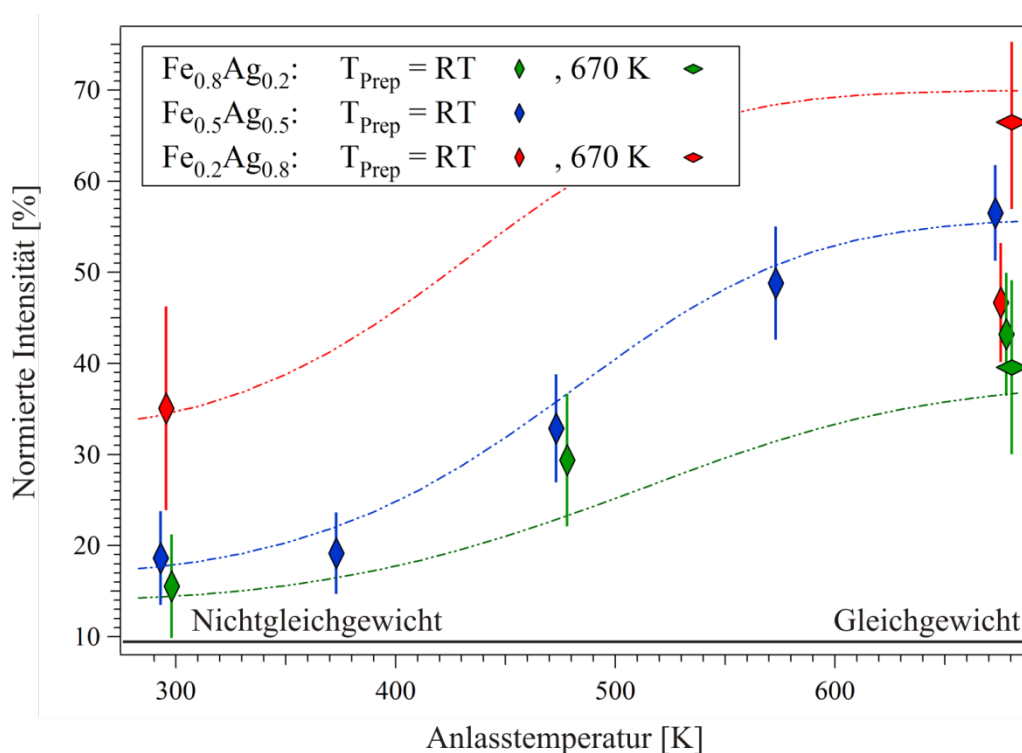


Abb. 7.15: Integrierte Intensitäten der Streubeiträge der Silberphase, normiert auf die Intensität des (10)-CTRs und die jeweilige totale Bedeckung, bei den Stufen der thermischen Behandlung. Die bei Raumtemperatur und die bei 670 K präparierten Proben sind dargestellt. Die unterbrochenen Kurven geben den Verlauf eines verallgemeinerten logistischen Wachstums mit den gegebenen Randbedingungen und temperaturabhängiger Wachstumsrate wieder.

Die bei Raumtemperatur präparierte eisenreichen Mischung durchlief eine andere thermische Behandlung als die silberreiche Probe. Die deutlich längeren Anlasszeiten von 200 Minuten bei 470 K und weiteren 90 Minuten bei 670 K reichen aus um den eisenreichen Film zum Zeitpunkt der Messung bei 670 K nahe an das thermodynamischen Gleichgewicht zu bringen. Die integrierten Intensitäten der bei Raumtemperatur und der bei 670 K präparierten eisenreichen Proben stimmen im Rahmen des experimentellen Fehlers überein.

Die Probe mit ausgeglichenem Mischungsverhältnis durchlief die längste thermische Behandlung der Legierungsfilme mit insgesamt vier Anlasstemperaturen. Die Messung der Meshscans zur Bestimmung der integrierten Intensität erfolgte nach je 90 Minuten bei der jeweiligen Anlasstemperatur. Die Sättigung im Verlauf der integrierten Intensität ist in Abb. 7.15 zwischen 570 K und 670 K zu erkennen, womit auch die $\text{Fe}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}$ -Mischung nahe am thermodynamischen Gleichgewicht ist. Das Verhältnis der integrierten Intensitäten der drei Mischungsverhältnisse entspricht bei 670 K in guter Näherung dem Verhältnis der eingestellten Silberkonzentrationen. Dies deutet auf eine vollständige Phasenseparation in die reinen Phasen hin.

Betrachtet man die Randbedingungen, die für den Verlauf der Phasenabscheidung in eine reine Silberphase mit zunehmender Anlasstemperatur gegeben sind, so ergibt sich ein verallgemeinertes logistisches Wachstum [16]. Zum Zeitpunkt der Intensitätsmessung bei Raumtemperatur liegt in allen drei Proben bereits eine geringe Menge an abgeschiedenem Silber vor. Diese Intensität kann dem Ausgangswert der weiteren Phasenabscheidung zugeordnet werden. Eine weitere Randbedingung ergibt sich aufgrund des endlichen Silberreservoirs. Die abgeschiedene Menge an Silber – und somit die zugehörige integrierte Intensität – kann auch bei vollständiger Phasenseparation nur gegen einen endlichen Wert, der der Silberanteil im Film entspricht, laufen. Als obere asymptotische Werte des verallgemeinerten logistischen Wachstums wurden in Anlehnung an die bei 670 K gemessenen Intensitäten 38, 56 und 70 % verwendet. Es ist zudem anschaulich, dass der treibende Mechanismus der Entmischung, nach einer eventuell zu Anfangs auftretenden spinodalen Entmischung, stark von der Oberflächendiffusion abhängt. Die Wachstumsrate wird somit direkt über die Oberflächendiffusion D_T bedingt und steigt mit der Temperatur an. Eine stufenförmige Erhöhung der Anlasstemperatur in Schritten à 20 K für Anlasszeiten Δt von jeweils 30 Minuten ergibt mit

$$I_N = \sum_i I_\infty \frac{I}{I + \left(\frac{I_\infty}{I_0} - 1\right) \cdot e^{-D_{T_i} \cdot I_\infty \cdot \Delta t_i}} \quad (7.5)$$

die in Abb. 7.15 für die verschiedenen Mischungen dargestellten Verläufe. Gl. (7.5) beschreibt ein verallgemeinertes logistisches Wachstum mit Startwert I_0 und oberem asymptotischen Wert I_∞ . Der Verlauf von I_N gibt die gemessenen Intensitäten im Rahmen ihrer Fehler wieder.

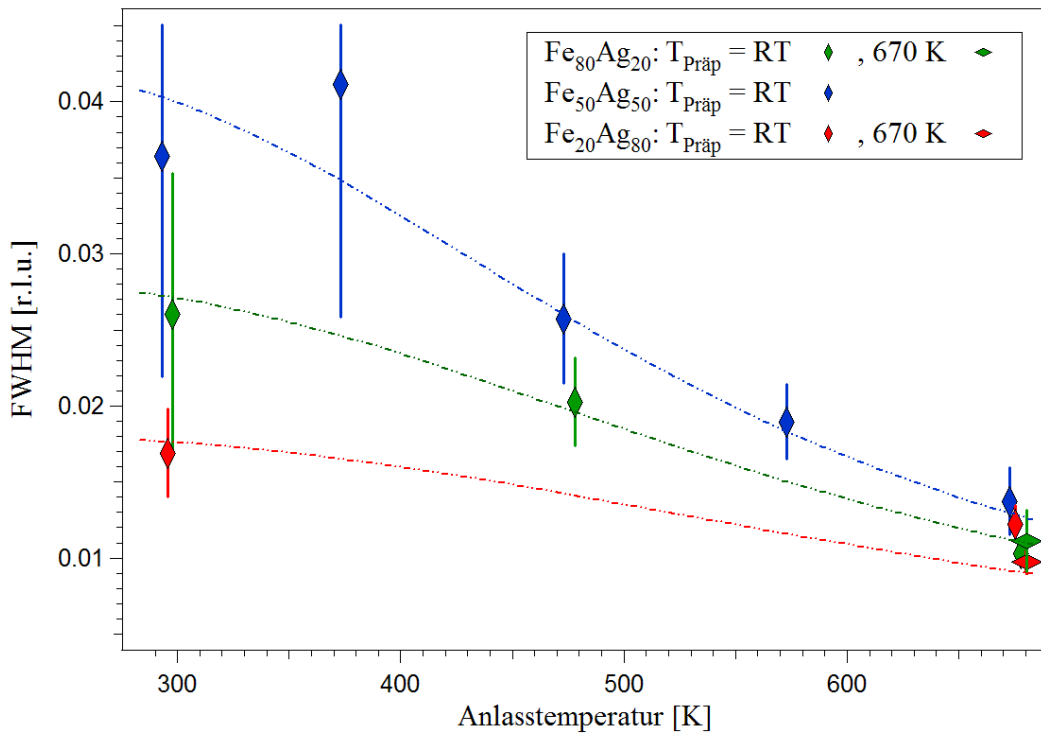


Abb. 7.16: Halbwertsbreite der Streubeiträge der Silberphase entlang der [10]-Richtung bei den Anlasstemperaturen der thermischen Behandlung. Die Halbwertsbreite des (10)-CTRs beträgt zirka 0.006 reziproke Gittereinheiten. Die unterbrochenen Kurven geben einen Verlauf der Domänengröße für unterschiedliche Startwerte wie im Text beschrieben wieder.

Die Bestimmung der in Abb. 7.16 dargestellten Halbwertsbreiten bei Anlasstemperaturen nahe der Raumtemperatur erfolgte über die formunabhängige Definition in Gl. (7.1), nach der die Halbwertsbreite einer Verteilung durch das Verhältnis aus integrierter Intensität zu Maximalwert der Intensität gegeben ist. Der Fehler ergibt sich demnach aus der Fehlerfortpflanzung der statistischen Fehler der integrierten Intensität und des Maximalwerts der Intensität. Die Halbwertsbreiten bei Anlasstemperaturen über 500 K sind die Halbwertsbreiten der Pseudo-Voigt-Profile aus den jeweiligen Fits an die Silberreflexe.

Die mittlere Größe der Silberausscheidungen sollte bei gegebener Anlasstemperatur nach Binder und Stauffer mit $t^{1/5}$ anwachsen [18]. Unter Beachtung der Abhängigkeit der Oberflächendiffusion D_T von den Anlasstemperaturen T_i erhält man für die Größe der Ausscheidungen

$$R(T, t) = R_0 + \sum_i D_{T_i} \cdot \Delta t_i^{1/5}. \quad (7.6)$$

Aus dem Messwert der Halbwertsbreite bei Raumtemperatur ergibt sich eine Abschätzung für den Startwert R_0 . Die Aktivierungsbarriere für die Oberflächendiffusion wird, wie bereits in Gl. (7.5) und in guter Übereinstimmung mit [95], mit 0.1 eV angenommen. Mit den zuvor beschriebenen Zeit- und Temperaturintervallen ergeben sich aus Gl. (7.6) die in Abb. 7.16 dargestellten Kurven für den Verlauf der Halbwertsbreite. Dieses Wachstumsmodell beschreibt die gemessenen Halbwertsbreiten im Rahmen der Fehlergrenzen.

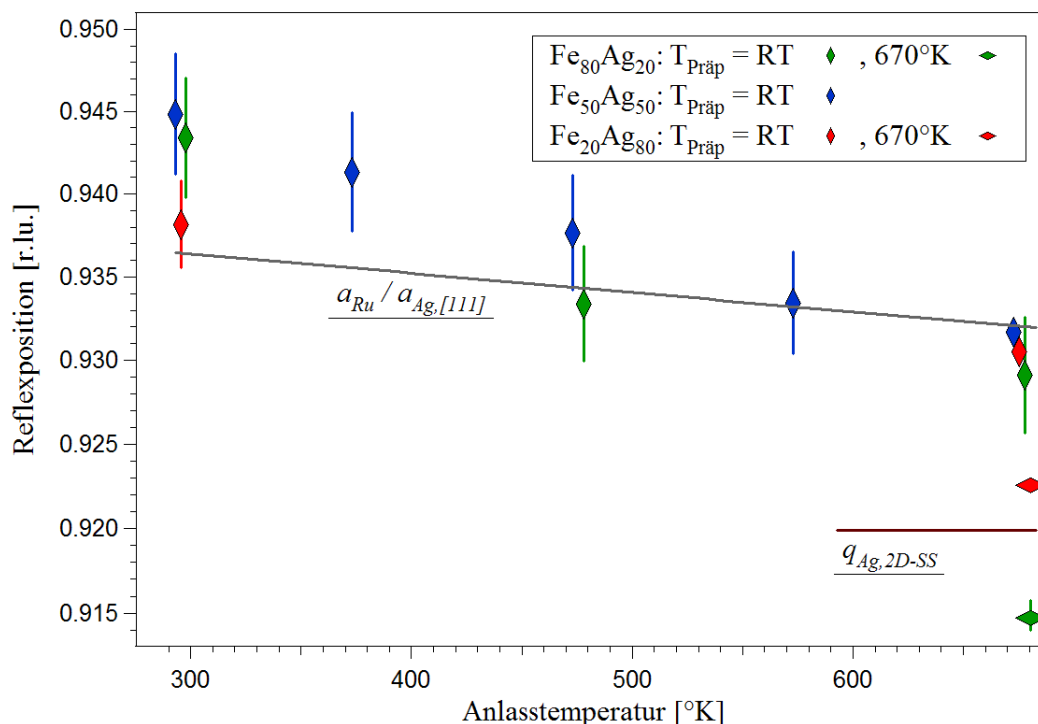


Abb. 7.17: Impulsübertrag der Silberreflexe in $[10]$ -Richtung bei den Stufen der thermischen Behandlung. Die graue Linie zeigt das temperaturabhängige Verhältnis der Ru(0001)- und Ag(111)-Gitterkonstanten. Die braune Linie gibt den Impulsübertrag der 2D-Überstruktur von reinem Silber auf Ru(0001) an.

Der Impulsübertrag der Silberphasenreflexe entlang der $[10]$ -Haupttrichtung ist in Abb. 7.17 über den Anlasstemperaturen aufgetragen. Der Impulsübertrag eines Silberpeaks bei Anlasstemperaturen unter 400 K wird über dessen Schwerpunkt angegeben. Über 400 K wird die Lage des gefitteten Pseudo-Voigt-Profiles verwendet. Die graue Linie gibt den temperaturabhängigen Quotienten der Ru(0001)- und Ag(111)-Gitterkonstanten in der Oberfläche an. Die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten betragen $\alpha_{Ru}=6.4 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ und $\alpha_{Ag}=18.9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Für alle bei Raumtemperatur präparierten Filme tendiert der Impulsübertrag für hohe Temperaturen zu dem durch dieses Verhältnis gegebenen Wert. Die bei 670 K präparierten Mischungen weisen hingegen kleinere Impulsüberträge auf, die nahe an dem der Silberüberstruktur aus [58] liegen und somit einen effizienteren Abbau der Verspannung in den Silberdomänen vermuten lassen.

Die in-plane Daten deuten in Bezug auf das Verhältnis der integrierten Intensitäten bei 670 K auf eine vollständig ablaufende Phasenseparation hin. Diese Folgerung wird von dem beobachteten Verlauf, sowohl der integrierten Intensitäten, als auch der Halbwertsbreiten unterstützt, der mit dem für zweidimensionale Entmischung erwarteten zeitlichen Verhalten von $t^{1/5}$ übereinstimmt. Die Phasensegregation scheint daher dem Wachstumsmodell nach Binder und Stauffer zu folgen. Da kein zusätzliches in-plane Streusignal einer abgeschiedenen Eisenphase zu beobachten ist, belegen Eisenatome vermutlich pseudomorphe Adsorptionsplätze, entsprechend einer mit reinem Eisen bedeckten Ru(0001)-Oberfläche. Der Streubeitrag einer reinen Eisenphase sollte damit entlang der CTRs zu beobachten sein. Die Ergebnisse aus den Fits der (10)-CTR sind in Tab. 2 für die drei Mischungsfilme den erhaltenen Parameter-

werten für die unbedeckte, sowie für die mit reinem Eisen bedeckte Ru(0001)-Oberfläche gegenübergestellt. Die gemessenen (10)-CTRs und die zugehörigen Fits sind in Abb. 7.14 dargestellt.

Aus den in Tab. 2 zusammengestellten Werten ist zu erkennen, dass für alle untersuchten Filme der Lagenabstand zwischen Eisenlage und oberster Rutheniumlage expandiert ist. Die Adsorption der Eisendomänen entspricht demnach nicht einem einfachen Hartkugelmodell. Die starke Expansion des Lagenabstandes von etwa 11 %, bezogen auf den mittleren Lagenabstand der Ru(0001)- und der Fe(111)-Oberfläche in einem Eisen-fcc-Kristall, deutet auf die Bildung eines elektronischen Grenzflächenzustandes hin, wie er bei Cu/Ru(0001) beobachtet werden kann [96-98]. Spektroskopische Untersuchungen an Fe/Ru(0001) wären hier interessant und könnten die vermutete Ursache für diese Expansion des Lagenabstandes bestätigen.

Die gefitteten Bedeckungen aller Mischungsfilme stimmen mit den über die Kalibrierung eingestellten Mischungsverhältnissen gut überein. Lediglich die reine Eisenlage weist eine Abweichung zu einer geringeren Bedeckung auf, so dass der Anteil an Eisen in den Mischungsfilmen eventuell geringfügig zu hoch eingeordnet ist.

Die Ergebnisse, die aus der Analyse der in-plane-Daten sowie der CTR-Daten gewonnen werden konnten, stimmen in ihrer Aussage überein. In beiden Datensätzen lässt sich eine Entmischung in die reine Silber- und die reine Eisenphase erkennen. Dabei kann die Abscheidung der Silberphase direkt über deren Streubeitrag im in-plane Datensatz verfolgt werden und zeigt eine zeitliche und temperaturabhängige Entwicklung, die dem *Binder-Stauffer-Mechanismus* entspricht. Eine Interpretation der Daten im Sinne von sogenannten *Tröpfchenphasen*, das heißt kleinen Silber- oder Eisenclustern mit Durchmessern von etwa 20 Atomen in der jeweils anderen Matrix, wie von Thayer *et al.* für das eng verwandte System CoAg/Ru(0001) vorgeschlagen [40], scheidet für eisenreiche Filme schon aufgrund der geringen Halbwertsbreiten der Silberreflexe aus. Der Streubeitrag einer Korrelation zwischen Eiseninseln in einer Silbermatrix kann nicht beobachtet werden. Bei kleinen Eisenclustern und isotroper weitreichender Korrelation zwischen den Clustern (vergl. Abb. 8.30 auf S.149) ist es jedoch fraglich, ob diese Beobachtung unter den gegebenen experimentellen Bedingungen möglich wäre, da die notwendigen hochaufgelösten Meshscans um die CTRs bei Messung mit einem Punktdetektor den Zeitrahmen des Experiments überschreiten würde.

Die Ausbildung einer Streifenphase, die als möglicher Mechanismus zum Abbau der Verspannungen im Mischungsfilm diskutiert und kürzlich publiziert wurde [15, 99], entspricht den hier vorgestellten Daten nicht. Die Entmischung in die reinen Phasen scheint vielmehr vollständig abzulaufen. Dennoch könnte ein Rest des Silberanteils in Streifenphasen gebunden sein. Die integrierte Intensität der Reflexe einer Streifenphase skaliert mit ihrem Gehalt an Eisen und Silber. Vergleicht man diese Intensität mit dem in den Linienscans beobachteten Untergrund und der integrierten Intensität einer relaxierten reinen Silberphase, so lässt sich eine Nachweisgrenze für eine gegebene Streifenphase angeben. Abb. 7.18 a) und b) zeigen das simulierte Streubild einer FeAg-Streifenphase mit einer Modulationslänge λ_{SP} von zehn Rutheniumeinheitszellen für unterschiedliche Bedeckungen und Korrelationslängen. Bei größeren Bedeckungen und Korrelationslängen einer gegebenen Streifenphase wird das dazugehörige Streusignal eindeutig einer Streifenphase zugeordnet werden können. Mit abnehmender Bedeckung oder Korrelationslänge wird das Streusignal schwächer, die

Reflexe breiter, bis es zwar noch beobachtet werden kann, eine eindeutige Zuordnung zu einer Streifenphase aber nicht möglich ist. Die gelbe Kurve in Abb. 7.18 a) zeigt das Streusignal einer solchen Konfiguration aus dem mehrdeutigen Bereich. Bei noch geringeren Bedeckungen oder Korrelationslängen wird die Nachweisgrenze, wie für die rote Kurve in Abb. 7.18 a), unterschritten.

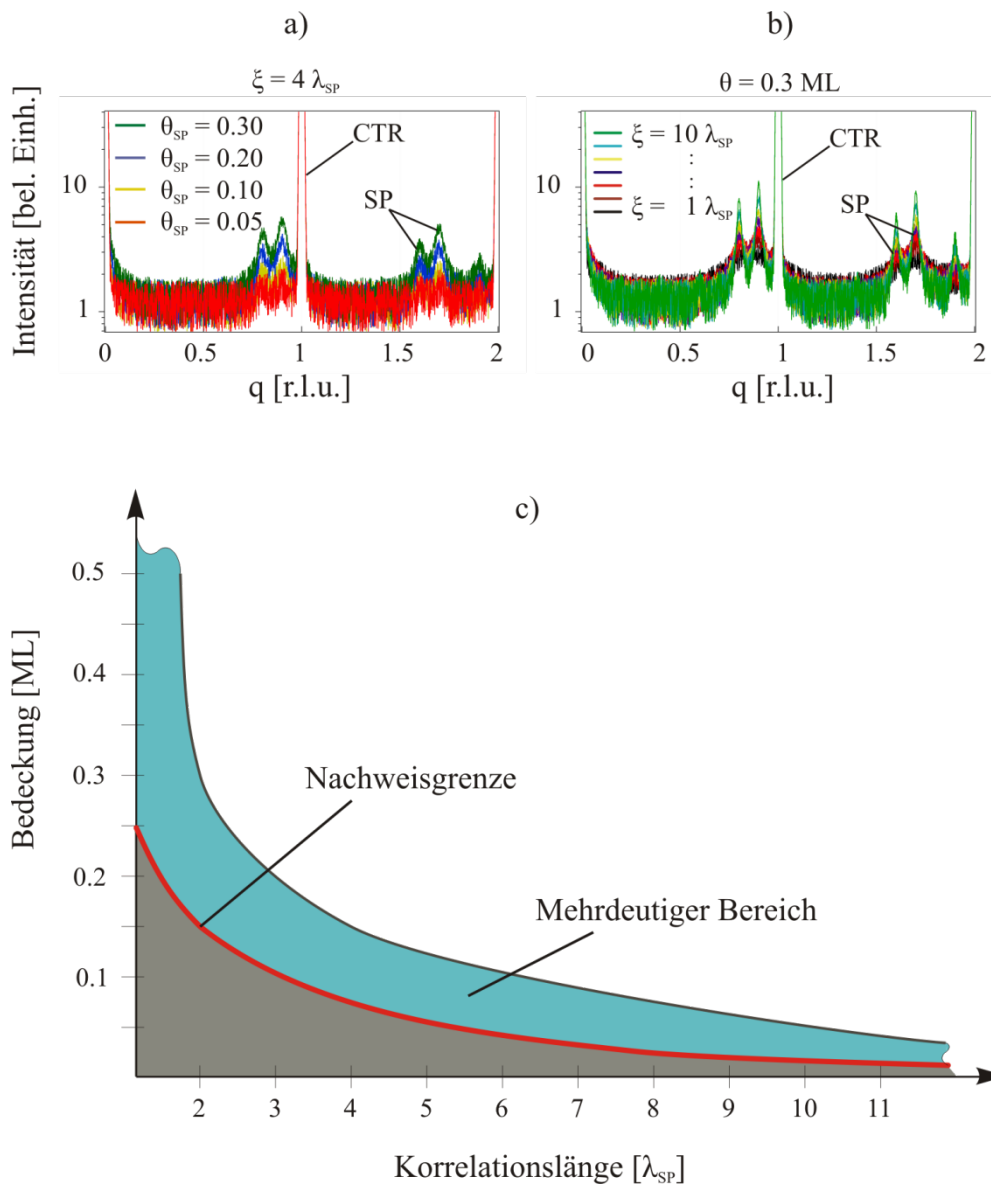


Abb. 7.18: Nachweisgrenze einer FeAg-Streifenphase. Simulierte gestreute Intensität von einer FeAg-Streifenphase mit einer Modulationslänge λ_{SP} von zehn Rutheniumeinheitszellen bei a) einer Korrelationslänge von $4\lambda_{SP}$ für unterschiedliche Bedeckungen und b) bei einer Bedeckung von 0.3 ML und verschiedenen Korrelationslängen. Der Untergrund ähnelt dem der Linienscans in Abschnitt 7.2. Unterhalb der Nachweisgrenze liegt das Streusignal einer Streifenphase im Untergrundniveau. Darüber existiert ein mehrdeutiger Bereich, in dem das Streusignal dieser Streifenphase beobachtet werden kann, es aber zu schwach ausgeprägt ist, um eine eindeutige Zuordnung vorzunehmen.

Kapitel 8

Oberflächenröntgenbeugung an FeAg/Ir(111)

In diesem Kapitel werden die mit oberflächensensitiven Röntgenbeugungsexperimenten erzielten Ergebnisse zum Phasenverhalten von $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}$ -Mischungen in zweidimensionalen Filmen auf der Ir(111)-Oberfläche vorgestellt und diskutiert. Die Experimente wurden an der Material Science Beamline der Swiss Light Source am Paul Scherrer Institut mit einem Flächendetektor durchgeführt.

Ein Überblick zur Theorie der zweidimensionalen Legierungen, sowie das Stoffsystem $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}/\text{Ir}(111)$ wurden in Kapitel 2 und Kapitel 3 vorgestellt. Die experimentellen Details und die Besonderheiten bei der Verwendung eines Flächendetektors wurden in Kapitel 6 erläutert. Die Präparation der Legierungsfilme ist in Abschnitt 6.1.4 beschrieben. Zu Beginn eines Experiments kann demnach eine ungeordnete zweidimensionale Mischung erwartet werden. Das Anlassen der Probe bei 670 K erhöht die Mobilität der Filmmaterialien, wodurch sowohl eine mögliche Phasensegregation als auch die mögliche Bildung von Überstrukturen auf kürzerer Zeitskala ablaufen. Die dabei zu erwartenden Filmkonfigurationen wurden in Abschnitt 4.1 mit den zugehörigen Streubeiträgen beschrieben. Die durchgeführten Messungen sind im folgenden Abschnitt erläutert.

8.1 Gliederung der Messungen

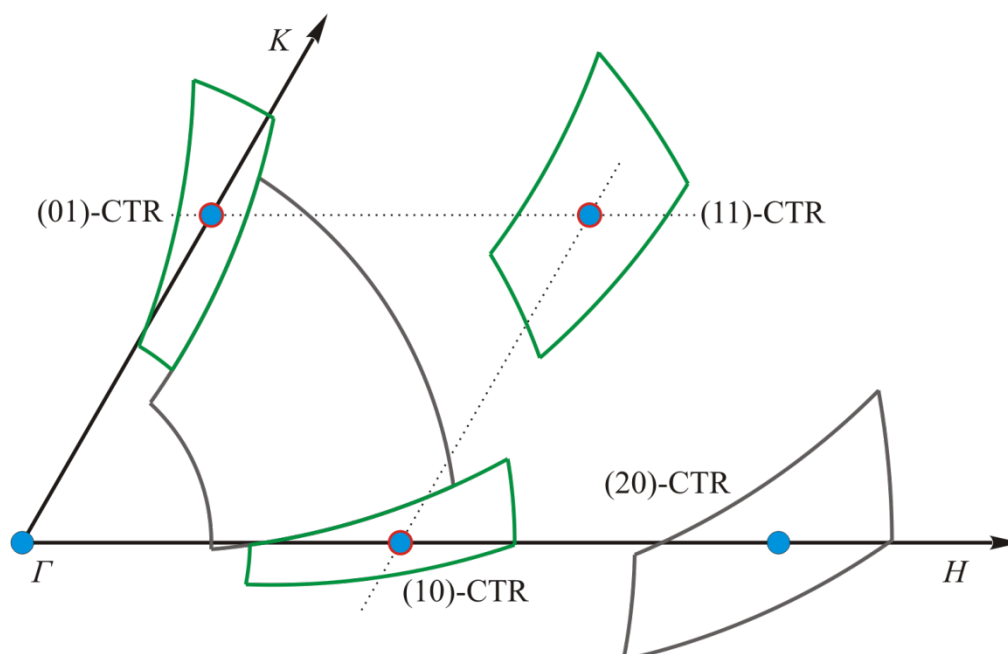


Abb. 8.1: Skizze der an $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}/\text{Ir}(111)$ durchgeführten Messungen im reziproken Raum. Blaue Kreise markieren die Lage der CTRs. Die bei 670 K gemessenen CTRs sind mit einem roten Kreis hervorgehoben. Die grün umrandeten Bereiche sind hochaufgelöste Meshscans, die an jeder Probe bei RT und 670 K aufgenommen wurden. Die grau umrandeten Bereiche markieren Meshscans, die nicht bei jeder Probe gemessen wurden.

An den $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}$ -Mischungsfilmern auf der Ir(111)-Oberfläche wurden direkt nach der Präparation bei Raumtemperatur, ohne eine thermische Behandlung der Probe, in-plane Meshscans mit hoher Auflösung zur Untersuchung der Streubeiträge mit sich vom Substrat unterscheidendem Impulsübertrag aufgenommen. Die Meshscans umfassen dabei die in Abb. 8.1 dargestellten Bereiche im reziproken Raum. Dies sind die Meshscans um den (10)-, den (20)-, den (01)- und den (11)-CTR, sowie in größerer Auflösung den Bereich zwischen dem (10)- und dem (01)-CTR. Der L -Wert, der in diesem Kapitel zur Auswertung und Darstellung der Meshscans verwendet wurde beträgt 0.15 reziproke Gittereinheiten. In den oben aufgeführten Meshscans können die Streubeiträge von eventuell auftretenden geordneten Mischungsphasen, Streifenphasen, der Abscheidung der reinen Phasen mit vom Substrat abweichender Gitterkonstante sowie der diffuse Streubeitrag einer Mischung mit ausgeprägter Nahordnung beobachten werden. Der gleiche Datensatz wird nach der Erhöhung der Anlasstemperatur auf 670 K aufgenommen. Zusätzlich wird die Ausbildung von pseudomorphem Eisendomänen sowie die Oberflächenrelaxation des Substrats über die Messung der (10)-, (01)- und (11)-CTR untersucht.

8.2 In-plane Daten

8.2.1 Saubere Ir(111)-Oberfläche

Die in Abb. 8.2 und Abb. 8.3 dargestellten Meshscans der sauberen Ir(111)-Oberfläche bei $L = 0.15$ zeigen, abgesehen vom jeweiligen CTR, noch Pulverringe, sowohl von Poliermaterialresten, als auch vom Berylliumfenster. Zusätzlich sind mehrere scharfe Intensitätsverteilungen zu erkennen, deren Ursprung nicht endgültig geklärt werden kann. Einer dieser Streubeiträge liegt nahe am (01)-CTR und somit in einem Bereich des reziproken Raums, der in den Experimenten an Mischungsfilmen von Interesse sein kann. Die Intensitäten im entsprechenden Bereich werden demnach in der Darstellung aller weiteren Meshscans ausgeblendet um Fehlinterpretationen zu vermeiden. Der streifenförmige Intensitätsverlauf in den Meshscans gibt Linien mit $\omega = \text{const}$, also eine gegebene Rotationsstellung der Probe – und damit der UHV-Kammer – wieder. Die Streifen entstehen vermutlich aufgrund einer geringen Inhomogenität in der Absorption des Berylliumfensters.

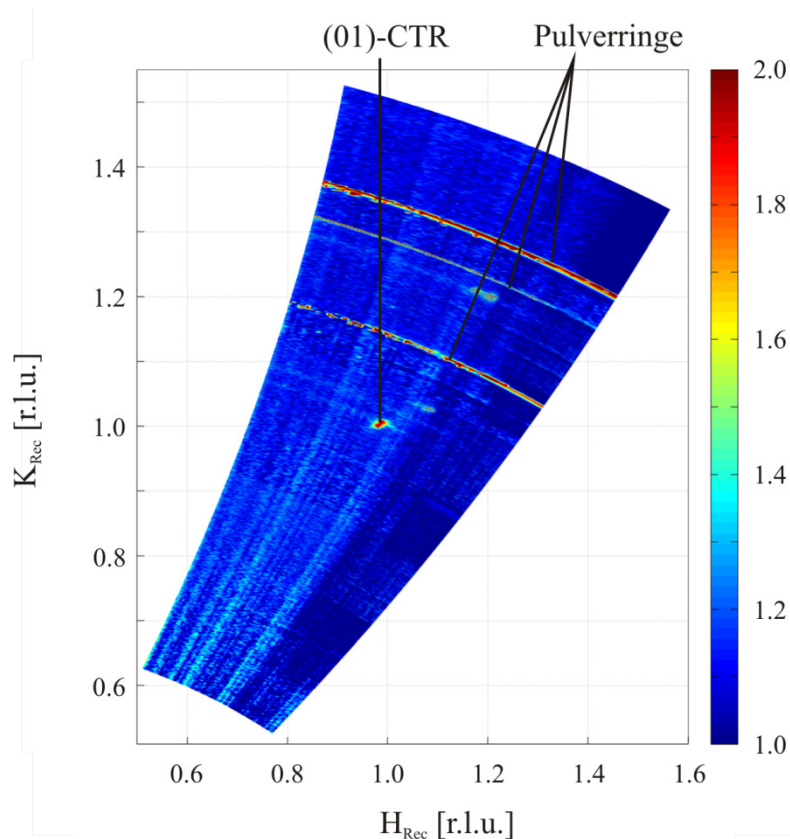


Abb. 8.2: (01)-Meshscan der sauberen Ir(111)-Oberfläche bei 670 K. Die Intensität ist mit $\log(I+1)$ dargestellt. Bei $(11)_{\text{Rec}}$ ist der (01)-CTR zu erkennen. Dessen Intensität ist bei $L=0.15$ aufgrund der Nähe zum Anti-Bragg bei $L=0.5$ schwach.

Die Peakintensitäten der CTRs betragen jeweils etwa 2350 ct/s bei einer Halbwertsbreite von 0.007 reziproken Gittereinheiten entlang der jeweiligen Hauptrich-

ung. Der Untergrund beträgt 33.7 ct/s. Auf beiden Meshscans erkennt man außerdem die Abschattung durch die Stützen des Berylliumfensters. Während im (10)-Meshscan der direkte Strahl vor der Probe geblockt wird, trifft die an der Probe gestreute Strahlung im (01)-Meshscan vor dem Detektor auf eine der Stützen und ergibt somit eine von der Detektorposition und Probenrotation abhängige Abschattung.

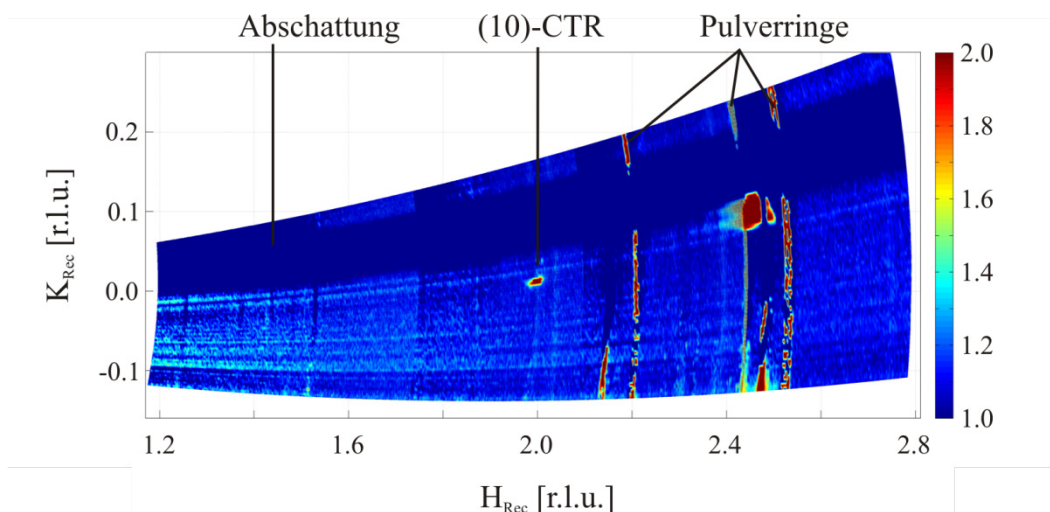


Abb. 8.3: (10)-Meshscan der sauberen Ir(111)-Oberfläche bei 670 K. Der (10)-CTR ist aufgrund der rechtwinkligen Darstellung bei $(20)_{Rec}$ zu finden.

Im Folgenden wird jeweils nur der zentrale Bereich der Meshscans gezeigt, auf dem die signifikanten Änderungen gegenüber den in Abb. 8.2 und Abb. 8.3 dargestellten Intensitäten der sauberen Ir(111)-Oberfläche aufgrund der Bedeckung mit einem Film zu beobachten sind.

8.2.2 Fe/Ir(111)

Ein Eisenfilm mit einer Bedeckung von 1.11 Monolagen wurde auf der Ir(111)-Oberfläche bei 670 K aufgebracht. Bis zu einer totalen Bedeckung von einer Monolage erhält man, wie in Abschnitt 3.4 beschrieben und bei der Kalibrierung des Eisenverdampfers überprüft, eine pseudomorphe Lage. Bei höheren Bedeckungen kann 3D-Inselwachstum einsetzen.

Die Meshscans um den (10)- und den (01)-CTR in Abb. 8.4 und Abb. 8.5 zeigen neben dem jeweiligen CTR deutlich einen weiteren Streubeitrag, der einem Teil der Eisendomänen zugeordnet werden kann. In den Bereichen, in denen die pseudomorphe Eisenlage mit einer zweiten Lage Eisen bedeckt wird, tritt eine Kontraktion in der Eisenschicht auf, wodurch die atomaren Abstände an die im Eisenvolumenkristall angenähert werden. Einige Domänen des Eisenfilms zeigen demnach eine laterale Relaxation entlang der Hauptachsen des Substrats. Die sich daraus ergebenden zusätzlichen Beugungsbedingungen sind in den in-plane Meshscans in Abb. 8.4 und Abb. 8.5 zu beobachten. Die Beugungsbilder von bcc-Eiseninseln in Kurdjumov-Sachs- oder Nishiyama-Wassermann-Orientierung, wie in Abb. 3.1 auf Seite 41 dargestellt, können nicht beobachtet werden.

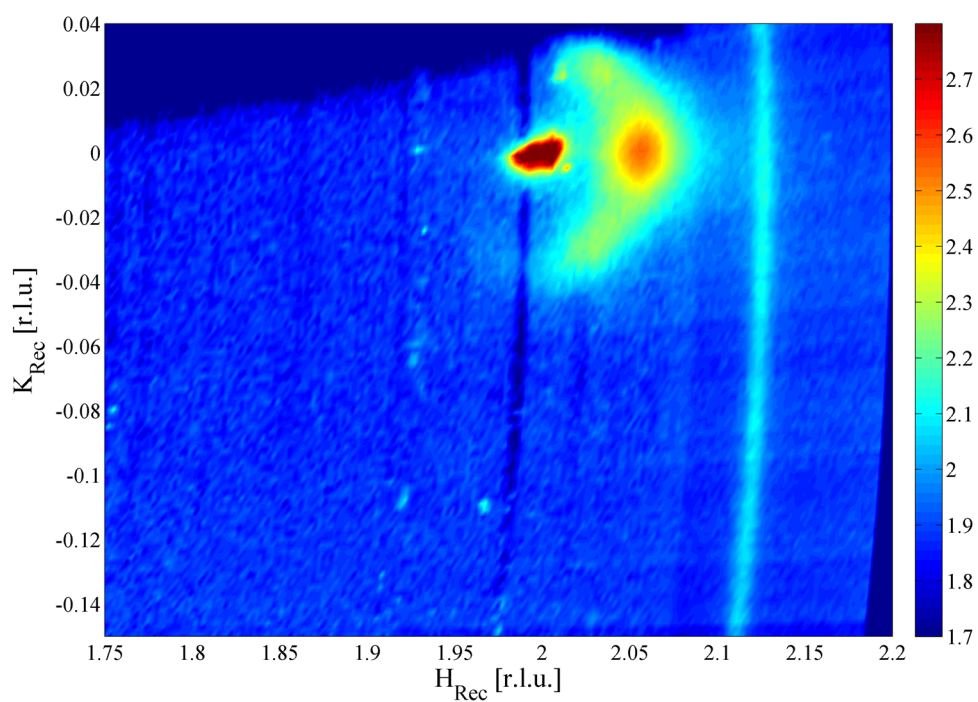


Abb. 8.4: (10)-Meshscan an 1.11 ML Fe/Ir(111) bei 670 K. (10)-CTR und Reflexe von relaxierten Eisendomänen.

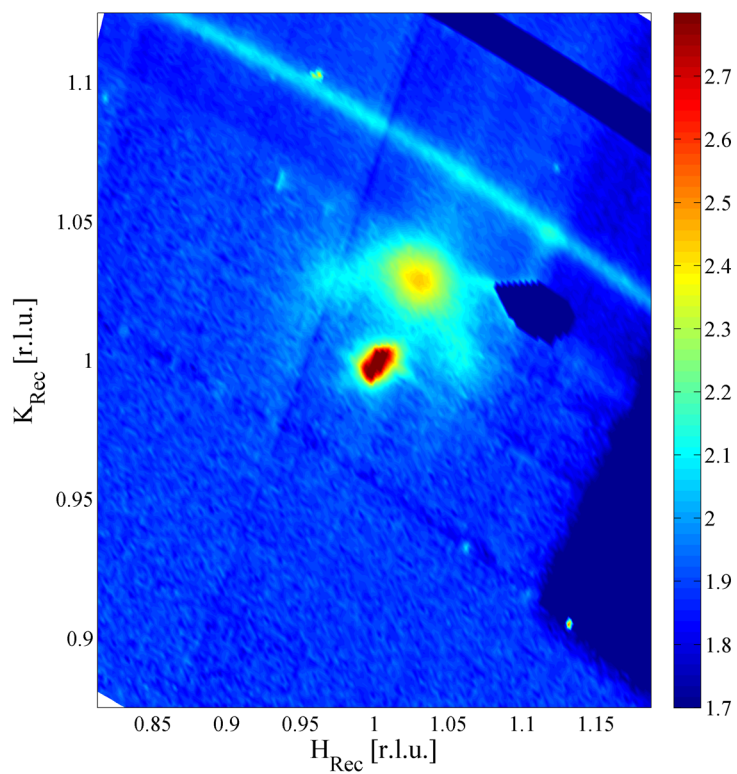


Abb. 8.5: (01)-Meshscan an 1.11 ML Fe/Ir(111) bei 670 K.

Die Abschattung links oben in Abb. 8.4 entsteht durch die Positionierung einer der Stützen des Berylliumfensters im Primärstrahl. Zwischen dem (10)-CTR und einem Pulverring lässt sich der Streubeitrag des Eisens leicht identifizieren. Der in-plane Impulsübertrag am Ort des Maximums der Intensitätsverteilung mit 351 ct/s beträgt $(1.0275\ 0)$ in reziproken Gittereinheiten des Iridiums. Der Anteil der Eisenschicht in kontrahierten Inseln weist demnach eine Gitterkonstante von $2.642\ \text{\AA}$ auf und ist somit nicht vollständig zum Volumenwert von $2.567\ \text{\AA}$ relaxiert. Die zusätzlichen Reflexe entlang $[01]$ und $[\bar{1}\bar{1}]$ deuten auf eine Modulation im relaxierten Anteil der Eisenlage hin. Der Untergrund beträgt 71.4 ct/s. Die Eisenreflexe um den (01)-CTR sind in Abb. 8.5 dargestellt. Die maximale Intensität des stärksten Eisenreflexes beträgt 275.7 ct/s gegenüber 5780 ct/s am (01)-CTR und 73.1 ct/s Untergrund. Rechts neben dem primären Eisenreflex ist die weiter oben diskutierte Stelle zu erkennen, die in der Darstellung unterdrückt wird um Fehlinterpretationen zu vermeiden. Der intensive Pulverring bei $|q_{\parallel}| = 1.12$ ist ebenfalls entfernt worden.

8.2.3 Ag/Ir(111)

Eine Monolage Silber wurde bei 670 K auf der Ir(111)-Oberfläche aufgebracht. Bereits während des Aufdampfens entwickelte sich eine zweidimensionale Überstruktur ähnlich der von Silber auf der Ru(0001)-Oberfläche [58]. Eine ähnlich abrupte Verschiebung des Wellenvektors der Überstruktur zu einem kommensurablen Wert konnte in kontinuierlichen Scans der $[11]$ -Richtung am (10)-CTR bei der Kalibrierung der Silberquelle beobachten werden.

Die in-plane Meshscans in Abb. 8.6, Abb. 8.7 und Abb. 8.8 zeigen eine um 30° gedrehte, zweidimensionale Überstruktur mit einem Impulsübertrag $\Delta q_{\parallel} = 0.0444$ reziproken Gittereinheiten. Dies entspricht einer $(13\sqrt{3} \times 13\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur. In der Tat ist die Fehlanpassung von 21 Silberatomen entlang der $[21]_{\text{Realraum}}$ -Richtung des Iridiums an $13\sqrt{3}$ Iridium-Gitterkonstanten bei 670 K äußerst gering. Die Silberschicht muss für die Koinzidenz gegenüber der entsprechenden Ausdehnung im Silbereinkristall um lediglich 2 % komprimiert werden. In Abb. 8.6 b) ist eine Skizze der unrelaxierten Einheitszelle im Realraum dargestellt. Man kann leicht erkennen, dass bereits eine schwache Modulation in den Silberketten zu einer höheren Anzahl an energetisch günstigen dreifach und zweifach koordinierten Adsorptionsplätzen führen kann.

Das Beugungsbild um den (01)-CTR weist die gleichen Reflexe auf, wie das um den (10)-CTR. Die Peakintensitäten der beiden intensivsten Silberreflexe betragen 2364.9 und 2279.3 ct/s bei Peakintensitäten der (10)- und (01)-CTRs von 31695 und 20090 ct/s. Die über die zweidimensionale Brillouinzone integrierte Intensität der Silberphase ergibt sich unter Berücksichtigung des Untergrundes von 68.9 zu $1.1 \cdot 10^5$ ct/s. Die Halbwertsbreite (aus Abb. 8.9) des intensivsten Peaks am (10)-CTR beträgt 0.0073 reziproke Gittereinheiten entlang $[10]$ und ist damit lediglich geringfügig größer als die des (10)-CTRs mit 0.0064 reziproken Gittereinheiten. Dies verdeutlicht die große Korrelationslänge der Silberüberstruktur.

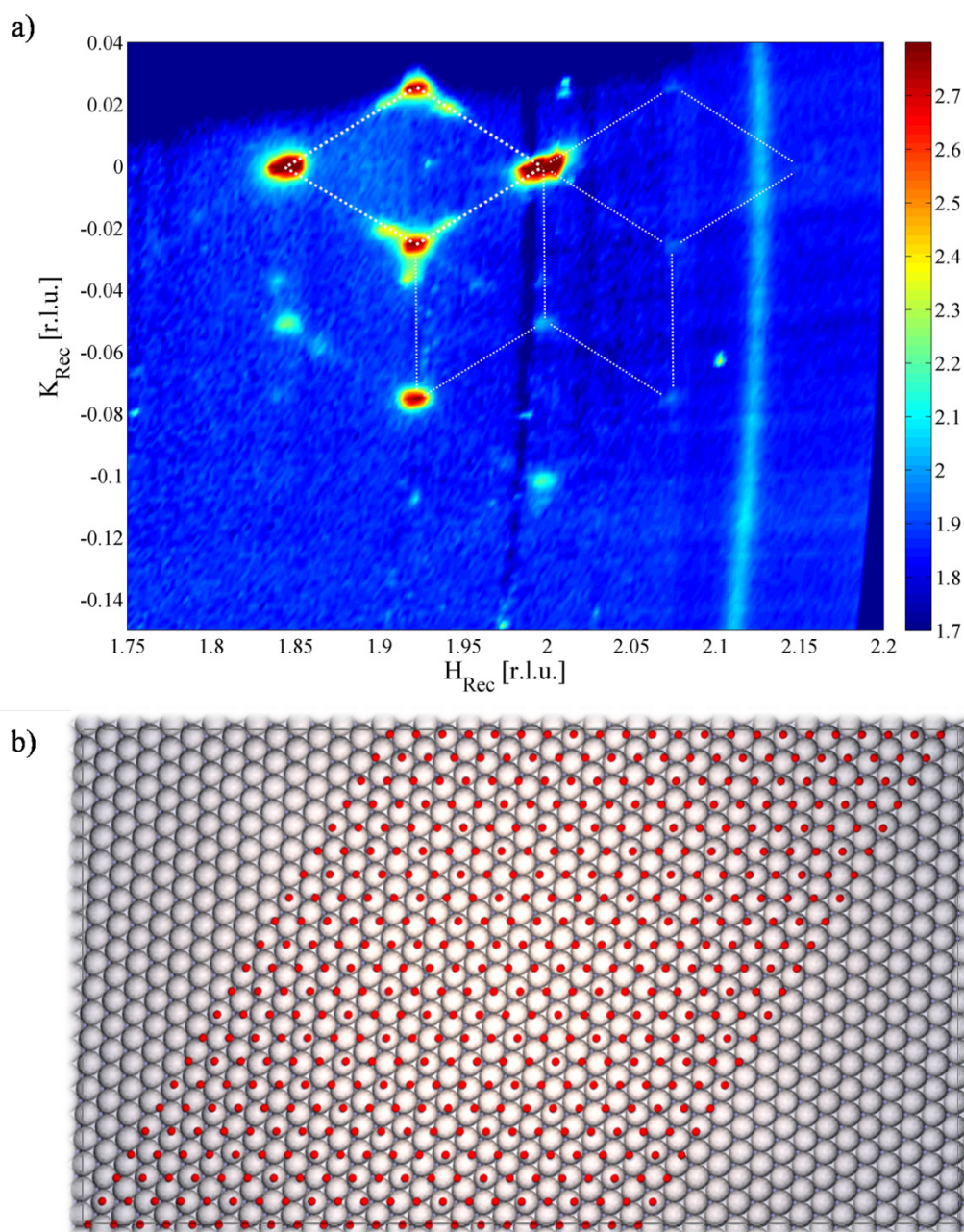


Abb. 8.6: a) (10)-Meshscan von 1 ML Ag/Ir(111) bei 670 K. Die Einheitszelle der zweidimensionalen Silberüberstruktur ist mit dick punktierten Linien eingezeichnet. Die Überstruktur zeigt 6-fach Rotationssymmetrie (dünne punktierte Linien). Die primären Reflexe weisen zusätzliche, dreizählige Nebenmaxima entlang der Hauptrichtungen der Überstruktureinheitszelle auf. b) Draufsicht auf die nicht modulierte $(13\sqrt{3} \times 13\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktureinheitszelle im Realraum. Silber (rote Kugeln) ist verkleinert dargestellt, um die Silberadsorptionsplätze auf der Iridiumoberfläche (graue Kugeln) zu verdeutlichen. Durch geringe Relaxation von diesen Positionen kann der Großteil der Silberatome in energetische günstige dreifach-koordinierte Adsorptionsplätze gelangen.

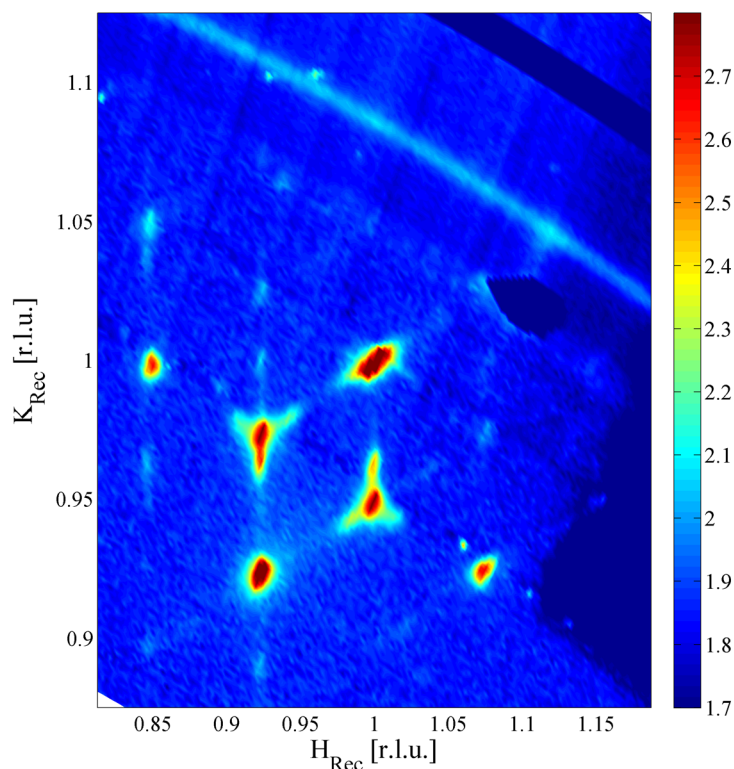


Abb. 8.7: (01)-Meshscan einer Monolage Ag/Ir(111) bei 670 K.

Das Beugungsbild im (11)-Meshscan in Abb. 8.8 a) unterscheidet sich deutlich von den beiden vorigen. Zunächst fallen die hohe Intensität des CTRs aufgrund der Nähe zum (110)-Braggpeak des Iridiums und die Vielzahl an deutlich zu erkennenden Überstruktureflexen auf. Die primären Reflexe in der $[\bar{1}2]$ -Richtung (parallel zur K_{Rec} -Achse), sowie in der $[2\bar{1}]$ -Richtung (um -30° gegen die H_{Rec} -Achse gedreht) sind deutlich zu beobachten. Ihre dreizähligen Satelliten sind ebenfalls zu erkennen. Es ist zu beobachten, dass sich der primäre Reflex entlang der $[11]$ -Richtung nur sehr schwach abzeichnet, während höhere Ordnungen bis mindestens zur vierten Ordnung entlang dieser Richtung deutlich abgebildet werden. Eine schwache Stufe im radialen Intensitätsverlauf ist am Reflex der dritten Ordnung in der $[11]$ -Richtung zu erkennen. Entlang dieser Kante wurden zwei der Messungen des Meshscans aneinandergesetzt.

Für eine vollständige Strukturanalyse der Überstruktur ist der hier aufgenommene Datensatz nicht ausreichend. Man beachte, dass zumindest die Verrückungen in x, y und z der – aller Wahrscheinlichkeit nach – 441 Silberatome innerhalb der zweidimensionalen Einheitszelle berücksichtigt werden müssten. Die sich daraus ergebende Anzahl von Parametern ließe sich zwar unter Verwendung der Symmetrieelemente auf die Parameterzahl der kleinsten asymmetrischen Einheit der Einheitszelle reduzieren, es bliebe jedoch weiterhin fraglich, ob nicht die Antwort der obersten Substratlage auf die Modulation der Silberschicht ebenfalls berücksichtigt werden müsste. In diesem Fall würden zusätzliche Parameter in das Modell einfließen. Obwohl diese sowohl anspruchsvolle als auch sehr reizvolle Strukturanalyse im Rahmen dieser

Arbeit nicht vertieft werden soll, kann der hier gesammelte Datensatz doch einerseits zu ersten Erkenntnissen für zukünftige Arbeiten auf diesem Gebiet beitragen, andererseits dem Leser ein Gefühl für die in ultradünnen Filmen auf der Ir(111)-Oberfläche erreichbare Ordnung vermitteln.

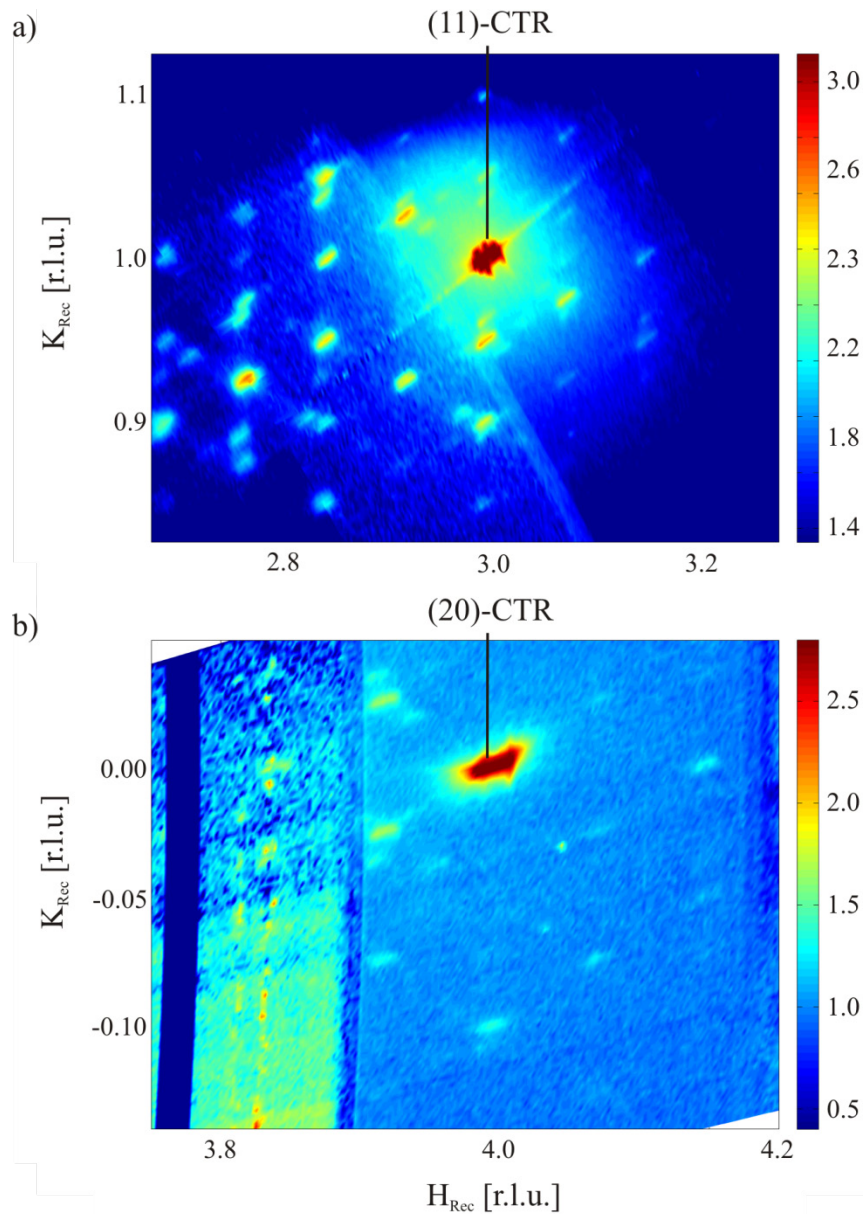


Abb. 8.8: a) (11)-Meshscan und b) (20)-Meshscan von 1 ML Ag/Ir(111) bei 670 K. Etliche Reflexe höherer Ordnung der zweidimensionalen Silberüberstruktur sind um den (11)-CTR bei $(31)_{\text{Rec}}$ zu erkennen. Der diffuse Hof um den CTR zeigt die Nähe des (110)-Braggpeaks. b) Am (20)-Meshscan zeichnen sich die Überstrukturreflexe deutlich schwächer ab. Links unten verbleibt ein Rest eines zusätzlichen, nicht von der Probe stammenden Streubeitrags der auf den anderen Meshscans nachhaltiger korrigiert werden konnte.

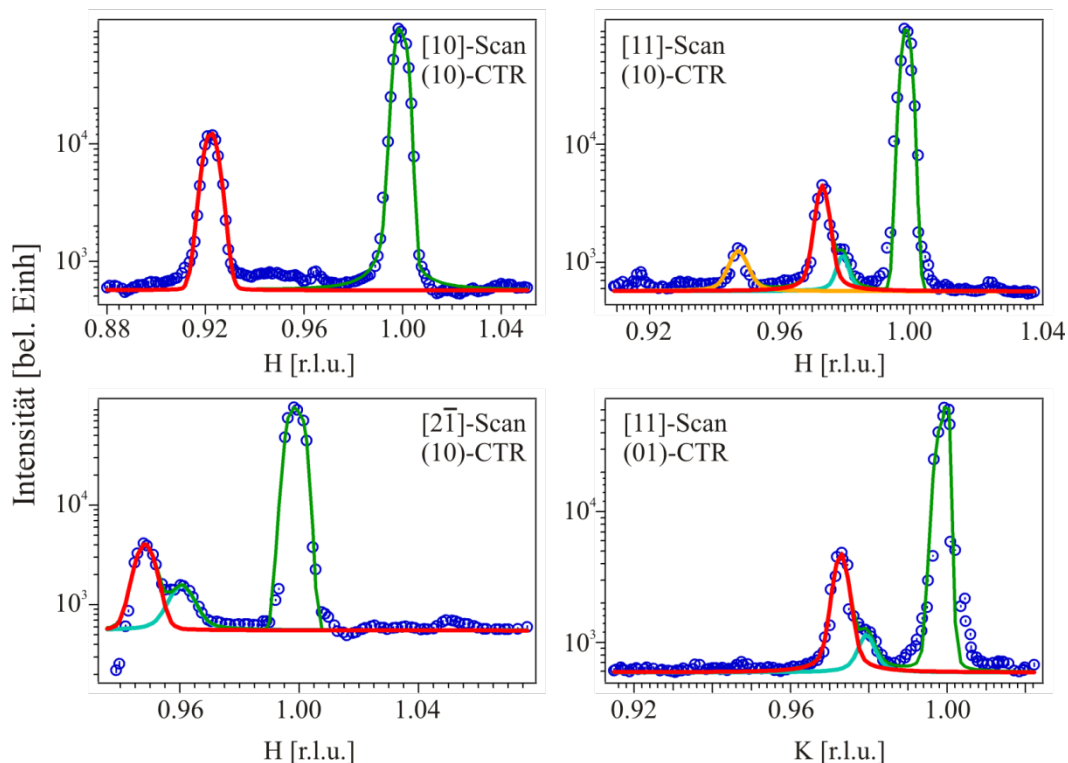


Abb. 8.9: Linienscans durch die Reflexe der Silberüberstruktur. Ort und Richtung sind im jeweiligen Graphen angegeben. Die grünen Kurven geben den gesamten Fit, rote Kurven den Fit der Silberreflexe wieder. Die Schultern an den primären Reflexen der Silberüberstruktur sind türkis dargestellt. Oben rechts sind die Reflexe 2. (orange) und 3. Ordnung zu erkennen. Die Halbwertsbreite der Überstrukturreflexe beträgt $\Delta q = 0.0072$. Unten links ist bei niedrigen H -Werten die Abschätzung direkt neben dem Silberpeak zu erkennen.

Ein wichtiger Aspekt in Bezug auf die in den Mischungsfilmen zu erwartende Silberphase ist, dass die Überstruktur sich nur bei Präparationstemperaturen über Raumtemperatur – im hier untersuchten Fall 670 K – bildet. Die Präparation der Silbermonolage bei Raumtemperatur führt, im Gegensatz zur um 30° gedrehten Überstruktur, zu einer entlang der kristallografischen Hauptrichtungen des Substrats orientierten Silberschicht, deren atomare Abstände nahe am Volumenwert des Silbers liegen. Der Temperaturschwellwert, ab dem die Überstrukturbildung einsetzt, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Ein ähnliches Verhalten lässt sich bei der Bildung mancher Oxidstrukturen beobachten. So liefern *first-principles* Berechnungen für das Oberflächenoxid der Ir(111)-Oberfläche eine um 30° gedrehte Überstruktur [100]. Diese wird experimentell jedoch nur nach Oxidation bei höheren Proben temperaturen beobachtet, während die Oxidation bei Raumtemperatur eine entlang den Hauptrichtungen orientierte Koinzidenzüberstruktur bildet [101].

8.2.4 $\text{Fe}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}/\text{Ir}(111)$

Die Probenpräparation und -behandlung sowie die Messungen an den Mischungsfilmern folgten bei den drei untersuchten Mischungsverhältnissen dem gleichen Vorgehen. Zunächst wurde bei dem jeweilig eingestellten Mischungsverhältnis ein Film mit einer totalen Bedeckung von 0.9 Monolagen durch gleichzeitige Deposition der Filmmaterialien hergestellt. Daraufhin wurde ein in-plane Datensatz ohne weitere thermische Behandlung der Probe direkt nach der Präparation aufgenommen. Die Probe wurde nach Abschluss der Messungen bei Raumtemperatur mit einer Rate von etwa 25 K pro Minute auf eine Anlasstemperatur von 670 K gebracht und anschließend ein weiterer in-plane Datensatz, sowie die drei eingangs erwähnten CTRs aufgenommen.

Die (01)- und (10)-Meshscans in Abb. 8.10 und Abb. 8.11 zeigen bei Raumtemperatur den jeweiligen CTR und den bereits weiter oben erläuterten Pulverring. Ein zusätzlicher Reflex einer abgeschiedenen, relaxierten Silber- oder Eisenphase ist nicht zu erkennen. Der Untergrund ist, wenn man von der messtechnisch bedingten Stufe zwischen CTR und Pulverring absieht, nicht strukturiert. Lediglich ein diffuser Hof ist um jeden CTR zu beobachten. Die integrierte Intensität eines CTRs wird über zweidimensionale Integration im Meshscans gewonnen. Am (01)-CTR beträgt sie $1.17 \cdot 10^5$ ct/s über einem Untergrund von 117.7 ct/s. Am (10)-CTR finden sich $5.2 \cdot 10^4$ ct/s über 105.7 ct/s.

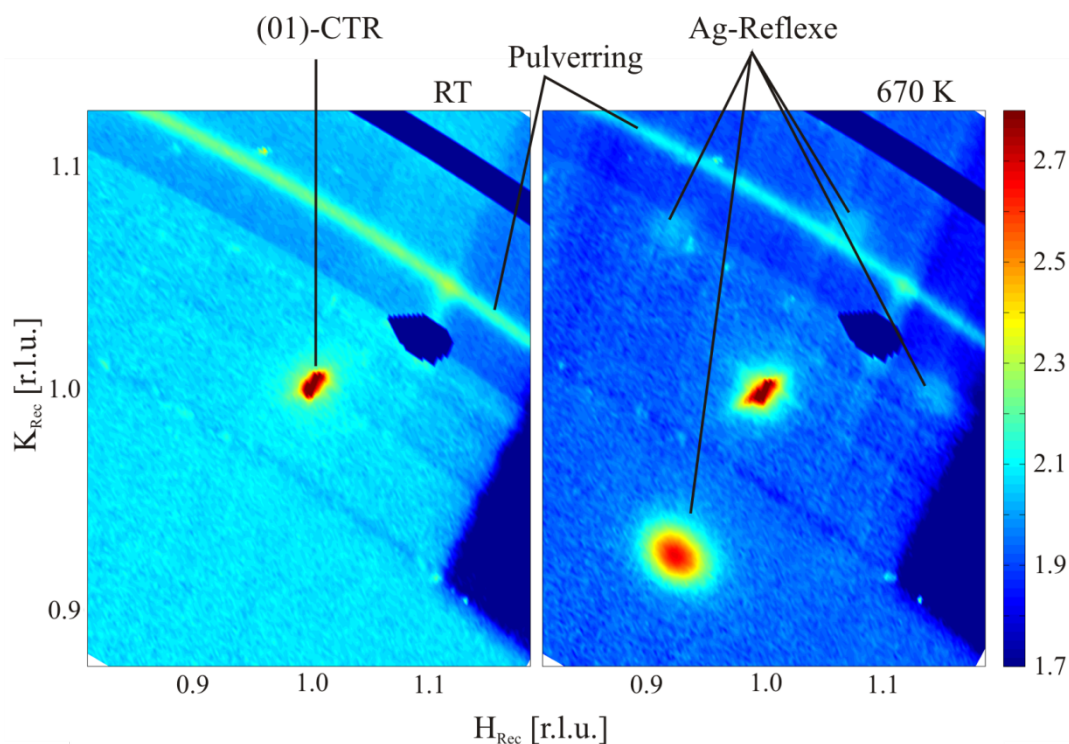


Abb. 8.10: (01)-Meshscan an $\text{Fe}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}/\text{Ir}(111)$ bei Raumtemperatur (links) und bei 670 K (rechts). Bei Raumtemperatur sind neben dem CTR keine Reflexe zu erkennen. Bei 670 K können um den CTR herum die Reflexe einer Silberphase beobachtet werden. Der Untergrund ist gegenüber der Messung bei Raumtemperatur gesunken.

Bei einer Anlasstemperatur von 670 K hat sich das Streubild deutlich verändert. Der primäre Reflex einer abgeschiedenen Silberphase ist in Abb. 8.10 entlang der $[01]$ -Richtung zu erkennen. Weitere äquivalente Reflexe erscheinen auf den anderen Hauptrichtungen. Es ist zu beobachten, dass die integrierte Intensität des primären Silberreflexes auf dem (01)-Meshscan mit $7.2 \cdot 10^4$ ct/s größer ist als die auf dem (10)-Meshscan mit $3.2 \cdot 10^4$ ct/s. Die beiden starken Silberreflexe auf dem (11)-Meshscan in Abb. 8.12 sind gleich intensiv und ergeben $6.1 \cdot 10^4$ ct/s. Ein Reflex zweiter Ordnung zeichnet sich schwach bei $(2.775 \ 0.925)_{\text{Rec}}$ ab.

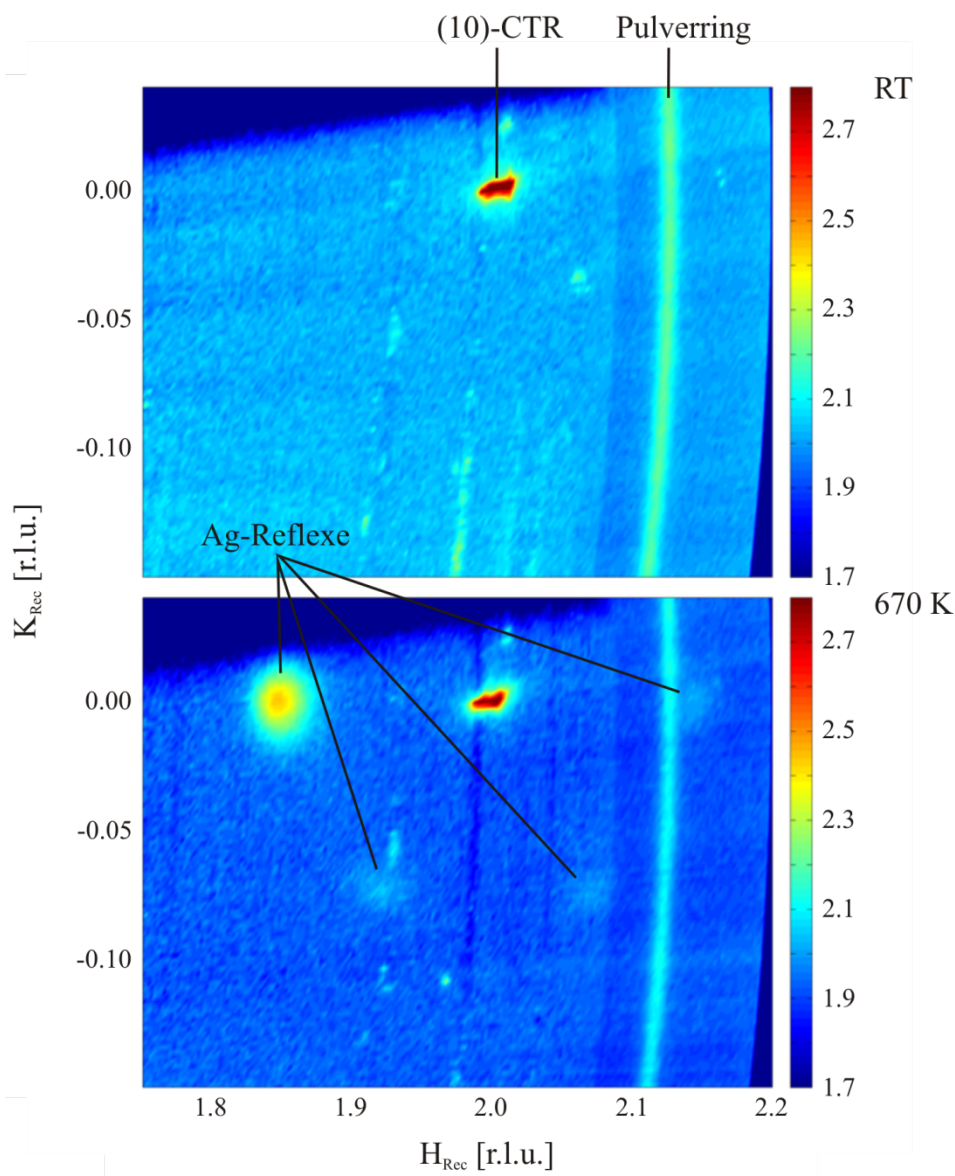


Abb. 8.11: (10)-Meshscan an $\text{Fe}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}/\text{Ir}(111)$ bei Raumtemperatur (oben) und bei 670 K (unten).

Sowohl der (01)-CTR als auch der Untergrund haben mit $6.8 \cdot 10^4$ über 84.4 ct/s an Intensität verloren. Am (10)-CTR lassen sich mit $5.0 \cdot 10^4$ über 83.3 ct/s ebenfalls niedrigere Intensitäten beobachten. Es ist jedoch zu beachten, dass auch die Intensität des Pulverrings abgenommen hat. Diese Beobachtung könnte über eine geringfügige

Änderung des Einfallswinkels erklärt werden. Aufgrund der Art der Probenhalterung (vergleiche Abschnitt 5.2.2) sind während der thermischen Behandlung kleinste Verkippen der Probennormalen gegen die Rotationsachse des Diffraktometers möglich, wenn auch selten. Daraus ergibt sich ein von der Probenrotation abhängiger Einfallswinkel. Bereits sehr geringe Änderungen des Einfallswinkels haben bei Messungen unter streifendem Einfall nahe am kritischen Winkel einen starken Einfluss auf die gemessene Intensität, wie in Abb. 4.6 auf Seite 52 gezeigt.

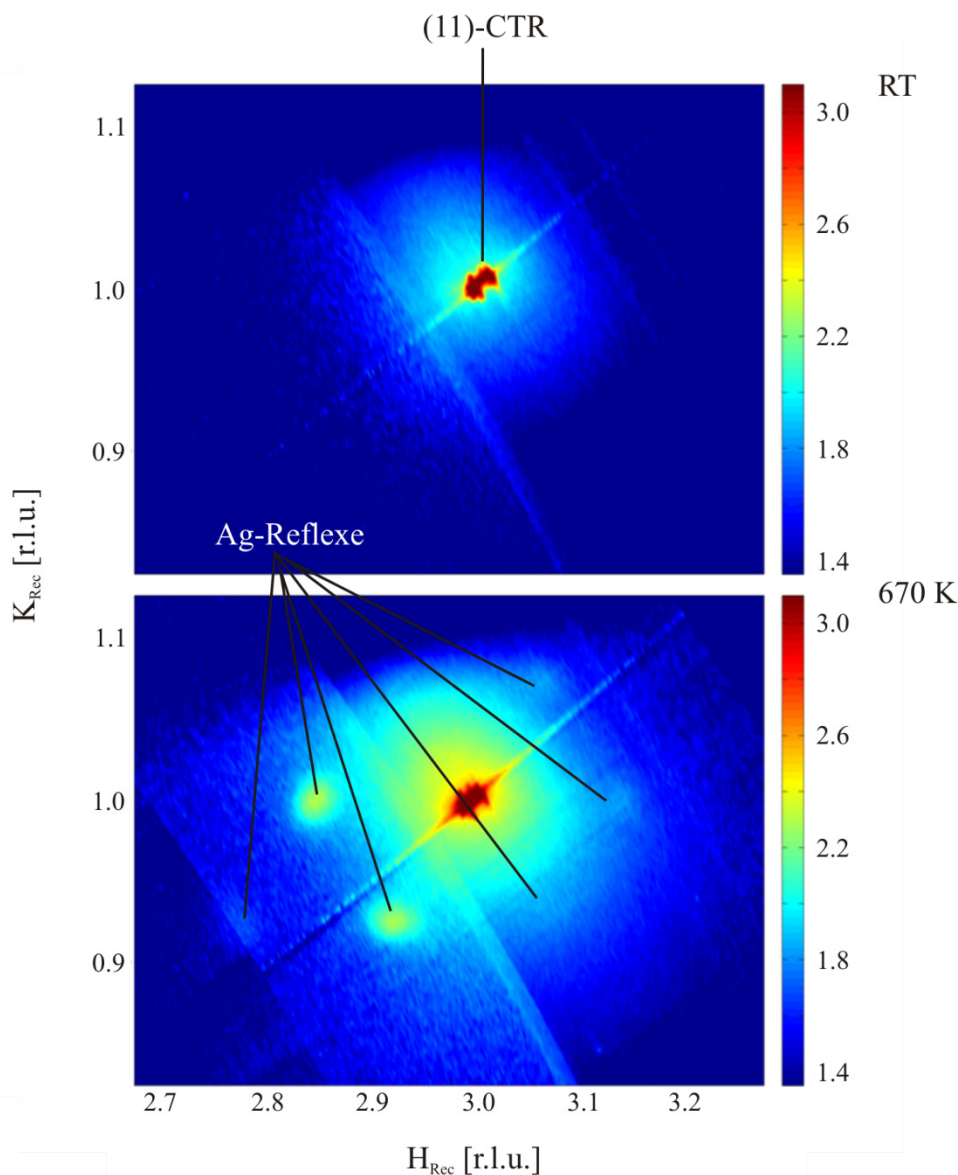


Abb. 8.12: (11)-Meshscan an $Fe_{0.7}Ag_{0.3}/Ir(111)$ bei Raumtemperatur (oben) und bei 670 K (unten).

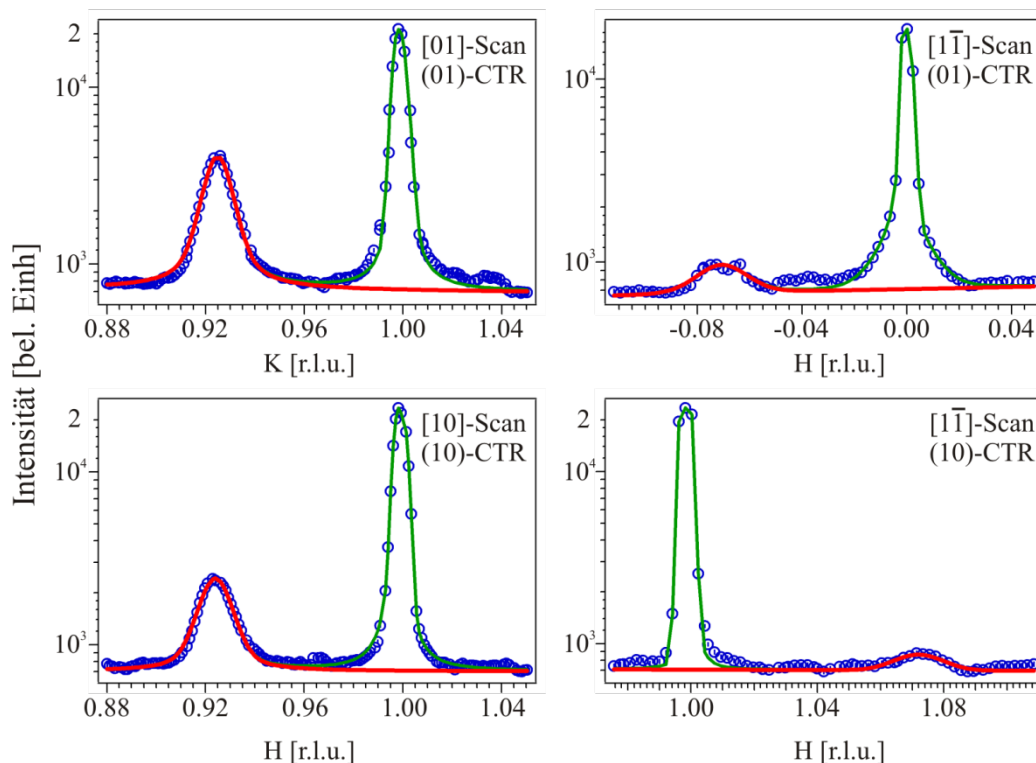


Abb. 8.13: Linienscans entlang der angegebenen Richtungen durch den jeweiligen Silberreflex und CTR aus den Meshscans bei 670 K. Die rote Kurve gibt den Fit für die Silberreflexe, die grüne Kurve den gesamten Fit wieder.

Die in Abb. 8.13 dargestellten Linienscans entlang der Hauptrichtungen sind aus obigen Meshscans extrahiert. Die an die Silberreflexe angepassten pseudo-Voigt-Profile sind rot dargestellt. Die primären Silberreflexe haben einen Impulsübertrag von 0.925 reziproken Gittereinheiten. Ihre Halbwertsbreiten entlang $[01]$ und $[10]$ betragen 0.013 und 0.0146 reziproke Gittereinheiten, respektive. Die Korrelationslänge der Silberphase ist somit zirka halb so groß wie die der weiter oben beschriebenen Silberüberstruktur.

8.2.5 $\text{Fe}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}/\text{Ir}(111)$

Ähnlich der im letzten Abschnitt vorgestellten eisenreichen Mischung, ist auch in den Meshscans der $\text{Fe}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}$ -Mischung bei Raumtemperatur kein Reflex einer abgechiedenen Phase zu beobachten. Die integrierte Intensität des (01)-CTRs aus Abb. 8.14 ergibt $6.7 \cdot 10^4$ ct/s. Der Untergrund ist im (01)-Meshscans bei Raumtemperatur mit 134.6 ct/s erneut höher als bei 670 K mit 95.7 ct/s. Die Intensität des (01)-CTRs ist bei 670 K auf $3.9 \cdot 10^4$ ct/s gesunken. Der (10)-CTR in Abb. 8.15 zeigt bei Raumtemperatur eine Intensität von $5.8 \cdot 10^4$ ct/s über 127.5 ct/s Untergrund. Bei 670 K sind dies noch $3.0 \cdot 10^4$ ct/s über 87.6 ct/s Untergrund.

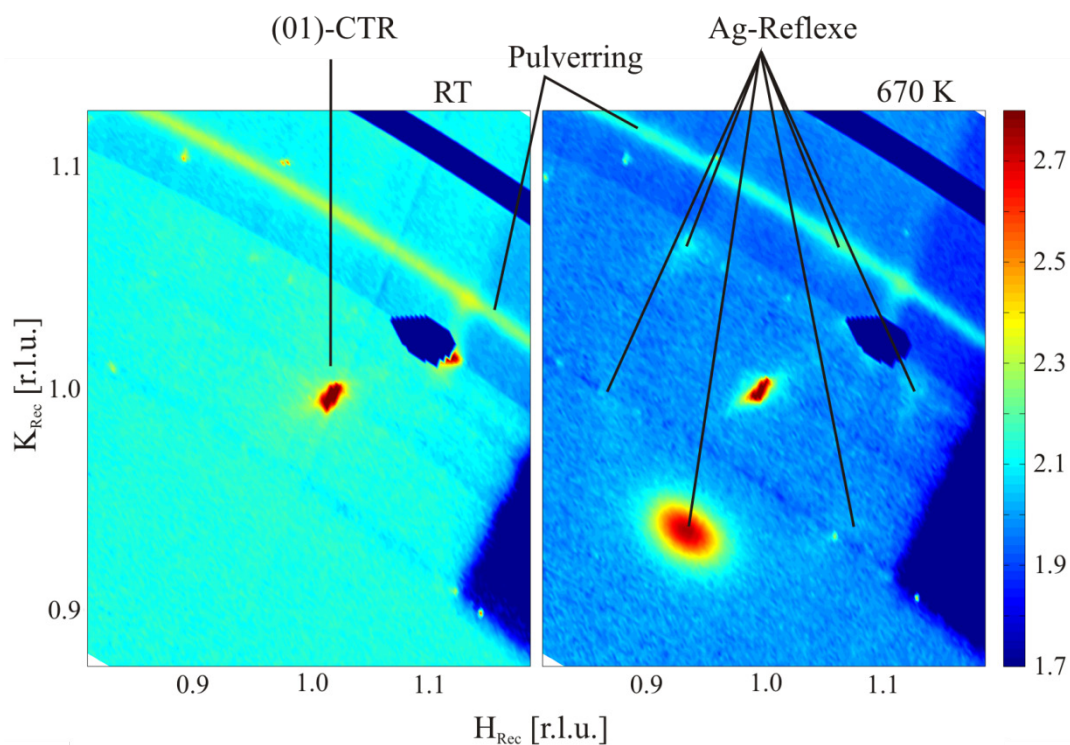


Abb. 8.14: (01)-Meshscan an $\text{Fe}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}/\text{Ir}(111)$ bei Raumtemperatur (links) und bei 670 K (rechts). Bei Raumtemperatur sind keine Reflexe außer dem CTR zu beobachten. Bei 670 K sind um den CTR herum die Reflexe einer Silberphase zu erkennen. Der Untergrund ist gegenüber der Messung bei Raumtemperatur gesunken.

Mit der thermischen Behandlung der Probe entstehen neben den CTRs zusätzliche Reflexe auf den kristallografischen Haupttrichtungen des Substrats. Die Reflexe können erneut aufgrund des beobachteten Impulsübertrags einer Silberphase zugeordnet werden. Die integrierten Intensitäten der primären Silberreflexe auf $[01]$ und $[10]$ sind größer als die entsprechenden Reflexe der $\text{Fe}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}$ -Mischung und betragen $9.7 \cdot 10^4$ ct/s und $5.0 \cdot 10^4$ ct/s. Sowohl die maximale, als auch die integrierte Intensität des primären Reflexes im (01)-Meshscan sind dabei größer als die jeweiligen Intensitäten im (10)-Meshscan, wie sich aus dem Vergleich von Abb. 8.14 und Abb. 8.15 erkennen lässt.

Abb. 8.16 zeigt den (11)-Meshscan bei Raumtemperatur und 670 K. Bei Raumtemperatur ist lediglich ein intensiver, diffuser Hof um den (11)-CTR zu beobachten, der die Nähe des (110)-Braggpeaks widerspiegelt. Bei 670 K hat die Peakintensität des CTRs abgenommen, während der diffuse Hof an Intensität gewonnen hat. Zusätzlich sind nun die Reflexe der Silberphase um den (11)-CTR zu beobachten. Bei $(2.805 \ 0.935)_{\text{rec}}$ zeichnet sich ein schwacher Silberreflex zweiter Ordnung ab. Die integrierte Intensität der Silberreflexe am (11)-CTR beträgt $8.7 \cdot 10^4$ ct/s.

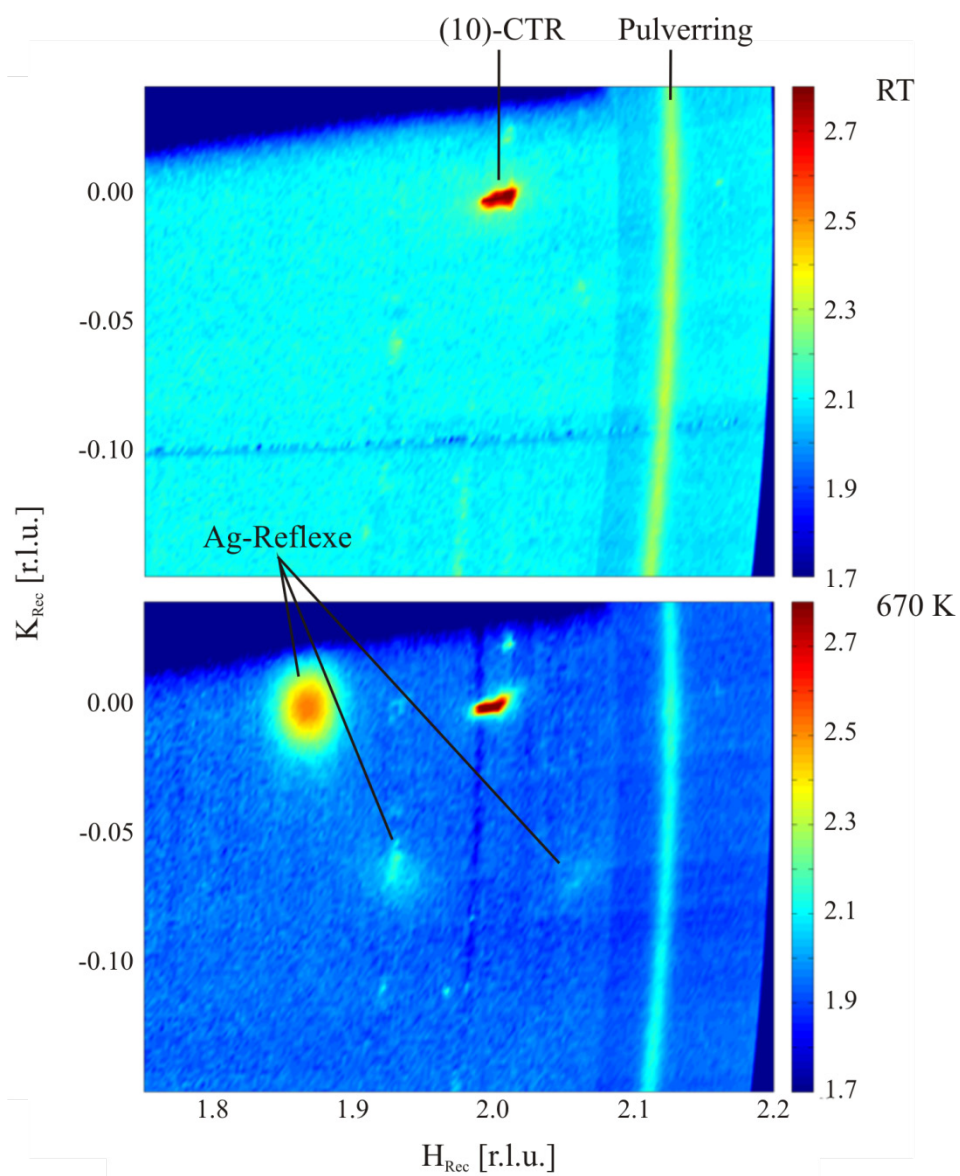


Abb. 8.15: (10)-Meshscan an $\text{Fe}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}/\text{Ir}(111)$ bei Raumtemperatur (oben) und bei 670 K (unten).

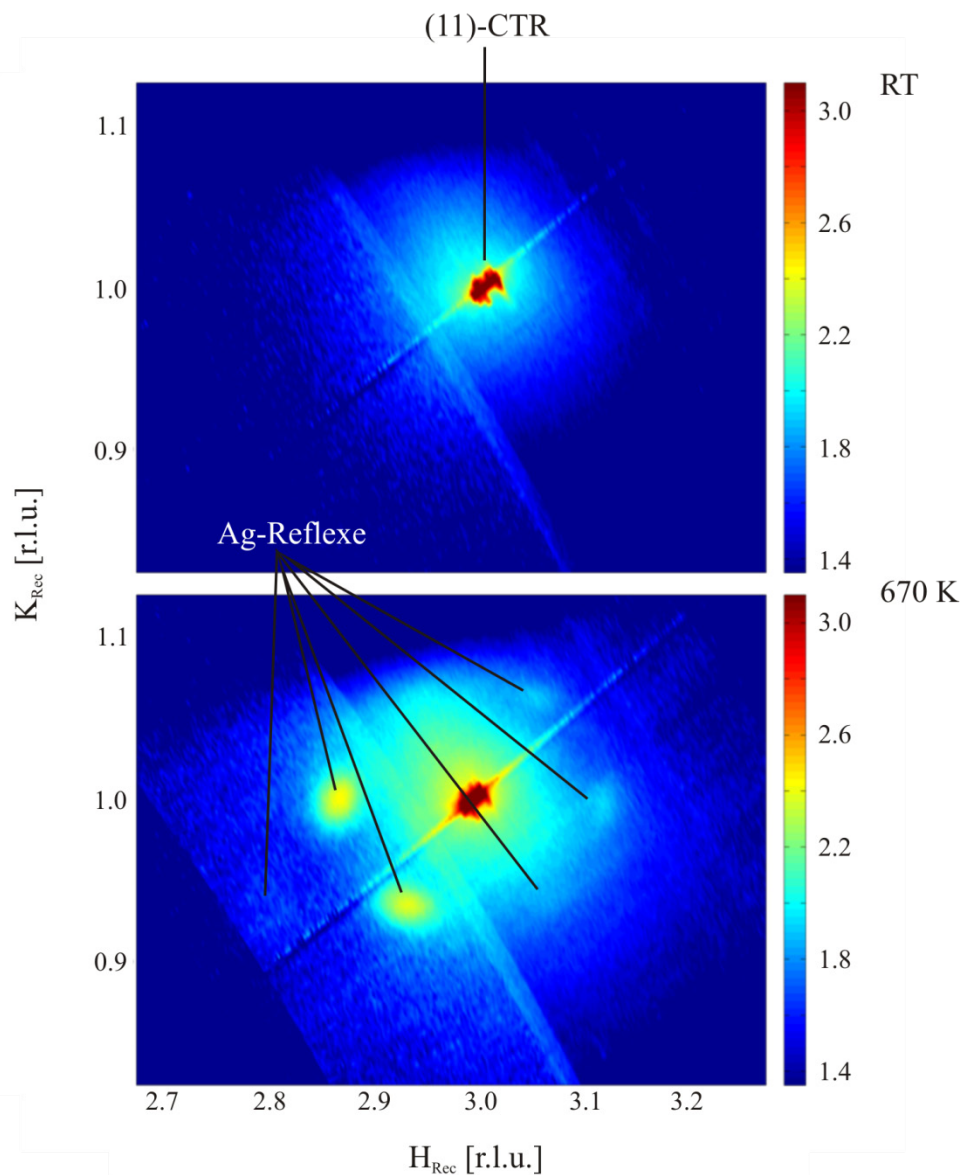


Abb. 8.16: (11)-Meshscan an $Fe_{0.5}Ag_{0.5}/Ir(111)$ bei Raumtemperatur (oben) und bei 670 K (unten).

Die radiale Halbwertsbreite der primären Silberreflexe lässt sich aus den in Abb. 8.17 gezeigten Linienscans gewinnen. Die Linienscans sind aus den oben gezeigten Meshscans extrahiert. Aus der Anpassung von pseudo-Voigt-Profilen an die Silberreflexe ergeben sich die Halbwertsbreiten entlang $[01]$ und $[10]$ zu 0.0127 und 0.0159 reziproken Gittereinheiten. Die Korrelationslänge der abgeschiedenen Silberdomänen ist somit vergleichbar zur Korrelationslänge der aus der eisenreichen Mischung abgeschiedenen Silberphase in Abschn. 8.2.4. Der Impulsübertrag der Silberreflexe beträgt 0.935 reziproke Gittereinheiten.

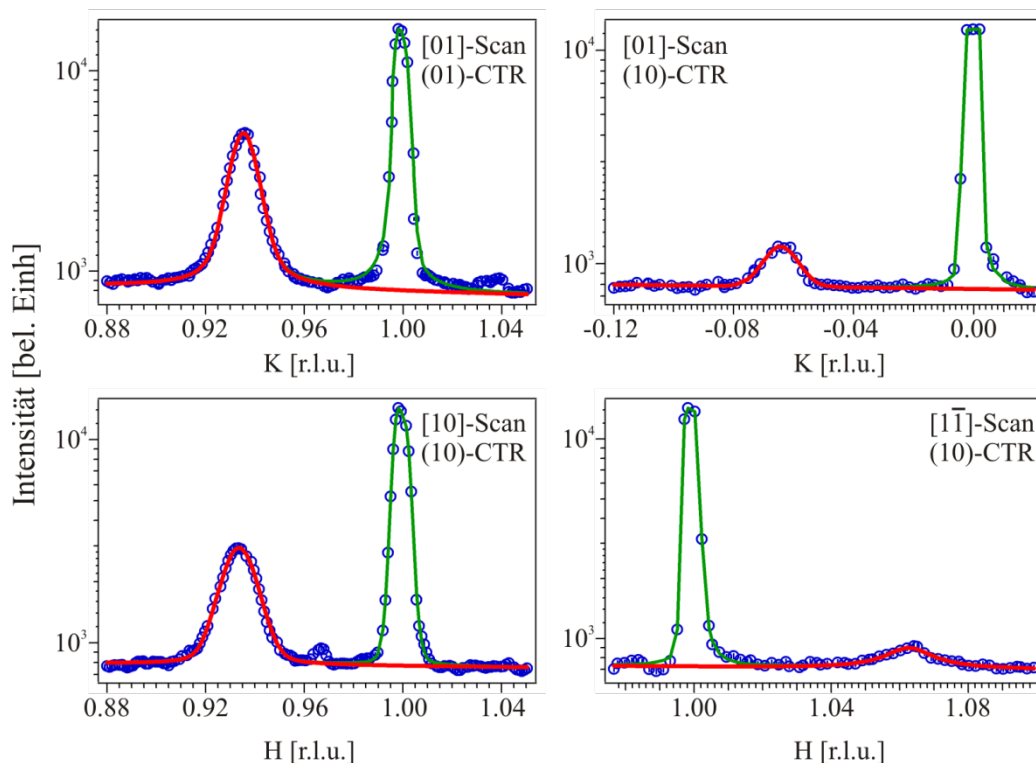


Abb. 8.17: Linienscans entlang der angegebenen Richtungen durch den jeweiligen Silberreflex und CTR aus den Meshscans bei 670 K. Die rote Kurve zeigt den Fit für die Silberreflexe, die grüne Kurve den gesamten Fit.

8.2.6 Fe_{0.3}Ag_{0.7}/Ir(111)

Die bei Raumtemperatur aufgenommenen Meshscans an der silberreichen Mischung zeigen ein gegenüber den entsprechenden Meshscans der anderen Mischungen verändertes Streubild. Neben den jeweiligen CTRs ist ein schwacher, diffuser Streubeitrag entlang der Hauptrichtungen auf den Meshscans in Abb. 8.18, Abb. 8.19 und Abb. 8.20 zu erkennen. Am deutlichsten hebt sich dieser im (01)-Meshscan in Abb. 8.18 um etwa $(0.95 \ 0.95)_{\text{Rec}}$ reziproke Gittereinheiten vom Untergrund ab. Seine integrierte Intensität beträgt $2.1 \cdot 10^4$ ct/s. Der Untergrund ist mit 125.8 ct/s etwas niedriger als die zuvor bei den anderen Mischungsverhältnissen beobachteten. Im (10)-Meshscan in Abb. 8.19 zeichnet sich dieser diffuse Streubeitrag weniger deutlich ab. Seine integrierte Intensität ergibt sich zu $4.2 \cdot 10^3$ ct/s über 121 ct/s im Untergrund.

Mit der thermischen Behandlung gewinnt der zuvor diffuse Streubeitrag an Form und Intensität. Der Impulsübertrag liegt in den Meshscans am (01)- und am (10)-CTR bei 0.931 reziproken Gittereinheiten und kann somit einer reinen Silberphase zugeordnet werden. Weitere äquivalente Reflexe sind auf den Hauptrichtungen zu erkennen. Die integrierte Intensität des primären Silberreflexes hat im Vergleich zur Fe_{0.5}Ag_{0.5}-Mischung abgenommen. Sie liegt mit $7.5 \cdot 10^4$ ct/s am (01)-CTR und $3.2 \cdot 10^4$ ct/s am (10)-CTR etwa bei den Werten der eisenreichen Mischung.

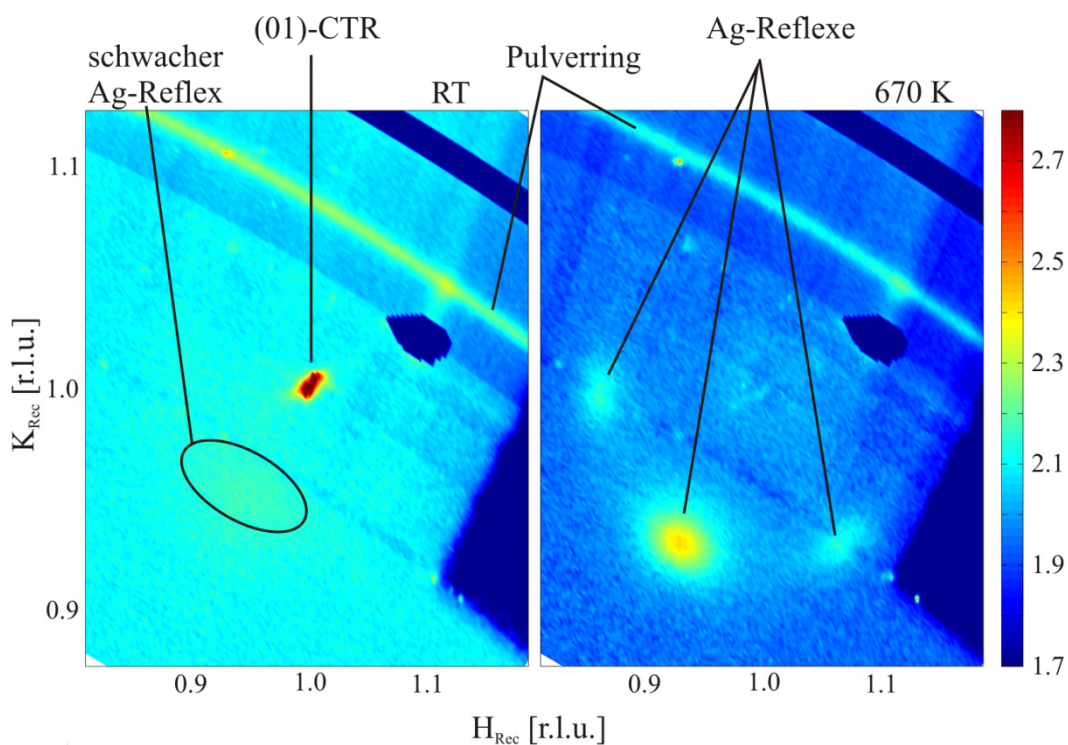


Abb. 8.18: (01)-Meshscan an $Fe_{0.3}Ag_{0.7}/Ir(111)$ bei Raumtemperatur (links) und bei 670 K (rechts). Bei Raumtemperatur ist neben dem (01)-CTR und dem Pulverring ein schwacher Streubeitrag zu beobachten, der einer sich schlecht geordneten Silberphase zugeordnet werden kann. Bei 670 K sind die Reflexe der Silberphase um den (01)-CTR herum deutlich zu erkennen. Der Untergrund ist gegenüber der Messung bei Raumtemperatur gesunken.

Im (11)-Meshscan in Abb. 8.20 sind bei Raumtemperatur drei schwache, diffuse Streubeiträge zu erkennen. Die zugehörigen Impulsüberträge sind $(2.94\ 0.94)_{Rec}$, $(2.88\ 1.0)_{Rec}$ und $(2.82\ 0.94)_{Rec}$. Vom (11)-CTR aus betrachtet ergibt sich damit der Impulsübertrag des dritten Streubeitrags aus der Kombination der ersten beiden Streuvektoren. Er stellt damit einen, wenn auch diffusen, Reflex zweiter Ordnung der ersten beiden Streubeiträge dar.

Die im (11)-Meshscan in Abb. 8.20 bei 670 K beobachteten Silberreflexe sind intensiver und schärfer als bei Raumtemperatur, jedoch diffuser als die Silberreflexe der anderen Mischungsverhältnisse bei 670 K. Die integrierte Intensität ergibt sich zu $7.6 \cdot 10^4$ ct/s. Ein Reflex zweiter Ordnung ist deutlich bei $(2.793\ 0.931)_{Rec}$ zu erkennen. Der diffuse Hof um den (11)-CTR hat gegenüber der Messung an der $Fe_{0.5}Ag_{0.5}$ -Mischung geringfügig an Intensität zugenommen.

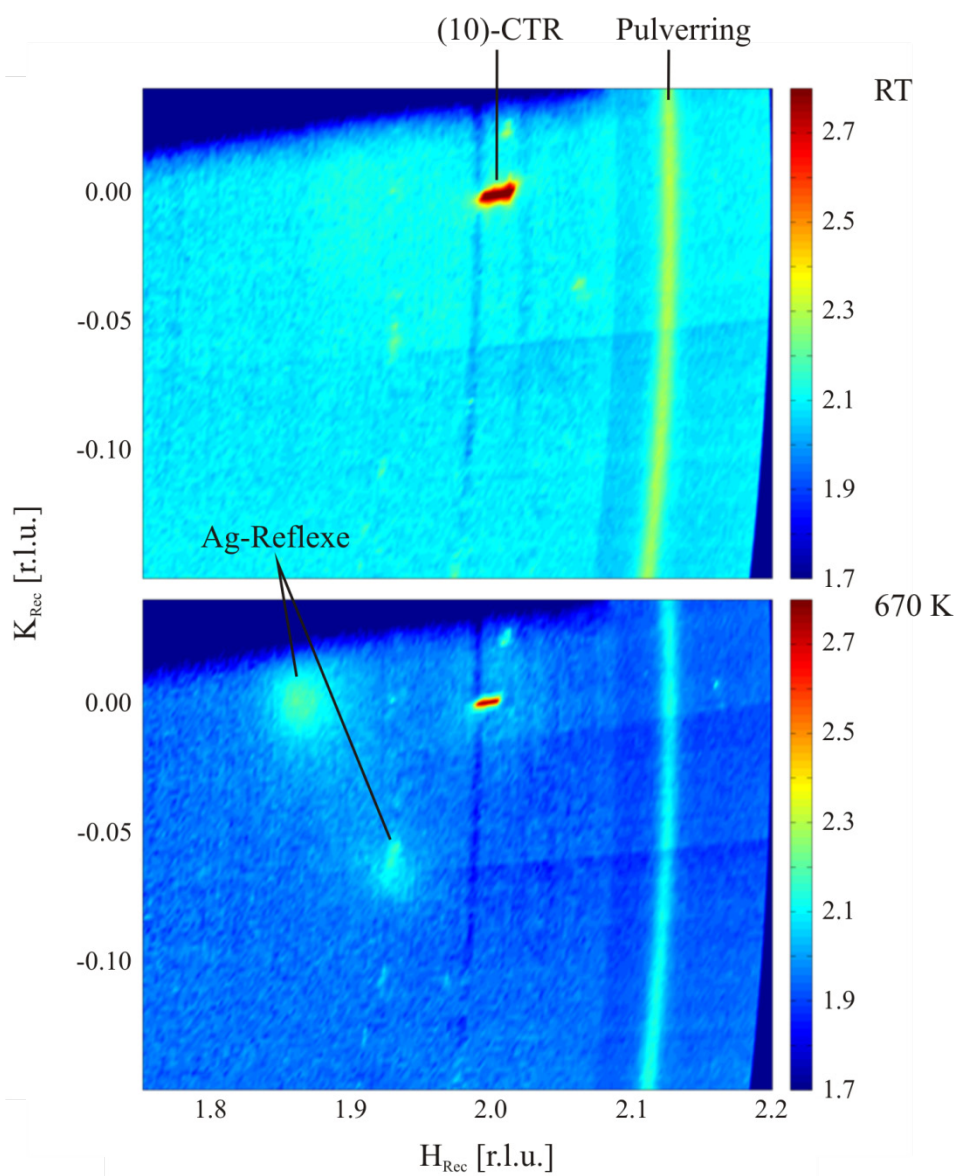


Abb. 8.19: (10)-Meshscan an $\text{Fe}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}/\text{Ir}(111)$ bei Raumtemperatur (oben) und bei 670 K (unten).

Die radiale Halbwertsbreite der primären Silberreflexe wird aus den in Abb. 8.17 gezeigten Linienscans gewonnen. Die Linienscans sind aus den zuvor gezeigten Meshscans entlang $[01]$, $[10]$ und $[1\bar{1}]$ extrahiert. Die Anpassung der pseudo-Voigt-Profile an die Silberreflexe ergibt entlang $[01]$ und $[10]$ eine Halbwertsbreite von 0.017 reziproken Gittereinheiten. Die Halbwertsbreite liegt damit über den Werten der anderen Mischungen und spiegelt eine geringere Korrelationslänge der Silberdomänen wider.

Der (01)-CTR in Abb. 8.18 ist bei 670 K fast vollständig ausgelöscht. Lediglich eine geringe Restintensität ist zu beobachten. Mit $L = 0.15$ reziproken Gittereinheiten ist der Meshscan nahe am Anti-Bragg des (01)-CTRs bei $L = 0.5$ reziproken Gittereinheiten aufgenommen, so dass bei geeigneter Modulation der Intensitätsverteilung entlang des CTRs (vergl. Abschn. 8.3) diese geringe Intensität nicht verwundert. Um

den (01)-CTR herum deutet sich zudem sehr schwach eine ringförmige Intensitätsverteilung an. Die gleiche ringförmige Verteilung ist auch in Abb. 8.19 um den (10)-CTR zu erkennen. Die in Abb. 8.21 dargestellten Linienscans können diese Strukturierung jedoch nicht auflösen. Die Punktdichte in den Meshscans ist messtechnisch beding nicht ausreichend. Betrachtet man jedoch die $L = \text{const}$ Flächen aus den Rocking-Scans, die zur Auswertung des unteren Bereichs der CTRs verwendet werden (vergl. Abschn. 6.3), so ergibt sich eine in der Umgebung des CTRs deutlich höhere Punktdichte. Abb. 8.22 zeigt Meshscans bei $L = 0.1$ und $L = 0.2$ reziproken Gittereinheiten am (10)- und (01)-CTR. Linienscans in unterschiedlichen Richtungen durch die ringförmige Intensitätsverteilung um den jeweiligen CTR wurden aus diesen Meshscans extrahiert. Der gemittelte Intensitätsverlauf ist in Abb. 8.29 dargestellt und wird in Abschnitt 8.4 diskutiert.

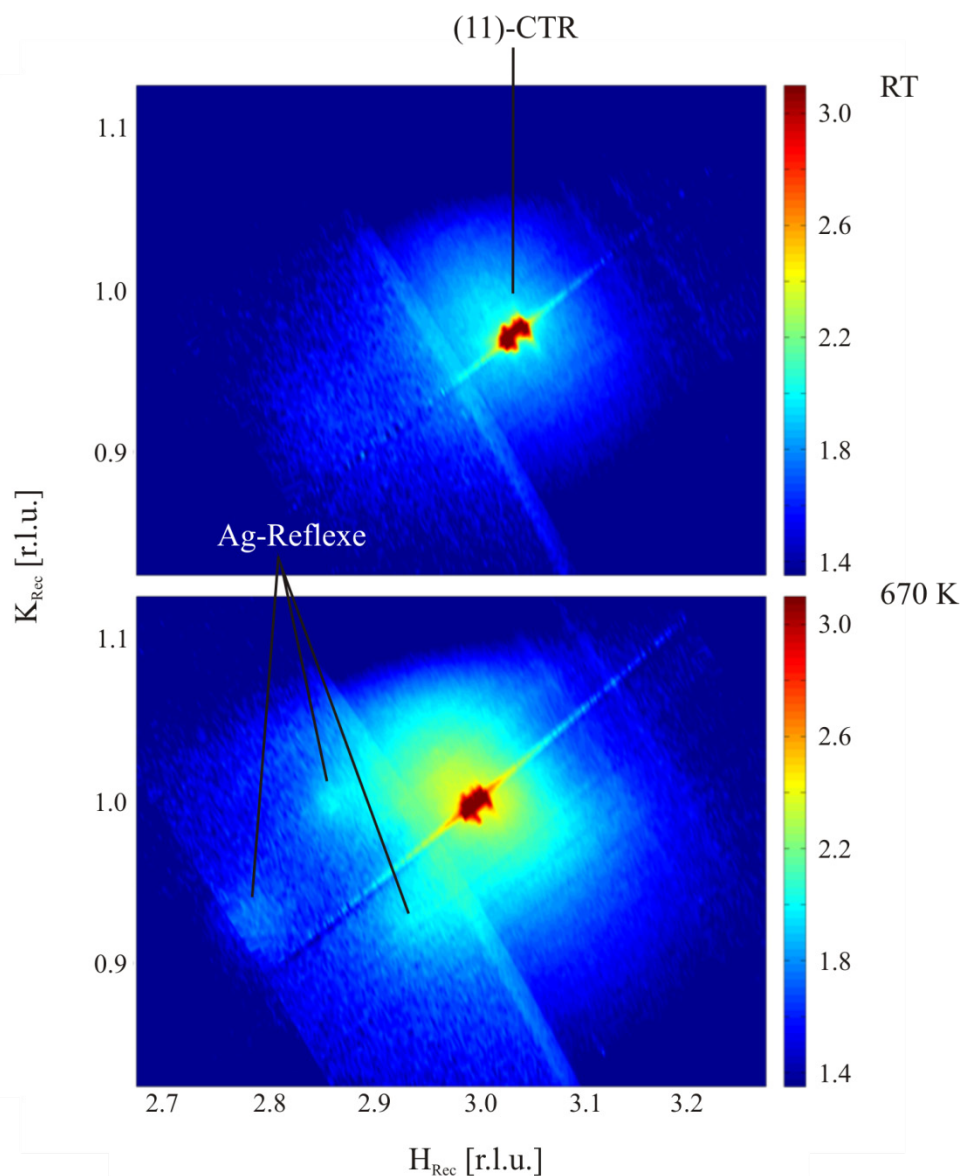


Abb. 8.20: (11)-Meshscan an $\text{Fe}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}/\text{Ir}(111)$ bei Raumtemperatur (oben) und bei 670 K (unten). Bei Raumtemperatur zeichnen sich bereits diffuse Streubeiträge ab, die sich bei 670 K zu den Reflexen der Silberphase herausbilden.

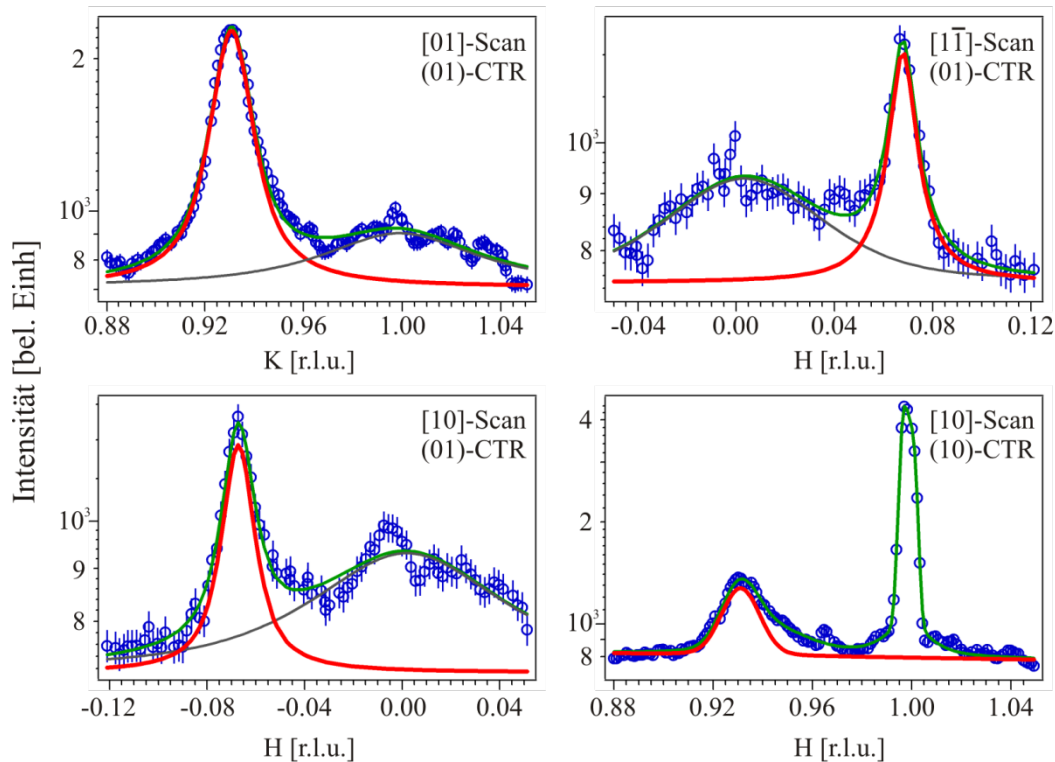


Abb. 8.21: Linienscans entlang der angegebenen Richtungen durch den jeweiligen Silberreflex und CTR aus den Meshscans bei 670 K. Die rote Kurve zeigt den Fit für die Silberreflexe, die grüne Kurve den gesamten Fit.

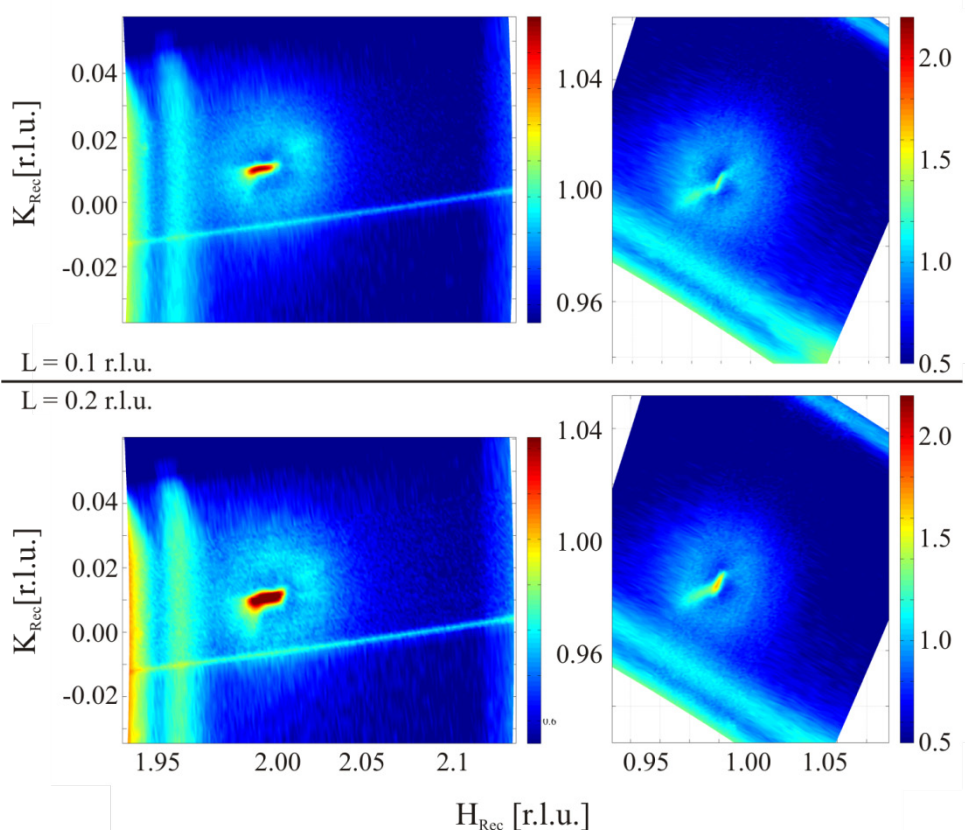


Abb. 8.22: Meshscans um den (10)- und den (01)-CTR. Im Bereich um den CTR ist die Punktdichte höher als bei den großflächigen Meshscans. Die ringförmige Intensitätsverteilung um den CTR ist deutlich zu erkennen. Die intensiven balkenförmigen Streubeiträge stammen nicht von der Probe und werden bei der Auswertung korrigiert. Die Schultern der CTRs reichen bis in die ringförmige Intensitätsverteilung.

8.3 Crystal Truncation Rods

Die Relaxationen der obersten Substratlagen wurden aus der Anpassung der nach Gl. (4.12) berechneten Intensitäten an die aufgenommenen CTRs ermittelt. Die Ursache für das Auftreten eines erhöhten systematischen Fehlers in der Nähe der Braggreflexe wurde in Abschnitt 6.3 diskutiert. Demzufolge wurden die Messpunkte in unmittelbarer Umgebung der Braggpeaks im Fit nicht berücksichtigt, sowie die Wichtung der daran angrenzenden Datenpunkte mit einem zusätzlichen systematischen Fehler angepasst. Der Einfluss von strukturellen Relaxationen der Oberfläche auf den Intensitätsverlauf entlang eines CTRs ist in den Bereichen zwischen den Braggpeaks am stärksten, in direkter Umgebung der Braggpeaks jedoch nur gering, wie in Abb. 4.2 verdeutlicht. Die Empfindlichkeit des Fits auf die Oberflächenparameter kann signifikant erhöht werden, indem die χ^2 -Optimierung des Fits nicht auf die gemessenen Intensitäten, sondern auf deren Logarithmus bezogen wird. Die hier verwendete Definition von χ^2 ist demzufolge

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\log(I_{Exp,i}) - \log(I_{Calc,i})}{\log(w_i)} \right)^2 \quad (8.1)$$

wobei die Summe über n Datenpunkte läuft. Die Wichtung ist über den Logarithmus des Fehlers w_i eines Datenpunktes realisiert. Eine in der Kristallographie häufig verwendete Größe zur Bestimmung der Qualität eines Fits ist die sogenannte Güte oder *goodness of fit* G [102]. Die Güte sei dabei über

$$G = \left[\frac{\sum_{i=1}^n \left[\frac{|I_{Exp,i} - I_{Calc,i}|}{w_i} \right]^2}{n - p} \right]^{1/2} \quad (8.2)$$

mit n Datenpunkten und p Parametern definiert und ist zum Vergleich in den Abbildungen der CTRs mit angegeben. Ein Wert von G nahe bei Eins ist – falls die Wichtung der Standardabweichung der beobachteten Größe entspricht – ein guter Indikator für ein mit den Daten konsistentes Modell. Das verwendete Modell, sowohl für die saubere, als auch für die mit Mischungsfilm bedeckte Oberfläche ist ähnlich dem an der Ru(0001)-Oberfläche verwendeten, und in Abb. 7.13 skizzierten, Modells. Es werden jedoch nur die obersten drei Atomlagen des Substrats, also eine Einheitszelle in der Oberflächenaufstellung, zur Relaxation senkrecht zur Oberfläche freigegeben. Dementsprechend werden die in- und out-of-plane Debye-Waller-Faktoren der obersten drei Substratlagen gesondert vom als isotrop angenommenen Debye-Waller-Faktor des Volumens behandelt.

Saubere Ir(111)-Oberfläche

Die Anpassung des Modells an die Daten der sauberen Ir(111)-Oberfläche erfolgte über eigens dafür – in Anlehnung an die Software *Rod* von E. Vlieg – in Igor geschriebene Routinen. Über die Verwendung eigener Routinen ließen sich die Parameterabhängigkeiten und abhängige Zwangsbedingungen im multidimensionalen Parameterraum eleganter behandeln. Die Anpassung zeigt eine hervorragende Übereinstimmung mit lediglich geringen Abweichungen bei niedrigen L -Werten und an den Braggpeaks. Die Güte ergibt sich nach Gl. (8.2) zu $G = 1.368$. Die veränderte Wichtung der Datenpunkte nahe der Braggreflexe scheint die systematischen Messfehler in diesem Bereich korrekt wiederzugeben. Die Güte G spiegelt mit ihrem Wert nahe 1, wie für die saubere Oberfläche zu erwarten, die Konsistenz des verwendeten Modells mit dem Datensatz wider.

Die Relaxation der obersten drei Atomlagen ist, wie sich aus der fast ideal modulierten Form der CTRs erahnen lässt, gering. Die oberste Lage weist dabei eine Verschiebung um -2.3 ‰ auf. Die Verschiebungen der tieferen Lagen liegen noch unter diesem Wert. Erstaunlicherweise nimmt die Rauigkeit β verschwindend geringe Werte an. Dies entspräche einer ideal glatten Oberfläche. Wird β jedoch bei einem für Metalloberflächen typischen Wert um 0.1 festgehalten, so lässt sich kein physikalisch sinnvolles Fitergebnis aller übrigen Parameter erzielen. Ein interessantes Ergebnis ergibt sich für den isotropen Debye-Waller-Faktor des Volumens. Dieser wird im Folgenden über den quadratischen Mittelwert der Auslenkung aufgrund der Schwingungen angegeben. Unabhängig von der Wahl des Startwerts ergab sich stets ein Wert von $0.316 \pm 0.015 \text{ \AA}$. Dieses Ergebnis stimmt gut mit der in [103] röntgenogra-

fisch ermittelten Debye-Temperatur von 216 K, und damit einer effektive Auslenkung von 0.284 \AA , überein. Jahns *et al.* geben hingegen bei der Messung des (00L)-Stabes der Ir(111)-Oberfläche eine effektive Auslenkung im Volumen von 0.114 \AA an, ziehen jedoch eine weitere Verbesserungen des für den Debye-Waller-Faktor erhaltenen Wertes in Betracht [104]. An der Oberfläche können zudem stark anisotrope Schwingungen auftreten. Die über LEED-Messungen ermittelte Debye-Temperatur der Ir(111)-Oberfläche beträgt 170 K [105]. Auch in [104] wird für die obersten Atomlagen von einem 2-4-fachen Debye-Waller-Faktor des Volumenwertes ausgegangen, was aufgrund der geringeren Koordinationszahl nicht verwundert. Dies ist in Übereinstimmung mit den hier experimentell bestimmten effektiven Auslenkungen senkrecht zur Oberfläche mit zirka 0.6 \AA . Parallel zur Oberfläche nehmen die effektiven Auslenkungen vom Volumenwert ausgehend von Lage zu Lage zur Oberfläche hin ab. Die Parameterwerte der sauberen Oberfläche werden in Tab. 3 den an den Mischungsfilmern ermittelten Werten gegenübergestellt.

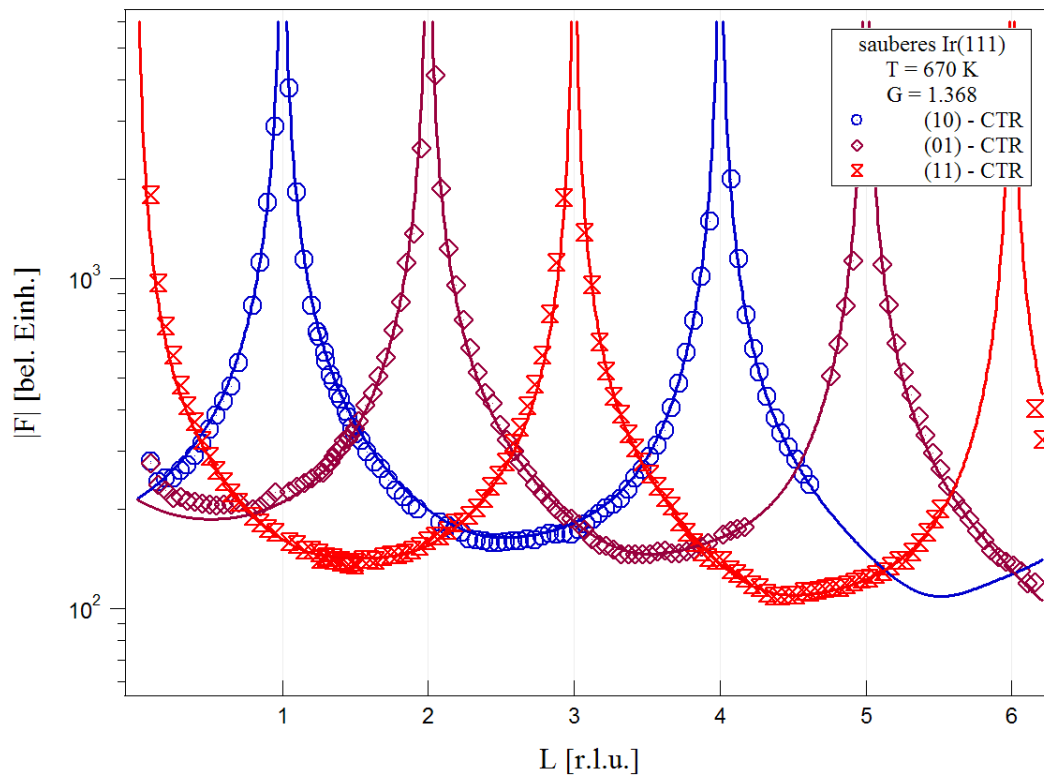


Abb. 8.23: Strukturfaktor der drei an der sauberen Ir(111)-Oberfläche bei 670 K gemessenen CTRs und zugehöriger Fit wie im Text beschrieben. Die Lücken in den Kurven entstehen aufgrund der Abschattung durch die Stütze des Berylliumfensters. Im Bereich zwischen $L=1.2$ und 1.5 erkennt man den Überlapp der Datensätze aus den beiden Messmethoden.

Fe/Ir(111)

Die Integration der Detektorbilder der CTR-Messung gestaltet sich aufgrund der nahe am CTR liegenden Oberflächenstäbe kompliziert und liefert einen zusätzlichen systematischen Fehler, da die Streubeiträge nicht vollkommen getrennt werden können. Das Modell, das zur Anpassung an die Daten verwendet wird, besteht nun aus zwei Teilen. Die Iridiumoberfläche wird als vollkommen bedeckt angenommen, wo-

bei ein Teil mit pseudomorph adsorbiertem Eisen, der andere Teil mit einer inkommensurablen Eisendoppellage bedeckt sei. Der zweite Teil hat somit, ähnlich wie zuvor für die mit reinem Silber bedeckte Rutheniumoberfläche diskutiert, keinen direkten Streubeitrag zum CTR. Der Einfluss auf dessen Intensitätsverlauf kommt vielmehr über die gegenüber der unbedeckten Oberfläche veränderte Relaxation der obersten Atomlagen. Fitparameter sind die senkrechten Verrückungen und effektiven Auslenkungen der pseudomorphen Adlage, sowie der obersten drei Substratlagen beider Modellteile. Die parallelen effektiven Auslenkungen der pseudomorphen Adlage und der jeweils obersten Substratlage wurden ebenfalls freigegeben, während darunterliegende Schichten auf den Volumenwert festgelegt wurden.

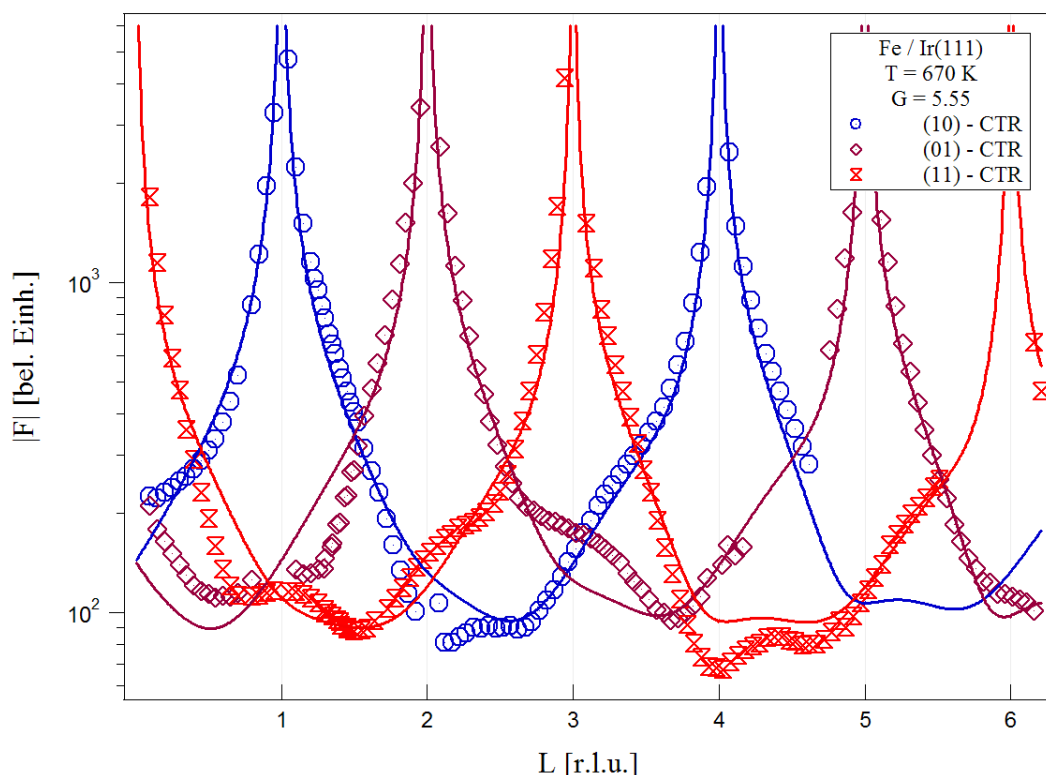


Abb. 8.24: Strukturfaktor der drei CTRs von 1.11 ML Fe/Ir(111) bei 670 K und zugehöriger Fit.

Die erhaltenen Fitparameter sind in Tab. 3 aufgestellt. Die sich aus dem Fit ergebende Güte zeigt mit einem Wert von 5.55 eine akzeptable Konsistenz des Modells mit dem Datensatz. Es liegt jedoch auf der Hand, dass eine Erweiterung oder Veränderung des Modells unter Verwendung von zusätzlichen Parametern zu besseren Fitergebnissen führen könnte. So könnte beispielsweise die in-plane Kontraktion erst in der zweiten Eisenlage auftreten, während die darunterliegende Eisenlage weiterhin pseudomorph ist. Ebenso könnte Eisen aus der ersten Lage in höhere Lagen wandern und dreidimensionale Inseln bilden, wobei zusätzlich der Streubeitrag der sauberen Oberfläche zu berücksichtigen wäre. Das Modell ließe sich somit beliebig komplexer gestalten. Andererseits ist es naheliegend, dass aufgrund der sehr nahe an den CTRs liegenden Oberflächenstäbe der kontrahierten Eisenschicht, besonders im Bereich zwischen der Braggpeaks, ein systematischer Fehler bei der Auswertung der gemessenen Intensitäten auftreten kann. Bei der Integration könnten Streubeiträge einbezo-

gen worden sein, die im Modell nicht enthalten sind. Der Einfluss wäre am stärksten in den Bereichen schwacher Intensität des CTRs, aufgrund einer eventuell vorhandenen Modulation der Oberflächenstäbe jedoch nicht zwingend gleichmäßig verteilt. Von einer Verfeinerung des Modell mit zusätzlichen Parametersätzen wurde demnach abgesehen.

$\text{Fe}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}/\text{Ir}(111)$

Das Modell für die CTRs der Mischungsfilm ist in drei Bereiche unterteilt. Zunächst ist aufgrund der nicht vollständigen Bedeckung der Oberfläche ein Streubeitrag entsprechend dem der sauberen Iridiumoberfläche zu erwarten. Alle Parameter dieses Modellteils werden somit bei den zuvor gewonnenen Werten der sauberen Oberfläche festgehalten. Aufgrund der in-plane Daten lässt sich eine Phasensegregation in eine pseudomorphe Eisenphase und eine lateral relaxierte Silberphase vermuten. Der zweite Teil simuliert demnach eine pseudomorphe Eisenlage entsprechend dem zuvor an $\text{Fe}/\text{Ir}(111)$ diskutierten Modellteil. Der Einfluss der relaxierten Silberphase auf den Intensitätsverlauf des CTRs ist, ähnlich den bereits diskutierten Fällen von Silber auf der $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche oder einer inkommensurablen Eisendoppellage auf der $\text{Ir}(111)$ -Oberfläche, indirekter Natur und wird über die veränderten Verrückungen der obersten drei Substratlagen im Modell berücksichtigt. Dieses in drei Bereiche unterteilte Modell findet in der Analyse der CTRs der anderen Mischungsverhältnisse ebenfalls Anwendung.

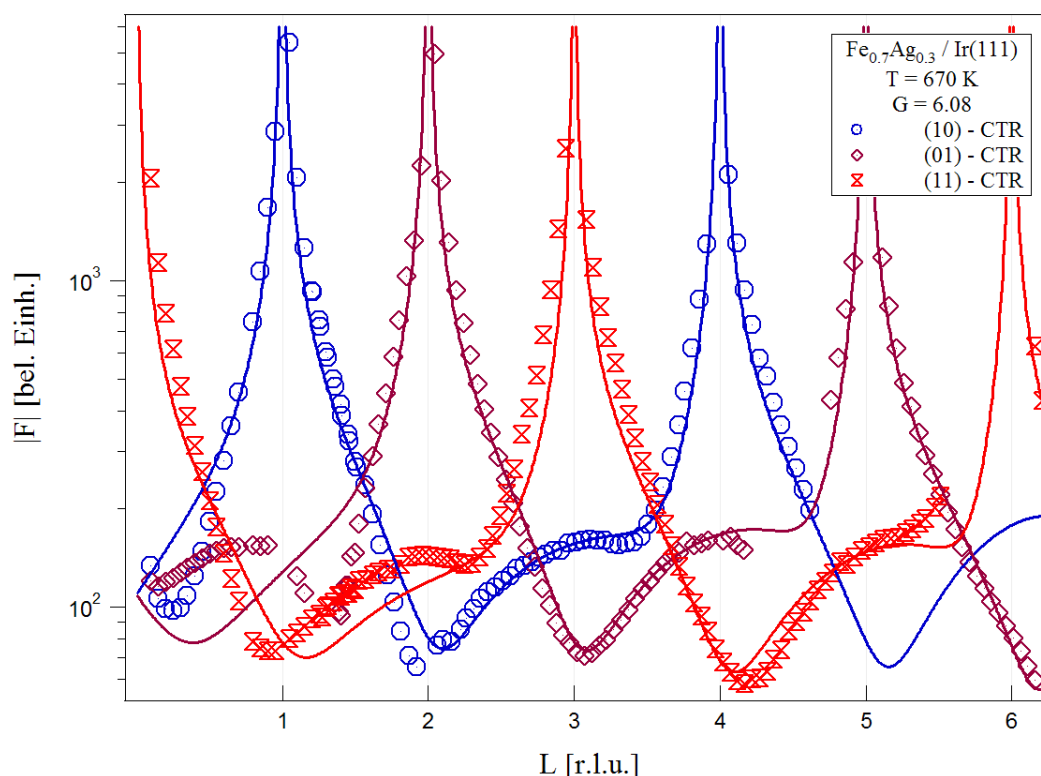


Abb. 8.25: Strukturfaktor der drei CTRs von 0.9 ML $\text{Fe}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}/\text{Ir}(111)$ bei 670 K und zugehöriger Fit.

Der Fit gibt den Intensitätsverlauf besonders bei höheren L-Werten gut wieder. Im Bereich niedriger L-Werte scheint jedoch ebenso wie in unmittelbarer Umgebung der Braggpeaks eine systematische Abweichung aufzutreten. Diese auch bei den CTRs der anderen Mischungen zu beobachtende Diskrepanz führt zu einer Güte von $G = 6.08$ und wird zusammen mit den erhaltenen Parameterwerten in Abschnitt 8.4 diskutiert.

$\text{Fe}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}/\text{Ir}(111)$

Die Übereinstimmung des Fits mit dem Intensitätsverlauf der CTRs ist erneut im Bereich höherer L-Werte zwischen den Braggpeaks hervorragend. Bei L-Werten unter 1.5 reziproken Gittereinheiten und an den Braggpeaks treten jedoch größere Abweichungen auf, die sich in der Güte $G = 5.05$ widerspiegeln. Die Parameterwerte des Modells der mit $\text{Fe}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}$ bedeckten Oberfläche sind in Tab. 3 zusammengestellt.

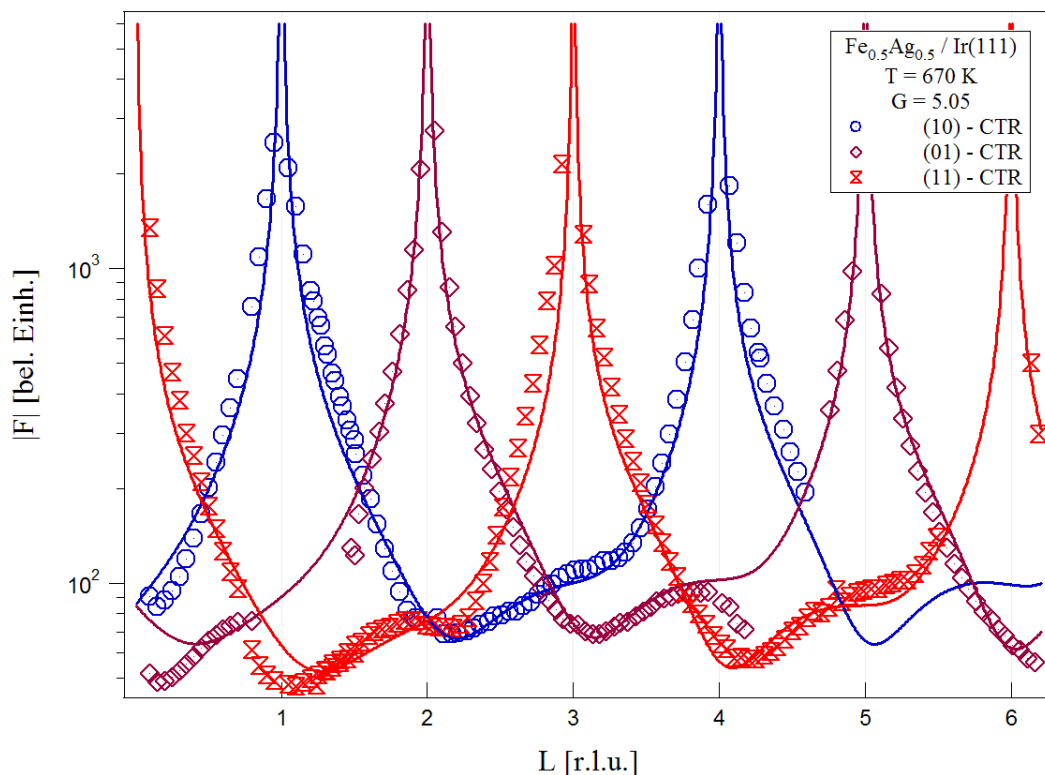


Abb. 8.26: Strukturfaktor der drei CTRs von 0.9 ML $\text{Fe}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}/\text{Ir}(111)$ bei 670 K und zugehöriger Fit.

$\text{Fe}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}/\text{Ir}(111)$

Wie bei den beiden zuvor vorgestellten Mischungsverhältnissen ist die Übereinstimmung des Modells mit den Daten im Bereich hoher L-Werte besser. Die Abweichung um die Braggpeaks ist weniger stark ausgeprägt und führt damit zu einer verbesserten Güte $G = 5.05$, die jedoch die nach wie vor zu beobachtende Abweichung bei niedrigen L-Werten aufzeigt.

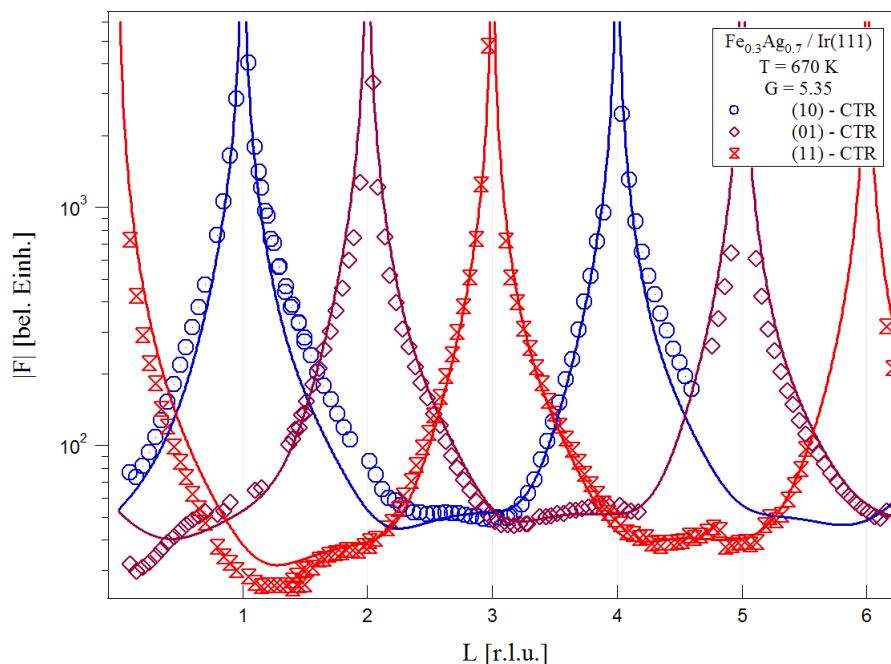


Abb. 8.27: Strukturfaktor der drei CTRs von 0.9 ML $Fe_{0.3}Ag_{0.7}/Ir(111)$ bei 670 K und zugehöriger Fit nach dem in Abschnitt 8.2.4 beschriebenen Modell.

8.4 Diskussion

Die Präparation ultradünner Fe_xAg_{1-x} -Filme auf der Ir(111)-Oberfläche bei Raumtemperatur geht, wie schon an der Ru(0001)-Oberfläche, mit einer geringen Mobilität der Filmmaterialien einher. Damit sind zu Beginn des Experiments ungeordnete zweidimensionale Mischungen zu erwarten. Dies spiegelt sich bei allen präparierten Mischungsverhältnissen in den bei Raumtemperatur aufgenommenen Meshscans wieder. Der Untergrund ist deutlich höher, als bei den entsprechenden Meshscans bei 670 K. Außer auf den Meshscans der silberreichen Mischung findet sich bei Raumtemperatur kein Streubeitrag, der einer abgeschiedenen reinen Phase eines der Filmmaterialien zugeordnet werden könnte. Der Untergrund weist keine vom Film herrührende Strukturierung auf, das heißt diffuse Streubeiträge aufgrund von Nahordnung zwischen den Filmmaterialien, wie in Abschnitt 4.1.3 beschrieben, können nicht beobachtet werden. Daraus kann gefolgert werden, dass zu Beginn der Experimente bei Raumtemperatur, eine ideal ungeordnete Fe_xAg_{1-x} -Mischung das Gitter des Substrats dekoriert. Das Streusignal einer solchen Mischung ist die Laue-Streuung nach Gl. (4.16). Ob der Anstieg im Untergrund, gegenüber der sauberen Oberfläche und gegenüber den jeweiligen Proben bei 670 K, jedoch ausschließlich auf die Laue-Streuung zurückzuführen ist, kann mit dem vorliegenden Datensatz nicht vollständig geklärt werden. Bereits sehr geringe Änderungen im Einfallswinkel α_i können, bei Experimenten unter streifendem Einfall nahe am kritischen Winkel α_c , diesen Anstieg ebenfalls bewirken, da das Produkt der Transmissivitäten von einfallender und gestreuter Welle $|T_i|^2 \cdot |T_f|^2$, wie in Abb. 4.6 dargestellt, ein scharfes Maximum bei $\alpha_i = \alpha_c$ aufweist. Das einzige Anzeichen einer Phasenseparation bei Raumtemperatur

ist in den Meshscans der silberreichen Mischung (Abb. 8.18 und Abb. 8.19) zu beobachten. Dort zeichnet sich ein schwacher Streubeitrag um den Impulsübertrag einer relaxierten Silberschicht ab. Bei hohem Silberanteil im Film sollten jedoch schon aus rein statistischen Gesichtspunkten während des Aufdampfens der Filmmaterialien kleine Silbercluster entstehen. Diese relaxieren lateral von den Gitterplätzen des Iridiumssubstrats und sind daher im in-plane Streubild zu beobachten. Es bleibt somit festzuhalten, dass bei Raumtemperatur im zeitlichen Rahmen der in-plane Messungen von über 2.5 Stunden keine Phasenseparation in ultradünnen $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}$ Filmen auf der Ir(111)-Oberfläche beobachtet werden kann.

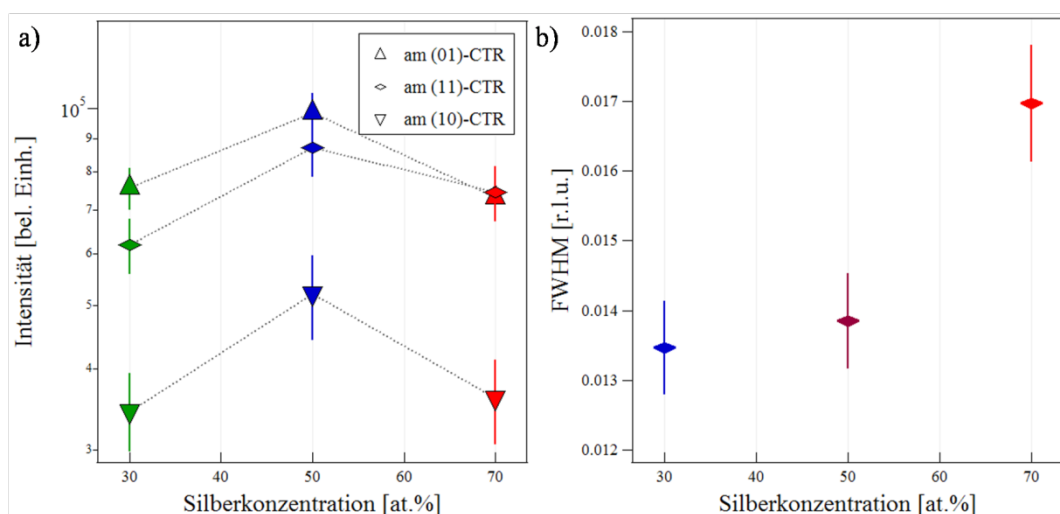


Abb. 8.28: a) Integrierte Intensitäten und b) Halbwertsbreiten der Silberreflexe aus den Meshscans bei 670 K. Die Intensität am (11)-CTR ist die Summe der Intensitäten der beiden Reflexe. Die Halbwertsbreiten sind die gemittelten radialen Halbwertsbreiten der primären Silberreflexe aus den (10)- und (01)-Meshscans.

Die Erhöhung der Anlasstemperatur auf 670 K führt bei den drei untersuchten Mischungsverhältnissen zur Beobachtung von Reflexen mit Streuvektoren, die einer reinen Silberphase zugeordnet werden können. Diese Reflexe lassen sich in allen aufgenommenen Meshscans beobachten. Die integrierten Intensitäten der Silberreflexe werden, wie bereits bei der Auswertung der Daten an $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}/\text{Ru}(0001)$, aus den Meshscans gewonnen. Die zweidimensionale Integration liefert die in Abb. 8.28 a) dargestellten Intensitäten. Die abgebildeten Fehler ergeben sich aus einer Kombination von statistischem und systematischem Fehler, wobei letzterer eine Fehljustage der Probe berücksichtigt. Es fällt auf, dass die Intensitäten nicht, wie zunächst bei vollständiger Entmischung zu erwarten, mit dem Silberanteil im Film skalieren. Während das Verhältnis der integrierten Intensitäten zwischen eisenreicher und ausgeglichener Mischung noch gut mit dem Verhältnis deren Silberanteile übereinstimmt, nimmt die integrierte Intensität bei silberreicher Mischung wieder ab. Das Verhältnis $I_{0.3}/I_{0.5}$ beträgt, über die in Abb. 8.28 dargestellten Reflexe gemittelt, 0.7 bei einem Sollwert von 0.6 entsprechend dem Verhältnis der eingestellten Silberanteile. Das Verhältnis $I_{0.7}/I_{0.5}$ beträgt hingegen nur 0.8 und bleibt damit deutlich unter dem Verhältnis der Silberanteile von 1.4. Aus dieser Beobachtung kann somit, zumindest für die $\text{Fe}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}$ -Mischung, nicht gefolgert werden, dass die Phasensepara-

tion vollständig abgelaufen ist und Silber ausschließlich in einer reinen Silberphase vorliegt. Betrachtet man die radialen Halbwertsbreiten der primären Silberreflexe, so erkennt man bei der silberreichen Mischung eine deutlich höhere Halbwertsbreite als bei den anderen beiden Mischungsverhältnissen. Die Ursachen hierfür können sowohl eine geringere Domänengröße, als auch in der Domäne enthaltene Verspannungszentren, wie beispielsweise aufgrund von in der Silberphase inkorporierten Fremdatomen, sein.

In den Meshscans kann bei silberreicher Mischung neben den Silberreflexen ein weiterer Streubeitrag beobachtet werden: um die CTRs herum findet sich eine ringförmige Intensitätsverteilung, die in Abb. 8.22 dargestellt ist. Sieht man von den intensiven Ausläufern der CTRs ab, die den ringförmigen Streubeitrag schneiden, so kann der Ring in erster Näherung als homogen, das heißt unstrukturiert, betrachtet werden. Da der ringförmige Streubeitrag zudem an jedem CTR zu finden ist, muss er von atomaren Korrelationen herrühren, die sowohl einen Phasenbezug zum Substrat aufweisen, als auch annähernd isotrop sind. Der Impulsübertrag vom CTR zur Lage der maximalen Intensität des Rings beträgt $|\Delta q| \approx 0.011$ reziproke Gittereinheiten, unabhängig von der Richtung. Die Korrelationsfunktion müsste demnach im Realraum bei einer Distanz von etwa 91 Substrateinheitszellen ein Maximum aufweisen. Korrelationen auf dieser Längenskala können fast ausschließlich über Verspannungen im Film und Substrat entstehen. Ein naheliegender Ansatz – auch in Bezug auf die im letzten Absatz diskutierte große Halbwertsbreite der Silberreflexe der $\text{Fe}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}$ -Mischung – wären demnach kleine pseudomorphe Eisendomänen, die in einer Silbermatrix eingebettet sind. Dies könnte einen metastabilen Zustand darstellen, durch den Verspannungen im Film abgebaut werden: aus einer anfänglich gemischten Schicht entstehen lateral relaxierte Silberdomänen mit geringem Restanteil an Eisen. Die Verspannung innerhalb dieser Domänen wird reduziert, indem die Eisenatome in kleinen Clustern à zirka 10-20 Atome agglomerieren. Das Zusammenwachsen dieser Cluster wird unterdrückt, da das Annähern zweier Cluster die Verspannung in der Silbermatrix erhöhen würde. Dieses Modell entspricht einer *Tröpfchenphase*, ähnlich der von Thayer *et al.* für $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}/\text{Ru}(0001)$ berichteten [40], jedoch mit weit größerem mittleren Abstand der Cluster. In der Theorie der zweidimensionalen Legierungen werden *Tröpfchenphasen* als mögliche stabile chemische Konfiguration gesehen, wobei jedoch keine isotropen, sondern hexagonal geordnete Anordnungen der Cluster behandelt werden [14, 15, 40].

Geht man also von einem Modell aus, in dem Eisen in kleinen Clustern in einer Silbermatrix vorliegt und berücksichtigt den mittleren Eisengehalt von 30 %, so lässt sich eine exponentiell abklingende, cosinusförmige, isotrope Korrelationsfunktion

$$C(|\mathbf{r}|) = 0.5 \cdot \left(\cos\left(2\pi \frac{|\mathbf{r}|}{r_0}\right) + 0.4 \right) \cdot e^{-\frac{|\mathbf{r}|}{\zeta}} + 0.3 \quad (8.3)$$

formulieren. Dabei ist r_0 die Entfernung von einer Eisendomäne, in der die Wahrscheinlichkeit die nächste Eisendomäne anzutreffen maximal ist. ζ gibt die Korrelationslänge an. Die in einem Streuexperiment zu beobachtende Intensität

$$I \propto \underbrace{\left| \frac{\frac{I}{2} \cdot \left(-2\pi i \cdot \Delta q - \frac{I}{\xi} \right)}{\left(-2\pi i \cdot \Delta q - \frac{I}{\xi} \right)^2 + \left(\frac{2\pi}{r_0} \right)^2} + \frac{I}{5} \right|}_{\tilde{C}_q} \cdot \left| \frac{e^{2\pi i \cdot N \cdot \Delta q} - 1}{e^{2\pi i \cdot \Delta q} - 1} \right|^2 + I_{CTR} \quad (8.4)$$

ist proportional zum Betrag der Fouriertransformierten \tilde{C}_q der Korrelationsfunktion C und zum Betragsquadrat des Strukturfaktors einer Eisendomäne mit N Einheitszellen im Durchmesser. Das inplane-Profil des CTRs, I_{CTR} , wird in Gl. (8.4) zusätzlich über eine Gaußkurve beschrieben. Die isotrope Korrelationsfunktion C ist in Abb. 8.29 a) über dem Abstand aufgetragen. Abb. 8.29 b) zeigt den gemittelten Intensitätsverlauf aus vier Linienscans durch den (10)-CTR aus Abb. 8.22. Die Linienscans sind dabei so gelegt, dass die intensiven Ausläufer des CTRs nicht geschnitten werden. Die so erhaltene Intensitätsverteilung ist zusammen mit dem Fit nach Gl. (8.4) über dem Betrag des Impulsübertrags Δq vom (10)-CTR aus gemessen dargestellt.

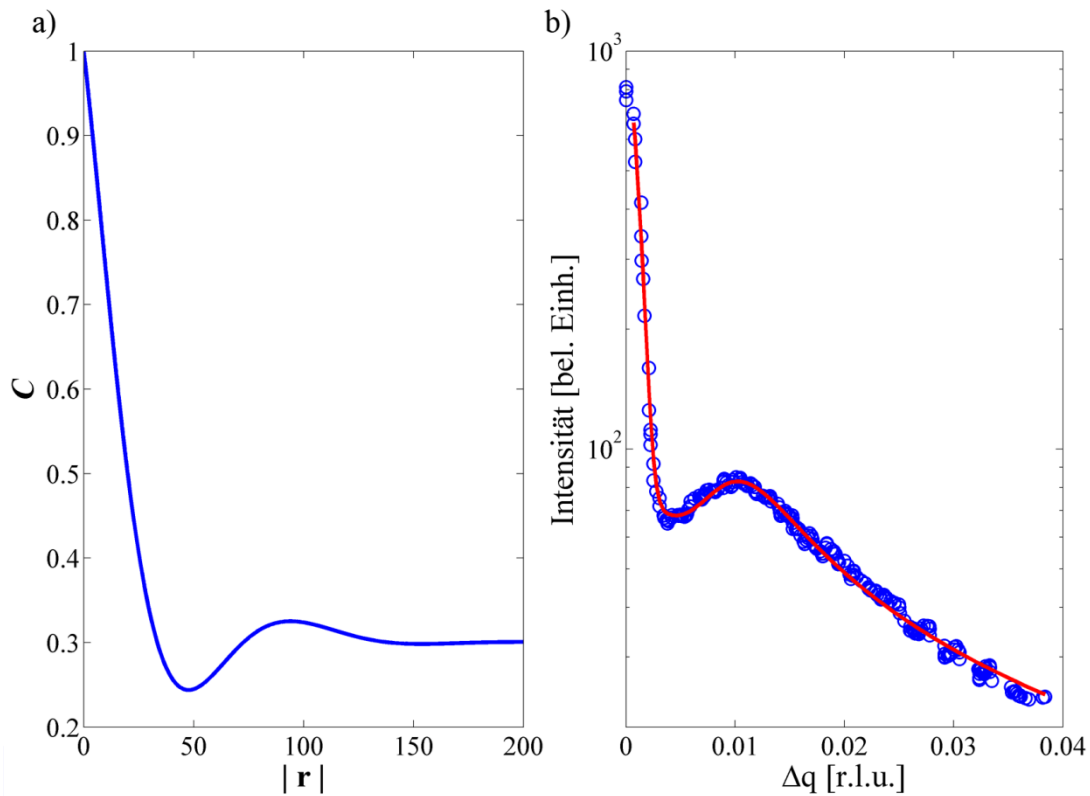


Abb. 8.29: a) Isotrope Korrelationsfunktion C der Eisendomänen nach Gl. (8.3) bei $r_0 = 106$ und $\xi = 30$ Gittereinheiten. b) Arithmetisches Mittel aus 4 Linienscans in unterschiedlichen Richtungen durch den (10)-CTR bei $L=0.1$ reziproken Gittereinheiten (aus Abb. 8.22) und Fit (rote Kurve) nach Gl. (8.4).

Der Fit liefert einen Abstand von etwa $r_0 = 106$ Gittereinheiten zwischen den Eisenomänen. Die Korrelation klingt jedoch mit der Korrelationslänge $\zeta = 30$ Gittereinheiten schnell ab. Die Größe der Eisenomänen ergibt sich zu 5 Einheitszellen im Durchmesser. Die Form des Intensitätsverlaufs hängt jedoch für kleine N nur schwach von N ab, wie man sich durch Betrachtung der N-Spalt-Interferenzfunktion leicht verdeutlicht. Die Abhängigkeit äußert sich hauptsächlich im Abklingen der Intensität zu größerem Impulsübertrag Δq bei Annäherung an das erste Minimum der N-Spalt-Interferenzfunktion. Der Fit ist somit bei kleinen Werten von N nicht empfindlich auf diesen Parameter. Als obere Grenze kann jedoch ein Durchmesser von zehn Einheitszellen angegeben werden. Der nach Gl. (8.4) simulierte Streubeitrag um den (10)-CTR ist in Abb. 8.30 gezeigt.

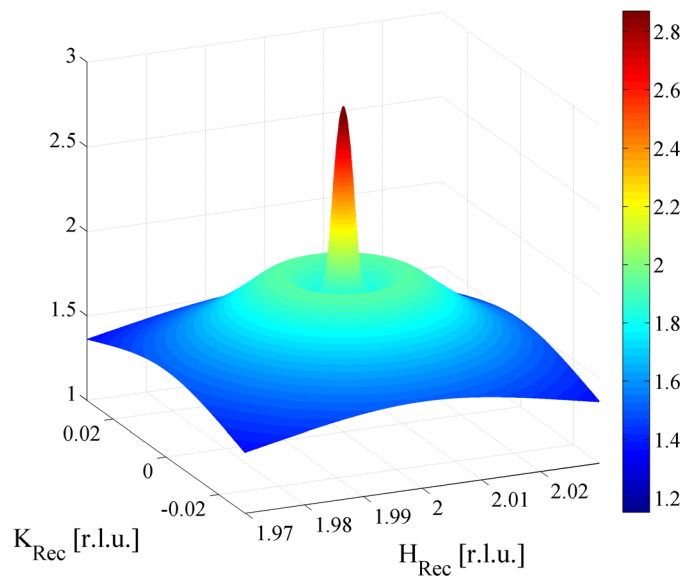


Abb. 8.30: Intensitätsverteilung der isotropen Korrelation nach Gl. (8.4) mit dem (10)-CTR.

Dieses für die $\text{Fe}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}$ -Mischung erhaltene Ergebnis ließe sich nun dahingehend interpretieren, dass die gefundene Tröpfchenphase eine stabile Konfiguration darstellt und demnach in ultradünnen FeAg-Filmen auf der Ir(111)-Oberfläche eine erhöhte Löslichkeit von Eisen in Silber vorliegt. Andererseits müsste sich diese Tröpfchenphase, wenn es sich dabei um eine energetisch günstigere Konfiguration als die reine Silberphase handelte, gerade bei höherem Eisenanteil im Film beobachten lassen. Ein Film mit höherem Eisenanteil würde demnach eine Phasenseparation in diese Tröpfchenphase und in eine reine Eisenphase zeigen. Dieses Verhalten kann bei den anderen untersuchten Mischungsverhältnissen, das heißt bei der $\text{Fe}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}$ - und der $\text{Fe}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}$ -Mischung, jedoch nicht beobachtet werden. Ein Streubeitrag, der der in Gl. (8.3) dargestellten Korrelation oder einer ähnlichen Korrelationsfunktion zugeordnet werden könnte, ist in den jeweiligen Meshscans nicht zu erkennen. Es ist demnach davon auszugehen, dass die Eisencluster in einem metastabilen Zustand gefangen sind. Die Beobachtung der Veränderung des ringförmigen Streubeitrags mit der Zeit und bei leicht erhöhter Anlasstemperatur wäre demnach hochinteressant gewesen, war aber im Rahmen des Experiments nicht möglich.

Letztlich bestätigt obige Betrachtung das für die beiden anderen Mischungsverhältnisse gefundene Ergebnis einer Phasenseparation der zweidimensionalen $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}$ Filme auf Ir(111) bei einer Anlasstemperatur von 670 K. Die Entmischungstendenz tritt somit nach der Präparation bei Raumtemperatur mit steigender Anlasstemperatur deutlich zu Tage und resultiert in der Abscheidung großer Silberdomänen. Die Nachweisgrenze für binäre Streifenphasen ist entsprechend der in Abschn. 7.4 erläuterten anzugeben. Sie ist in Abb. 7.18 in Abhängigkeit der Korrelationslänge der Streifenphase dargestellt.

Die aus dem jeweiligen Fit der CTRs erhaltenen Parameterwerte sind in Tab. 3 für die drei untersuchten Mischungsverhältnisse, die eisenbedeckte und die saubere Rutheniumoberfläche zusammengestellt. Das verwendete Modell lässt sich bei den drei Mischungsverhältnissen an die jeweiligen CTRs anpassen. Die jeweilige Bedeckung mit einer pseudomorphen Eisendomäne entspricht dem zu erwartenden Wert bei vollständiger Entmischung und ist somit konsistent mit dem aus den in-plane Daten erhaltenen Ergebnis der Phasenseparation. Die effektiven Auslenkungen $o\text{-}\langle u \rangle$ senkrecht zu Oberfläche nehmen in den obersten Atomlagen, wie erwartet, höhere Werte als im Volumen an. Die effektiven in-plane Auslenkungen sind dagegen kaum verändert und ergeben lediglich in der obersten Lage einen kleineren Wert als im Volumen. Der Einfluss der Silberdomänen auf die Relaxationen der darunterliegenden Iridiumlagen ist mit einer maximalen Verrückung von -2.4 % gering. Die pseudomorphen Eisendomänen haben dagegen einen stärkeren Einfluss auf die Verrückungen in den obersten Substratlagen. In jedem Fall sind sowohl eine Kontraktion zwischen Eisen- und oberster Iridiumlage, als auch eine leichte Expansion zwischen den obersten beiden Iridiumlagen zu beobachten. Die Kontraktion zwischen Eisen- und Iridiumlage beträgt, auf den gemittelten Lagenabstand in fcc-Fe(111) und Ir(111) bezogen, knapp 19 % bei der $\text{Fe}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}$ - und der $\text{Fe}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}$ -Mischung. Diese ausgeprägte Kontraktion könnte auf eine starke Bindung des Eisens an die Iridiumoberfläche hindeuten und so für die Ausbildung der oben beschriebenen langreichweitigen Korrelation mit verantwortlich sein.

Tab. 3: Werte der Fitparameter für die CTRs der sauberen Ir(111)-Oberfläche, der eisenbedeckten Oberfläche und bei den drei Mischungsverhältnissen. Das Modell wird im jeweiligen Abschnitt erläutert. Die Parameter sind der Skalierungsfaktor S , die Rauigkeit β , die Verrückungen Δz_i in Prozent der c -Gitterkonstante, die effektiven out-of-plane und in-plane Auslenkungen $\langle u \rangle_i$ in Å und die Bedeckung θ .

	sauberes Ir(111)	Fe/Ir(111)			Fe _{0.7} Ag _{0.3} /Ir(111)			Fe _{0.5} Ag _{0.5} /Ir(111)			Fe _{0.3} Ag _{0.7} /Ir(111)		
S	34.05	53.07			44.42			27.19			66.08		
β	0.0	0.0			0.079			0.362			0.611		
Δz_{Ad}	--	-1.21	--	--	-3.46	--	--	-8.02	--	--	0.02	--	--
Δz_1	-0.23	-0.08	-0.44	--	-0.86	1.04	-0.23	-0.05	0.70	-0.23	7.46	-1.26	-0.23
Δz_2	-0.08	-0.64	0.05	--	-1.41	-2.39	-0.08	-1.33	0.38	-0.08	1.53	-0.22	-0.08
Δz_3	0.03	-0.20	0.06	--	0.12	0.87	0.03	0.64	0.16	0.03	2.09	0.58	0.03
$o\text{-}\langle u \rangle_{Ad}$	--	0.00	--	--	2.179	--	--	0.337	--	--	0.246	--	--
$o\text{-}\langle u \rangle_1$	0.672	0.348	0.630	--	0.270	1.827	0.672	0.055	0.042	0.672	0.342	0.766	0.672
$o\text{-}\langle u \rangle_2$	0.561	0.319	0.181	--	0.196	2.034	0.561	0.904	0.595	0.561	0.318	0.668	0.561
$o\text{-}\langle u \rangle_3$	0.600	0.442	0.733	--	0.775	0.458	0.600	0.556	0.562	0.600	0.441	0.424	0.600
$i\text{-}\langle u \rangle_{Ad}$	--	0.449	--	--	0.449	--	--	0.607	--	--	0.316	--	--
$i\text{-}\langle u \rangle_1$	0.194	0.257	0.254	--	0.083	0.001	0.194	0.190	0.190	0.194	0.316	0.316	0.194
$i\text{-}\langle u \rangle_2$	0.301	0.316	0.316	--	0.316	0.316	0.301	0.294	0.294	0.301	0.316	0.316	0.301
$i\text{-}\langle u \rangle_3$	0.341	0.316	0.316	--	0.316	0.316	0.341	0.332	0.332	0.341	0.316	0.316	0.341
$\langle u \rangle_{Bulk}$	0.316	0.316			0.316			0.316			0.316		
θ	1	0.85	0.15	--	0.63	0.27	0.10	0.50	0.39	0.09	0.27	0.63	0.10

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Stabilität zweidimensionaler Legierungen aus im Volumen nicht mischbaren Elementen, am Beispiel von zweidimensionalen $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}$ -Mischungen auf einem Ru(0001)- und einem Ir(111)-Substrat, mit Hilfe von oberflächensensitiver Röntgenbeugung untersucht. Die Methode der Röntgenbeugung bietet als integrierende Methode den Zugang zu dem statistisch gemittelten Verhalten der zweidimensionalen Mischung. Die Röntgenbeugungsexperimente wurden an den Synchrotronstrahlungsquellen ANKA in Karlsruhe und SLS in Villigen in der Schweiz durchgeführt. Um die genannten Experimente durchführen zu können, wurde eine transportable UHV-Kammer für in-situ Röntgenbeugungsexperimente entwickelt und aufgebaut.

Entwicklung und Aufbau einer UHV-Kammer zu Analysezwecken

Die Untersuchungen zur Stabilität zweidimensionaler Mischungsfilme erfordern einen Versuchsaufbau, der sowohl die Präparation als auch die in-situ und zeitaufgelöste Analyse der Probe mit Röntgenbeugungsmethoden unter UHV-Bedingungen erlaubt. Ein solcher Versuchsaufbau mit allen nötigen präparativen und analytischen Bauteilen wurde im Rahmen dieser Arbeit als transportable Einheit entwickelt und aufgebaut. Der Einsatz einer transportablen UHV-Kammer erlaubt zunächst die detaillierte Ausarbeitung der anspruchsvollen Probenpräparation unter den gewünsch-

ten Versuchsbedingungen im Vorfeld der Messungen an einer Synchrotronstrahlungsquelle. Zudem sind damit bei der Durchführung dieser Messungen dieselben Versuchsbedingungen wie während der Vorbereitung der Experimente gewährleistet. Dies bietet nicht nur eine mögliche Zeitersparnis, sondern minimiert auch den Einfluss äußerer Parameter, wie beispielsweise von Verunreinigungen, auf die Stabilität der Mischungsfilme.

Die UHV-Kammer ist mit allen zur Reinigung des Substrats und Präparation der Mischungsfilme benötigten Bauteilen ausgestattet. Das Pumpsystem aus zwei Ionengetterpumpen und einer Turbomolekularpumpe hält den Druck auch während der Filmpräparation im dafür erforderlichen unteren 10^{-10} mbar Bereich. Der Probenhalter ist mit einer Elektronenstoßheizung ausgestattet und bietet eine gute thermische Isolierung der Probe, wodurch die bei der Reinigung des Substrats erforderlichen hohen Temperaturen leicht erreicht werden können. Ein duales Gaseinlasssystem stellt Sauerstoff für Sauerstoffheizzyklen und Argon bereit. Letzterer wird beim Sputtern der Oberfläche mit einer Ionenkanone verwendet. Die Präparation der Mischungsfilme erfolgt über zwei Elektronenstrahlverdampfer. Diese können mit einer Schwingquarzwage kalibriert werden.

Die chemische Reinheit der Probenoberfläche nach der Reinigung kann mit einem Augerelektronenspektrometer überprüft werden. Die Beugung niederenergetischer Elektronen dient einer qualitativen Untersuchung der Ordnung an der Probenoberfläche. Ein Massenspektrometer bietet zudem die Möglichkeit einer Restgasanalyse.

Die UHV-Kammer wurde für in-situ- und Echtzeit-Untersuchungen mit Röntgenbeugung entworfen. Das Eindringen der Röntgenstrahlung mit geringer Absorption wird über ein zylindrisches, die Probe umgebendes Berylliumfenster ermöglicht. Dieses lässt die Messung der gestreuten Strahlung unter allen Streuwinkel in der Oberflächenebene zu. Der maximale erfassbare out-of-plane Streuwinkel beträgt je 37° für einfallenden und ausfallenden Strahl. Mit der konstruierten UHV-Kammer wurden erstmals in-situ- und Echtzeit-Untersuchungen zur Stabilität zweidimensionaler, im Volumen nicht mischbarer Legierungsfilme mit oberflächensensitiver Röntgenbeugung durchgeführt.

Stabilität zweidimensionaler Legierungen

Eisen und Silber weisen im Volumen eine hohe positive Bildungsenthalpie auf. Demnach lassen sich im Volumen keine stabilen Mischungen aus Eisen und Silber herstellen. Die Phasenseparation ist stark ausgeprägt, was sich daran erkennen lässt, dass die Mischbarkeitslücke bis in den flüssigen Zustand reicht. Damit gehören Eisen und Silber zu den am stärksten phasenseparierenden Metallkombinationen. Dennoch ist es auch bei solchen stark entmischenden Systemen denkbar, dass sich in reduzierten Dimensionen, zum Beispiel in ultradünnen Filmen, Mischungen erzielen lassen. Dies liegt am Zusammenwirken zweier Faktoren. Zunächst wirkt sich die Beschränkung der Wechselwirkungen zwischen den Filmmaterialien auf die Ebene des zweidimensionalen Films auf die Bilanz der Wechselwirkungsenergien im Film aus. Zudem besteht eine Wechselwirkung des Films mit dem Substrat. Bei geeigneter Wahl des Substrats, zum Beispiel wenn dessen Gitterkonstante in der Oberfläche zwischen den Gitterkonstanten der beiden Filmmaterialien liegt, lässt sich ein Spannungsabbau im Film erreichen. Die damit verbundene Abnahme der Gesamtenergie des Systems ermöglicht gegebenenfalls die Bildung stabiler gemischter Konfigurationen.

Die Stabilität zweidimensionaler $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}$ -Mischungen wurde auf der Ru(0001)- und der Ir(111)-Oberfläche untersucht. Die Gitterkonstanten dieser beiden Substrate liegen jeweils zwischen denen der Filmmaterialien und sollten so zu dem oben beschriebenen Spannungsabbau im Film beitragen können. Auf beiden Substraten wurden jeweils eisenreiche, ausgeglichene und silberreiche Mischungsverhältnisse untersucht. Knapp eine Monolage der jeweiligen Mischung wurde bei Raumtemperatur durch gleichzeitiges Aufdampfen von Eisen und Silber hergestellt. Diese Präparation liefert aufgrund der geringen Mobilität der Filmmaterialien bei Raumtemperatur im Idealfall eine unkorrelierte Mischung. Die Stabilität dieser Mischung wurde mit Hilfe von oberflächensensitiver Röntgenbeugung in Abhängigkeit von der Anlasstemperatur untersucht.

Auf der Rutheniumoberfläche kann bereits bei Raumtemperatur eine Phasensegregation in eine lateral relaxierte Silberphase und eine pseudomorphe Eisenphase beobachtet werden. Die integrierte Intensität der Reflexe dieser Silberphase skaliert mit der Menge an in diese Phase abgeschiedenes Silber. Sie nimmt zwischen 370 K und 470 K erkennbar zu. Bei einer Anlasstemperatur von 670 K sättigt der Wert der integrierten Intensität und skaliert mit dem eingestellten Silbergehalt im Film. Dieser Verlauf der Phasenabscheidung kann mit einem verallgemeinerten logistischen Wachstum in Übereinstimmung gebracht werden. Eine vollständige Entmischung in die reine Silber- und Eisenphase kann demnach gefolgert werden. Dieses Ergebnis wird von der Interpretation der CTR-Daten, die den Streubeitrag der pseudomorphen Eisenphase enthalten, bestätigt.

Auf der Iridiumoberfläche kann nach der Präparation bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von mehr als 2.5 Stunden bei eisenreicher und bei ausgeglichener Mischung keine Phasenseparation beobachtet werden. Der Untergrund in den jeweiligen in-plane Meshscans ist deutlich höher als bei den entsprechenden Scan nach dem Anlassen auf 670 K. Eine mögliche Interpretation dieses Streubilds ist eine ideal ungeordnete Mischung aus Silber und Eisen, die auf den Gitterplätzen des Substrats adsorbiert sind. Die Präparation der silberreichen Mischung führt bei Raumtemperatur zu einem sehr schwachen Streusignal einer lateral relaxierten Silberphase und einem ebenfalls erhöhten Untergrund. Die Erhöhung der Anlasstemperatur auf 670 K hat eine stark ausgeprägte Phasenabscheidung in eine lateral relaxierte Silberphase zur Folge. Die integrierten Intensitäten der eisenreichen und der ausgeglichenen Mischung skalieren mit dem Silberanteil im Film. Hieraus kann, wie schon bei $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}/\text{Ru}(0001)$, erneut eine vollständige Phasenseparation gefolgert werden. Die integrierte Intensität der silberreichen Mischung folgt dieser Skalierung jedoch nicht und bleibt unter dem erwarteten Wert. Ein zusätzliches ringförmiges Streusignal ist in den in-plane Meshscans zu beobachten und kann über eine sogenannte Tröpfchenphase erklärt werden. Dabei sind kleine, pseudomorph adsorbierte Eisencluster in einer Matrix aus Silberatomen eingebettet. Zwischen den Eisenclustern mit etwa 5 Eisenatomen im Durchmesser besteht eine isotrope Korrelation mit einem bevorzugten Abstand von etwa 106 Gittereinheiten. Die Tröpfchenphase scheint damit einen metastabilen Zustand des Spannungsabbaus im Film darzustellen.

Mit den hier vorgestellten oberflächensensitiven Röntgenbeugungsexperimenten konnte gezeigt werden, dass zweidimensionale $\text{Fe}_x\text{Ag}_{1-x}$ -Mischungen sowohl auf der Ru(0001)- als auch auf der Ir(111)-Oberfläche bei einer Anlasstemperatur von 670 K in die jeweiligen reinen Phasen segregieren. Unterschiede hinsichtlich der Stabilität

der Mischungen auf den beiden verwendeten Substraten sind jedoch zu erkennen und treten besonders direkt nach der Präparation bei Raumtemperatur deutlich zu Tage. Die an $\text{Fe}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}/\text{Ir}(111)$ beobachtete Tröpfchenphase festigt den Eindruck, dass die Phasenseparation von Eisen und Silber auf der $\text{Ir}(111)$ -Oberfläche weniger stark ausgeprägt ist als auf der $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche. Dieser vom Substrat abhängige Unterschied in der Entmischungstendenz deutet darauf hin, dass in einer umfassenden theoretischen Beschreibung zweidimensionaler Legierungen auf einem Trägermaterial auch chemische Wechselwirkungen zwischen Film und Substrat berücksichtigt werden sollten.

Ausblick

Die vorliegende Arbeit ist Teil eines Projekts zur theoretischen und experimentellen Untersuchung binärer Legierungen in reduzierten Dimensionen in der Abteilung für niederdimensionale und metastabile Materialien am Max Planck Institut für Metallforschung. Zukünftige Arbeiten werden die detaillierte theoretische Beschreibung zweidimensionaler binärer Legierungen zum Inhalt haben. Der Einfluss der chemischen Wechselwirkung zum Trägermaterial wird dabei ebenso von Bedeutung sein wie der Ladungstransfer zwischen den beiden Filmmaterialien und zum Substrat. Hier können insbesondere spektroskopische Untersuchungsmethoden, wie XPS, einen wichtigen Beitrag zum Verständnis niederdimensionaler Legierungen liefern. Die Abhängigkeit des Ladungstrfers von der lokalen Umgebung könnte dabei mit Rastertunnelspektroskopie adressiert werden.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe der oberflächensensitiven Röntgenbeugung auch schwach ausgeprägte Korrelationen in binären zweidimensionalen Filmen beobachtet werden können. Dies bedeutet, dass die Nahordnung in zweidimensionalen Systemen über deren diffuse Streuung beobachtet werden kann und stellt somit eine spannende Aufgabe für zukünftige experimentelle Arbeiten auf dem Gebiet ultradünner Legierungen dar.

Anhang A Matlab Routinen

Die Auswertung der Daten, die mit dem Pilatus II Detektor an der Materials Science Beamline an der SLS aufgenommen wurden, erfolgte über Matlab Routinen. Der Teil der Routinen, der zum Einlesen der Daten dient, wurde an der SLS programmiert und bereitgestellt¹⁰. Hier soll nun ein kleiner Ausschnitt aus den im Rahmen dieser Arbeit erstellten und verwendeten Matlab Routinen vorgestellt werden. Die folgenden Routinen dienen der Verarbeitung und Auswertung der CTR-Daten. Sämtliche Messungen an einer Probe sind in einer Eingabedatei zusammengefasst. Die Auswahl einzelner Messungen aus diesem Datensatz erfolgt über eine Reihe von Schaltern, die beim Einlesen der Daten gesetzt werden müssen. Da die Routinen speziell für den vorliegenden Datensatz konzipiert wurden ist eine direkte Übertragbarkeit zur Auswertung eines anderen Datensatzes fraglich. Mit geringfügigen Anpassungen an die Anforderungen der jeweiligen Aufgabe sollte der Code aber eine gute Ausgangsposition darstellen. Die grafische Darstellung der gemessenen Daten sollte mit diesen Routinen jedoch ohne tiefgreifende Änderungen möglich sein.

¹⁰ Ein umfangreiches Paket an Matlab Routinen steht auf der Homepage der Materials Science Beamline zum freien Download zur Verfügung.

Matlab Routinen

```
%%
% =====
%      =====   ctr_in.m   =====
% =====
%      This routine reads the specified input file and the associated CTR and
%      executes the specified analysis routines.
% =====
% =====
% Input parameters:
% =====
% input file:          filename of the input parameter file.
%                      e.g.: Ir111_CTR_400C_Input_Par
% temperature_switch:  Selects the temperature at which the data has been taken.
%                      Options are:
%                      RT , RT400C , 400C
% ctr_switch:          Selects the CTR.
%                      Options are:
%                      ctr_01, ctr_10, ctr_11
% ctr_switch_2:        Selects the section of the CTR to be analysed.
%                      Options are:
%                      low, mid, high
% XY_coordinates:      Selects the coordinate system to display data.
%                      Options are:
%                      hex2rec:    hexagonal view in rectangular coordinate frame
%                      HK:         hexagonally distorted view, but true HK coordinates
%                      gam_phi:    diffractometer angle gamma and sample rotation phi
% Integration_method:  Selects display mode.
%                      Options are:
%                      OD_Det:     simulating a point detector:
%                      summing over gamma, giving a rocking scan
%                      2D_Det:     full images are displayed.
% movie_switch:        Select whether a movie of a CTR should be recorded.
%                      Options are:
%                      yes, no
% =====
% 2008_01_02          (MB)    first version.
% 2008_03_05          (MB)    changed input options; changes affect input files.
% 2008_04_03          (MB)    changed input options; analysis of additional features
%                          around a CTR included.
% =====
%%
% Set the temperature...
temperature_switch = 'RT400C';
% Set the switch for the actual CTR:
ctr_switch = 'ctr_11';
% Choose the CTR's section:
ctr_switch_2 = 'mid'
disp 'You are now processing:'
disp([ctr_switch ctr_switch_2 temperature_switch])
disp 'You are reading input parameters from!'
% Get the parameters from input file:
Ir111_CTR_400C_Input_Par
% Choose coordinate system:
XY_coordinates = 'hex2rec';
% Choose detector type:
Integration_method = '2D_Det';
% Take a movie of the CTR:
movie_switch= 'no';
% Additional scattering features around the CTR to be processed:
the_ring = 'dont';
% Use this with Fe50Ag50 to distinguish first or second ctr10...
time_switch = 'second';
% =====
%%
switch XY_coordinates
case 'hex2rec'
```

```

[H,K,L,Int] = scantohk Clint(scanlogFile,[],[],cen,k,UB,[],[],...
[],[],[],binsize,roi,geometry);
case 'HK'
[H,K,L,Int] = scantohk Clint(scanlogFile,[],[],cen,UB,k,...
[],[],[],[],binsize,roi,geometry);
case 'gam_phi'
[L,Int,Gam,Phi] = scantointgamphi(scanlogFile,[],[],cen,UB,k,...
[],[],[],[],binsize,roi,geometry);
end
disp '=====
disp 'Size of Int'
size(Int)
disp '=====
% =====
%%
% Run ctr_analysis:
switch ctr_switch_2
case 'low'
ctr_analysis_low
case 'mid'
ctr_analysis_mid
case 'high'
ctr_analysis_high
end
% =====
% End of ctr_in.m
% =====

% =====
% ===== ctr_analysis_high.m =====
% =====
% This routine is executed by ctr_in.m
% The CTR's cross section with the Ewald Sphere is analysed on individual
% detector images.
% Sub-routines executed for analysis are:
% CreateMask0, CreateMask0_manual
% Sub_Back_high_roi
% Sub_poly_roi
% =====
% 2008_01_02 (MB) first version.
% 2008_01_11 (MB) movie option added.
% =====
%%
% Create a Mask around the centre of the detector:
% helps finding the maximum intensity value of the CTR
[SiY SiX] = size(Int(:,1));

i_end = length(Int(1,1,:));
i_end = int8(i_end);

for i=1:i_end

planeInt = Int(:,i);
iii=double(i);

% =====
% Choosing coordinates:
% =====
switch XY_coordinates

case 'hex2rec'

planeH = H(:,i);
planeK = K(:,i);
% Transform into rectangular coordinates:
H_Rec = 2.*planeH + planeK;

```

Matlab Routinen

```
K_Rec =          planeK;
% Display:
set(figure,'Units', 'pixels', 'Position', [650 150 1000 800])
surf(H_Rec,K_Rec,planeInt)
shading interp
view(2)

case 'gam_del'

    planeGam = Gam(:, :, i);
    planeDel = Del(:, :, i);
    % Display:
    set(figure,'Units', 'pixels', 'Position', [650 150 1000 800])
    surf(planeGam,planePhi,planeInt)
    shading interp
    view(2)

case 'HK'

    planeH = H(:, :, i);
    planeK = K(:, :, i);
    % Display:
    set(figure,'Units', 'pixels', 'Position', [650 150 1000 800])
    surf(planeH,planeK,planeInt)
    shading interp
    view(2)

end

% =====
% Choosing Integration Method:
% =====
switch Integration_method

case '2D_Det'

    CreateMask0_manual;
    % Find the location of the maximum intensity value in the plane:
    [row, col] = find((planeInt.*Mask0.*100000)>(round(max ...
        (max(planeInt.*Mask0.*100000))-1)));
    % Value of maximum and its X,Y position in a meshgrid:
    [SiY SiX] = size(planeInt);
    GX0 = col;
    PY0 = row;
    Int0 = planeInt(row,col);
    L_Val=L(PY0,GX0,i);
    disp('=====')
    disp('Maximum Intensity Value and index at X,Y')
    disp([Int0, iii, GX0, PY0])
    disp('=====')

case '0D_Det'
    disp('Choosing Point-Detector doesnt make sense for high L-Values')

end

% =====
switch movie_switch
case 'yes'
    % Movie Capturing:
    % Display the current Intensity plane
    % True Detector Aspect Ratio.
    % Settings for movie capturing:
    set(gca,'nextplot','replacechildren');
    colorbar
    set(figure(3),'Units', 'pixels', 'Position', [1550 180 1500 800])
        imagesc(log10((planeInt+1)))
        shading interp
```



```

        colorbar
        % Capture Movie Frame:
        CTR_Imc_high(iii)=getframe(gcf);
    end
    % =====
    % Data Analysis:
    % =====
    set(gcf,'Units','pixels','Position',[1550 180 1500 800])
        imagesc(log10((planeInt+1)))
        shading interp
    colorbar
    % Subtracting Background and Dirt/Bragg-Shoulders:
    Sub_Back_high_roi
    Sub_poly_roi

    Imc = planeInt.*MaskIm;
    disp('=====')
    disp('Integrated Intensity at L_Val with background subtracted')
    IntegrInten = sum(sum(Imc-Background.*MaskIm))
    L_Val
    Background
    disp('=====')
    % =====

    % Display Imc:
    set(gcf,'Units','pixels','Position',[0 0 1500 800])
        surf(log10(Imc))
        shading interp
        view(2)
    colorbar

    set(gcf,'Units','pixels','Position',[1550 180 1500 800])
    %pbaspect('manual')
    %pbaspect([2.4974 1 1])
    %pbaspect('auto')

    switch ctr_switch

    case 'ctr_10'
        L_Col_10_High(iii)=L_Val;
        IntegrInten_Col_10_High(iii)=IntegrInten;
        Background_Col(iii)=Background;

        %Wait for Figure to be closed:
        %uiwait
        figure(1)
        semilogy(L_Col_10_High,IntegrInten_Col_10_High)

    case 'ctr_01'
        L_Col_01_High(iii)=L_Val;
        IntegrInten_Col_01_High(iii)=IntegrInten;
        Background_Col(iii)=Background;

        %Wait for Figure to be closed:
        %uiwait
        figure(1)
        semilogy(L_Col_01_High,IntegrInten_Col_01_High)

    case 'ctr_11'
        L_Col_11_High(iii)=L_Val;
        IntegrInten_Col_11_High(iii)=IntegrInten;
        Background_Col(iii)=Background;

        %Wait for Figure to be closed:
        %uiwait
        figure(1)
        semilogy(L_Col_11_High,IntegrInten_Col_11_High)

```

Matlab Routinen

```
end

end
%%
% Save Options:
% =====
disp '=====
disp 'Do you want to save it using ctr_save_high ?'
disp '=====
ctr_switch
switch movie_switch
case 'yes'
    CTR_01_high_lr=CTR_Imc_high;
    movie2avi(CTR_01_high_lr,'CTR_11_high_lr111.avi', 'fps', 2, 'quality', 100)
end
% =====

%%
% =====
% This routine creates a polygonal ROI in planeInt, interactively:
% When called, the routine needs mouse-clicks for the corners
% of the desired ROI.
% =====
disp '=====
disp 'Please click around the area to be subtracted.'
disp '=====
Sub_Region=roipoly;
Sub_Int=Sub_Region.*planeInt - Sub_Region.*Background;
planeInt=planeInt-Sub_Int;
% =====

% =====
%          =====  rot_phi.m  =====
% =====
% This routine evaluates the rotation in phi from the angle in between the
% vector to the maximum Intensity (which is supposed to be the CTR) and the
% vector to the nominal position of the CTR.
%
% If no intensity-array of size equal to array hh1 is given as an input, the parameter l1 is
% interpreted as a given rotation angle!
%
% The rotation is then corrected in a hexagonal lattice frame.
% =====
% 2008/04/04: (MB)
% 2008/04/07: (MB) Maximum intensity is searched within an array now.
% =====
%%
function [hh1, kk1, HH1, KK1]=rot_phi(hh1, kk1, l1)

if nargin ~= 3
    error('Wrong number of input arguments')
end
%%
% =====
% Building a hexagonal lattice:
a0=2.8/sqrt(2);
c0=2.8*sqrt(3);
% Real Space:
a_vec=a0.*[1,0,0];
b_vec=a0.*[0,1,0];
c_vec=c0.*[0,0,1];
a_hex= a_vec;
b_hex= -0.5.*a_vec + sqrt(3).*b_vec./2;
c_hex= c_vec;
% =====
% Reciprocal Space:
```

```

a_hexreci= 2*pi.*cross(b_hex,c_hex)./dot(a_hex,cross(b_hex,c_hex));
b_hexreci= 2*pi.*cross(c_hex,a_hex)./dot(a_hex,cross(b_hex,c_hex));
c_hexreci= 2*pi.*cross(a_hex,b_hex)./dot(a_hex,cross(b_hex,c_hex));
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%
if size(l1)==size(hh1)
    % An array around the CTR and a possible Silver reflection:
    Mask=zeros(size(l1));
    [SiY SiX]=size(l1);
    for jj=round(SiX/3):round(SiX*2/3)
        for j=round(SiY/3):round(SiY*7/8)
            Mask(j,j)=1;
        end
    end
    [row col] = find(Mask.*l1>=max(max(Mask.*l1)));

    q_vec1=hh1(row,col).*a_hexreci + kk1(row,col).*b_hexreci;
    q_vec0=round(hh1(row,col)).*a_hexreci + round(kk1(row,col)).*b_hexreci;

    phi_rot = acos(dot(q_vec0,q_vec1)/(norm(q_vec0)*norm(q_vec1)))*180/pi;

    disp '=====
disp 'Found maximum intensity at:
[hh1(row,col) kk1(row,col)]
disp 'Rotating the arrays by phi:
[phi_rot]
disp '=====

elseif size(l1)==[1 1]
    phi_rot=l1;
    disp '=====
disp 'You wish to rotate by an angle of
[phi_rot]
disp '=====
else
    error('Wrong size of third input argument!')
end

% The rotation matrix:
RotMat_Phi=[cos(phi_rot*pi/180) -sin(phi_rot*pi/180) 0; ...
            sin(phi_rot*pi/180)  cos(phi_rot*pi/180) 0; ...
            0 0 1];

[SiY SiX]=size(hh1);
hh1=reshape(hh1, 1,SiY*SiX);
kk1=reshape(kk1, 1,SiY*SiX);
for j=1:(SiY*SiX)
    q_vec_i= hh1(1,j).*a_hexreci + kk1(1,j).*b_hexreci;
    q_vec_irot=[dot(RotMat_Phi(:,1),q_vec_i) dot(RotMat_Phi(:,2),q_vec_i) dot(RotMat_Phi(:,3),q_vec_i)];

    hh1(1,j) = dot([1 0 0],(q_vec_irot))/a_hexreci(1,1);
    kk1(1,j) = dot([0 1 0],(q_vec_irot-(hh1(1,j).*a_hexreci)))/b_hexreci(1,2);
end
hh1=real(reshape(hh1, SiY, SiX));
kk1=real(reshape(kk1, SiY, SiX));
HH1=2.*hh1 + kk1;
KK1=      kk1;

```

Anhang B Die fcc-Einheitszelle in der (111)-Oberflächennotation

In einem SXRD-Experiment wird die Einheitszelle des untersuchten Kristalls üblicherweise so aufgestellt, dass die a_3 -Achse eine Parallele zur Oberflächennormalen beschreibt. Diese Oberflächennotation bietet den Vorteil, dass der Impulsübertrag q_z senkrecht zur Oberfläche über die dritte Komponente des reziproken Gittervektor

$$G_{hkl} = ha_1^* + ka_2^* + la_3^* = H + K + L$$

beschrieben wird, während sich der Impulsübertrag q_{\parallel} in der Oberflächenebene über die ersten beiden Komponenten, H und K , wiedergeben lässt.

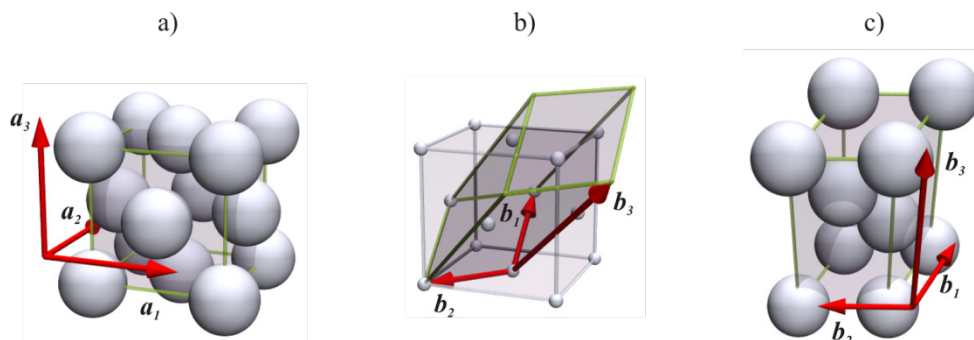


Abbildung 1: a) fcc-Einheitszelle. b) und die Oberflächeneinheitszelle eines fcc-Kristalls mit (111)-Orientierung.

Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Ir(111)-Oberfläche wurde demnach die Oberflächeneinheitszelle eines fcc-Kristall verwendet. Diese ist in Abbildung 1 zu-

Die fcc-Einheitszelle in der (111)-Oberflächennotation

sammen mit der geläufigen fcc-Einheitszelle dargestellt. Zwischen den zugehörigen reziproken Gittern gelten damit die Transformationsvorschriften

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{OF} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ -1 & 1 & 0 \\ 2 & 2 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{fcc}$$

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{fcc} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 2 & -2 & 1 \\ 2 & 4 & 1 \\ -4 & -2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{OF}$$

Einige Punkte der reziproken Gitter sind zur leichteren Identifizierung der im Rahmen dieser Arbeit an der Ir(111)-Oberfläche aufgenommenen Reflexe in Tab. 4 in beiden Notationen gegenübergestellt.

Tab. 4: Gegenüberstellung von (hkl)-Triplets entlang einiger CTRs in der Oberflächen- und der fcc-Notation. Bei den ganzzahligen ungemischten (hkl)-Triplets in der fcc-Notation sind Bragg-Reflexe zu beobachten.

h_{OF}	k_{OF}	l_{OF}	h_{fcc}	k_{fcc}	l_{fcc}
0	1	0	$-\frac{2}{3}$	$1\frac{1}{3}$	$-\frac{2}{3}$
0	1	2	0	2	0
0	1	5	1	3	1
1	0	0	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$-1\frac{1}{3}$
1	0	1	1	1	-1
1	0	4	2	2	0
1	1	0	0	2	-2
1	1	3	1	3	-1
1	1	6	2	0	4
2	0	0	$1\frac{1}{3}$	$1\frac{1}{3}$	$-2\frac{2}{3}$

Anhang C Abkürzungen

AES	Auger Electron Spectroscopy
ANKA	Ångströmquelle Karlsruhe
bcc	Body Centered Cubic
CTR	Crystal Truncation Rod
fcc	Face Centered Cubic
hcp	Hexagonal Close Packed
KS	Kurdjumov-Sachs (-Orientierung)
LEED	Low Energy Electron Diffraction
MBE	Molecular Beam Epitaxy
ML	Monolage
NW	Nishiyama-Wassermann (-Orientierung)
QMB	Quartz Micro Balance
RGA	Residual Gas Analyzer
RHEED	Reflection High Energy Electron Diffraction
SALAX	Surface Analysis by LEED, AES and X-Ray Diffraction
SLS	Swiss Light Source
SRO	Short Range Order
STM	Scanning Tunneling Microscopy
SXRD	Surface X-Ray Diffraction

Abkürzungen

UHV	U ltra h och v akuum
XPS	X - R ay P hotoelectron S pectroscopy
XRD	X - R ay D iffraction

Literaturverzeichnis

- [1] S. Sass.
The Substance of Civilization: Materials and Human History from the Stone-Age to the Age of Silicon.
Arcade Publishing, (1999).
- [2] R. R. Boyer and R. D. Briggs.
The use of beta titanium alloys in the aerospace industry.
Journal of Materials Engineering and Performance **14**, 681-685, (2005).
- [3] T. B. Massalski and H. Okamoto.
Binary Alloy Phase Diagrams.
ASM International, (1990).
- [4] J. Tersoff.
Surface-Confined Alloy Formation in Immiscible Systems.
Physical Review Letters **74**, 434-437, (1995).
- [5] A. Christensen, A. V. Ruban, et al.
Phase diagrams for surface alloys.
Physical Review B **56**, 5822-5834, (1997).
- [6] M. Watanabe and S. Motoo.
Electrocatalysis by Ad-Atoms .3. Enhancement of Oxidation of Carbon-Monoxide on Platinum by Ruthenium Ad-Atoms.
Journal of Electroanalytical Chemistry **60**, 275-283, (1975).
- [7] J. C. Davies, J. Bonde, A. Logadottir, J. K. Norskov and I. Chorkendorff.
The ligand effect: CO desorption from Pt/Ru catalysts.

- Fuel Cells* **5**, 429-435, (2005).
- [8] M. T. M. Koper.
Electrocatalysis on bimetallic and alloy surfaces.
Surface Science **548**, 1-3, (2004).
- [9] E. D. Tober, R. F. C. Farrow, et al.
Self-assembled lateral multilayers from thin film alloys of immiscible metals.
Physical Review Letters **81**, 1897-1900, (1998).
- [10] E. D. Tober, R. F. Marks, et al.
Magnetoresistance of self-assembled lateral multilayers.
Applied Physics Letters **77**, 2728-2730, (2000).
- [11] A. Currie Munce and J.-A. Thiele.
Hitachi's Overseas Research on Hard Disk Drive.
Hitachi Review **55**, (2006).
- [12] Z. Q. Qiu, J. Pearson and S. D. Bader.
Magnetic Phase-Transition of Ultrathin Fe Films on Ag(111).
Physical Review Letters **67**, 1646-1649, (1991).
- [13] H. Noro, R. Persaud and J. A. Venables.
Surface diffusion of Ag on Fe(110).
Surface Science **358**, 879-884, (1996).
- [14] V. Ozolins, M. Asta and J. J. Hoyt.
Elastic relaxations in ultrathin epitaxial alloy films.
Physical Review Letters **88**, -, (2002).
- [15] B. Yang, T. Muppidi, V. Ozolins and M. Asta.
First-principles theory of nanoscale pattern formation in ultrathin alloy films: A comparative study of Fe-Ag on Ru(0001) and Mo(110) substrates.
Physical Review B **77**, 205408, (2008).
- [16] P. F. Verhulst.
Notice sur la loi que la population poursuit dans son accroissement.
Corresp. Math. Phys. **10**, 113-121, (1838).
- [17] J. W. Cahn and J. E. Hilliard.
Free Energy of a Nonuniform System .1. Interfacial Free Energy.
Journal of Chemical Physics **28**, 258-267, (1958).
- [18] K. Binder and D. Stauffer.
Theory for Slowing down of Relaxation and Spinodal Decomposition of Binary-Mixtures.
Physical Review Letters **33**, 1006-1009, (1974).
- [19] J. S. Langer and M. Baron.
Theory of Early-Stage Spinodal Decomposition.
Annals of Physics **78**, 421-452, (1973).
- [20] E. P. Butler and G. Thomas.

- Structure and Properties of Spinodally Decomposed Cu-Ni-Fe Alloys.
Acta Metallurgica **18**, 347-356, (1970).
- [21] G. Lauhoff, T. Suzuki and A. Toporov.
Magnetic properties and structure of (Co-Ni)₃Pt alloy films.
Journal of Applied Physics **100**, -, (2006).
- [22] B. Lu and D. K. Weller.
Perpendicular magnetic recording media with laminated magnetic layer structure.
U.S. Patent Application No. 6, 881, 503, (2005).
- [23] R. C. Egeberg, S. Dahl, et al.
N₂ dissociation on Fe(110) and Fe/Ru(0001): what is the role of steps?
Surface Science **491**, 183-194, (2001).
- [24] M. Watanabe and S. Motoo.
Electrocatalysis by Ad-Atoms .2. Enhancement of Oxidation of Methanol on Platinum by Ruthenium Ad-Atoms.
Journal of Electroanalytical Chemistry **60**, 267-273, (1975).
- [25] C. Lu, C. Rice, et al.
UHV, electrochemical NMR, and electrochemical studies of Platinum/Ruthenium fuel cell catalysts.
Journal of Physical Chemistry B **106**, 9581-9589, (2002).
- [26] L. P. Nielsen, F. Besenbacher, et al.
Initial Growth of Au on Ni(110) - Surface Alloying of Immiscible Metals.
Physical Review Letters **71**, 754-757, (1993).
- [27] L. P. Nielsen, F. Besenbacher, I. Stensgaard and E. Laegsgaard.
Dealloying Phase-Separation during Growth of Au on Ni(110).
Physical Review Letters **74**, 1159-1162, (1995).
- [28] A. G. Khachaturyan.
Theory of Structural Transformations in Solids.
John Wiley & Sons. Inc., (1983).
- [29] F. Ducastelle.
Order and Phase Stability in Alloys.
North-Holland/Elsevier Science Publishers, Amsterdam, (1991).
- [30] D. d. Fontaine.
Configurational Thermodynamics of Solid Solutions.
Solid State Physics, Academic Press, New York, (1979).
- [31] J. M. Cowley.
An Approximate Theory of Order in Alloys.
Physical Review **77**, 669-675, (1950).
- [32] G. H. Vineyard.
Theory of Order-Disorder Kinetics.

- Physical Review* **102**, 981-992, (1956).
- [33] W. Hume-Rothery and H. M. Powell.
On the theory of super-lattice structures in alloys.
Zeitschrift Fur Kristallographie **91**, 23-47, (1935).
- [34] S. S. A. Razee, R. Prasad and R. M. Singru.
The electronic structure, and magnetic and structural properties of Fe-Cu and Fe-Ag alloys.
Journal of Physics-Condensed Matter **9**, 4455-4466, (1997).
- [35] H. Reichert, A. Schops, et al.
Competition between order and phase separation in Au-Ni.
Physical Review Letters **95**, -, (2005).
- [36] C. Dressler, G. Abadias, et al.
Anisotropic modulated structures upon annealing of epitaxial AuNi ultrathin films on Au(001).
Applied Physics Letters **72**, 2241-2243, (1998).
- [37] J. Dalmas, H. Oughaddou, et al.
Ordered surface alloy formation of immiscible metals: The case of Pb deposited on Ag(111).
Physical Review B **72**, -, (2005).
- [38] M. Asta.
Effektive Pair Interactions and Stripe Phase Formation of CoAg/M0(110),
Persönliche Mitteilung, Stuttgart, (2006).
- [39] F. R. D. Boer.
Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys (Cohesion and Structure, Vol 1) (Gebundene Ausgabe).
North-Holland Publishing Co, (1988).
- [40] G. E. Thayer, V. Ozolins, et al.
Role of stress in thin film alloy thermodynamics: Competition between alloying and dislocation formation.
Physical Review Letters **86**, 660-663, (2001).
- [41] M. Becker, H. Keller and H. Dosch.
Phase Segregation in Ultrathin Films of Bulk Immiscible Metals.
unpublished (2008).
- [42] M. Becker.
Spannungsinduziertes Legieren und Entmischen an metallischen Grenzflächen.
Diplomarbeit, Universität Stuttgart, (2004).
- [43] M. Onink, C. M. Brakman, et al.
The Lattice-Parameters of Austenite and Ferrite in Fe-C Alloys as Functions of Carbon Concentration and Temperature.
Scripta Metallurgica Et Materialia **29**, 1011-1016, (1993).
- [44] C. L. Chien and K. M. Unruh.

- Magnetic-Properties and Hyperfine Interactions in Concentrated Fe-Ag Alloys.
Physical Review B **28**, 1214-1218, (1983).
- [45] J. J. Hauser.
Amorphous Ferromagnetic Ag-X (X=Ni, Co, Gd) Alloys.
Physical Review B **12**, 5160-5165, (1975).
- [46] N. Kataoka, K. Sumiyama and Y. Nakamura.
Magnetic-Properties of High-Concentration Fe-Ag Alloys Produced by Vapor Quenching.
J PHYS F MET PHYS **15**, 1405-1411, (1985).
- [47] S. Kahl and H. T. Krebs.
Supersaturation of single-phase crystalline Fe(Ag) alloys to 40 at. % Ag by pulsed laser deposition.
Physical Review B **63**17, -, (2001).
- [48] M. A. Morales, E. C. Passamani and E. Baggio-Saitovitch.
Fe-57 diluted in a Ag film prepared by vapor quenching: Nanostructure formation and magnetic behavior.
Physical Review B **66**, -, (2002).
- [49] D. Tian, H. Li, F. Jona and P. M. Marcus.
Study of the Growth of Fe on Ru(0001) by Low-Energy Electron-Diffraction.
Solid State Communications **80**, 783-787, (1991).
- [50] E. Bauer and J. H. Vandermerwe.
Structure and Growth of Crystalline Superlattices - from Monolayer to Superlattice.
Physical Review B **33**, 3657-3671, (1986).
- [51] L. A. Bruce and H. Jaeger.
Geometric Factors in Fcc and Bcc Metal-on-Metal Epitaxy .3. Alignments of (111) Fcc-(110) Bcc Epitaxed Metal Pairs.
Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties **38**, 233-240, (1978).
- [52] C. Egawa, T. Aruga and Y. Iwasawa.
Epitaxial-Growth of Fe Overlayers on the Ru(001) Surface.
Surface Science **188**, 563-574, (1987).
- [53] C. Egawa, T. Aruga and Y. Iwasawa.
Epitaxial-Growth of an Fe Overlayer on a Ru(001) Surface and Adsorption of Co and Nh₃ on the Fe Commensurate Overlayer.
Surface Science **185**, L506-L510, (1987).
- [54] J. Kolaczkiwicz and E. Bauer.
Growth and thermal stability of ultrathin films of Fe, Ni, Rh and Pd on the Ru(0001) surface.
Surface Science **423**, 292-302, (1999).
- [55] M. Desantis, A. Deandres, et al.

- Anomalous X-Ray-Diffraction of an Hexagonal Fe/Ru Superlattice.
Physical Review B **46**, 15465-15471, (1992).
- [56] M. C. Saintlager, D. Raoux, et al.
Hexagonal Packing of Fe Layers in Fe/Ru Superlattices.
Physical Review B **51**, 2446-2456, (1995).
- [57] S. Andrieu, M. Piecuch and J. F. Bobo.
Fe Growth on (0001) Hcp Ru and (111) Fcc Ir - Consequences for Structural and Magnetic-Properties.
Physical Review B **46**, 4909-4916, (1992).
- [58] H. Zajonz, D. Gibbs, A. P. Baddorf and D. M. Zehner.
Nanoscale strain distribution at the Ag/Ru(0001) interface.
Physical Review B **67**, -, (2003).
- [59] W. L. Ling, J. C. Hamilton, et al.
Herringbone and triangular patterns of dislocations in Ag, Au, and AgAu alloy films on Ru(0001).
Surface Science **600**, 1735-1757, (2006).
- [60] R. Q. Hwang, J. C. Hamilton, J. L. Stevens and S. M. Foiles.
Near-Surface Buckling in Strained Metal Overlayer Systems.
Physical Review Letters **75**, 4242-4245, (1995).
- [61] B. Voigtlander, G. Meyer and N. M. Amer.
Epitaxial-Growth of Fe on Au(111) - a Scanning Tunneling Microscopy Investigation.
Surface Science **255**, L529-L535, (1991).
- [62] S. Andrieu, M. Piecuch, L. Hennet, J. Hubsch and E. Snoeck.
Weak Ferromagnetic Bct Iron Phase in (100) Feir Superlattices.
Europhysics Letters **26**, 189-195, (1994).
- [63] K. Von Bergmann, S. Heinze, et al.
Observation of a complex nanoscale magnetic structure in a hexagonal Fe monolayer.
Physical Review Letters **96**, -, (2006).
- [64] N. R. Gall', E. V. Rut'kov and A. Y. Tontegode.
Interaction of silver atoms with iridium and with a two-dimensional graphite film on iridium: Adsorption, desorption, and dissolution.
Physics of the Solid State **46**, 371-377, (2004).
- [65] J. Als-Nielsen.
Elements of Modern X-ray Physics.
Wiley, (2001).
- [66] A. Guinier.
X-Ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies.
Dover Publications, (1994).
- [67] D. E. Sands.

- Introduction to Crystallography.*
Dover Publications, (1994).
- [68] B. E. Warren.
X-Ray Diffraction.
Dover Publications, (1990).
- [69] W. Friedrich, P. Knipping and M. Laue.
Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen.
Ann. Phys. 971, (1913).
- [70] H. F. Baker.
Alternants and continuous groups.
Proceedings of the London Mathematical Society **3**, 24-47, (1906).
- [71] A. P. Baddorf, V. Jahns, D. M. Zehner, H. Zajonz and D. Gibbs.
Relaxation and thermal expansion of Ru(0001) between 300 and 1870 K and the influence of hydrogen.
Surface Science **498**, 74-82, (2002).
- [72] S. R. Andrews and R. A. Cowley.
Scattering of X-rays from crystal surfaces.
J. Phys. C: Solid State Phys. **18**, 6427-6439, (1985).
- [73] I. K. Robinson.
Crystal Truncation Rods and Surface-Roughness.
Physical Review B **33**, 3830-3836, (1986).
- [74] E. Vlieg
A concise ROD manual.
Manual, Nijmegen, 11, (2001).
- [75] H. Dosch.
Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces: Evanescent x-ray and neutron scattering.
Springer, Berlin / Heidelberg, (1992).
- [76] H. Zajonz, D. Gibbs, A. P. Baddorf, V. Jahns and D. M. Zehner.
Structure and growth of strained Cu films on Ru(0001).
Surface Science **447**, L141-L146, (2000).
- [77] W. Schweika.
Disordered Alloys: Diffuse Scattering and Monte Carlo Simulations.
Springer, (1998).
- [78] C. Davisson and L. H. Germer.
Diffraction of electrons by a crystal of nickel.
Physical Review **30**, 705-740, (1927).
- [79] C. Davisson and L. H. Germer.
The scattering of electrons by a single crystal of nickel.
Nature **119**, 558-560, (1927).

- [80] P. Auger.
Sur l'effet photoélectrique composé.
J. Phys. Radium. 205-208, (1925).
- [81] J. J. Lander.
Auger Peaks in the Energy Spectra of Secondary Electrons from Various Materials.
Physical Review **91**, 1382-1387, (1953).
- [82] P. Nolte.
Reflektionsdifferenzspektroskopie,
Persönliche Mitteilung, Stuttgart, (2006).
- [83] H. Reichert.
Geplante Experimente an flüssigen Galliumoberflächen,
Persönliche Mitteilung, Stuttgart, (2007).
- [84] P. D. Reed, C. M. Comrie and R. M. Lambert.
Chemisorption, Surface Structural Chemistry, and Electron-Impact Properties of Carbon-Monoxide on Ru(101).
Surface Science **59**, 33-45, (1976).
- [85] A. Stierle, A. Steinhauser, et al.
Dedicated Max-Planck beamline for the in situ investigation of interfaces and thin films.
Review of Scientific Instruments **75**, 5302-5307, (2004).
- [86] B. D. Patterson, R. Abela, et al.
The Materials Science Beamline at the Swiss Light Source: design and realization.
Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment **540**, 42-67, (2005).
- [87] E. Vlieg
From beam time to structure factors.
Manual, Nijmegen, 11, (2001).
- [88] J. M. Bloch.
Angle and Index Calculations for a Z-Axis X-Ray Diffractometer.
Journal of Applied Crystallography **18**, 33-36, (1985).
- [89] O. Bunk and M. M. Nielsen.
Angle calculations for a z-axis/(2S+2D) hybrid diffractometer.
Journal of Applied Crystallography **37**, 216-222, (2004).
- [90] E. D. Specht and F. J. Walker.
A Method for the Accurate Determination of Crystal Truncation Rod Intensities by X-Ray-Diffraction.
Journal of Applied Crystallography **26**, 166-171, (1993).
- [91] E. Vlieg.
Integrated intensities using a six-circle surface X-ray diffractometer.

- Journal of Applied Crystallography* **30**, 532-543, (1997).
- [92] R. Wu and A. J. Freeman.
Antiferromagnetic Ordering of Fe/Ru(0001).
Physical Review B **44**, 4449-4454, (1991).
- [93] J. S. Langer, M. Baron and H. D. Miller.
New Computational Method in Theory of Spinodal Decomposition.
Physical Review A **11**, 1417-1429, (1975).
- [94] J. M. Hyde, M. K. Miller, et al.
Spinodal Decomposition in Fe-Cr Alloys - Experimental-Study at the Atomic-Level and Comparison with Computer-Models .2. Development of Domain Size and Composition Amplitude.
Acta Metallurgica Et Materialia **43**, 3403-3413, (1995).
- [95] Y. H. Lu, Q. Sun, Y. Jia and P. He.
Adsorption and diffusion of adatoms on Ru(0001): A first-principles study.
Surface Science **602**, 2502-2507, (2008).
- [96] J. E. Houston, C. H. F. Peden, P. J. Feibelman and D. R. Hamann.
Observation of a True Interface State in Strained-Layer Cu Adsorption on Ru (0001).
Physical Review Letters **56**, 375-377, (1986).
- [97] J. A. Rodriguez, R. A. Campbell and D. W. Goodman.
Interaction of Ultrathin Films of Cu with Rh(100) and Ru(0001) - an Xps Study.
Journal of Physical Chemistry **95**, 2477-2483, (1991).
- [98] J. A. Rodriguez and D. W. Goodman.
The Nature of the Metal Metal Bond in Bimetallic Surfaces.
Science **257**, 897-903, (1992).
- [99] M. Asta.
Phase Segregation and Stripe Phases of FeAg/Ru(0001),
Persönliche Mitteilung, Stuttgart, (2006).
- [100] C. Stampfl, A. Soon, S. Piccinin, H. Q. Shi and H. Zhang.
Bridging the temperature and pressure gaps: close-packed transition metal surfaces in an oxygen environment.
Journal of Physics-Condensed Matter **20**, -, (2008).
- [101] A. Stierle.
Tri-layer oxide structures and the orientation of their superstructure unit cells,
Persönliche Mitteilung, Stuttgart, (2008).
- [102] E. Prince
International Tables for Crystallography Volume C
Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, (2004).
- [103] J. Sedivy.

X-Ray Determination of the Debye Temperature of Polycrystalline Solids with Account of Absorption and Primary Extinction.

Phys. Stat. Sol. (a) **3**, 791, (1970).

[104] V. Jahns, D. M. Zehner, G. M. Watson and D. Gibbs.

Structure and phase behavior of the Ir(001) surface: X-ray scattering measurements.

Surface Science **430**, 55-66, (1999).

[105] C. M. Chan, E. D. Williams and W. H. Weinberg.

Debye Temperatures of the (110) and (111) Surfaces of Iridium by Leed.

Surface Science **82**, L577-L581, (1979).

Danksagung

Es ist mir ein besonderes Anliegen, den Kollegen und Freunden, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit einen nicht zu unterschätzenden Beitrag geleistet haben, meinen herzlichen Dank auszudrücken.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Helmut Dosch für die freundliche Aufnahme in seiner Abteilung und die Möglichkeit die Forschung im Rahmen meiner Dissertation am Max-Planck-Institut für Metallforschung durchführen zu können.

Herrn Prof. Dr. Peter Michler gilt mein Dank für die Übernahme des Mitberichts und das Interesse an meiner Arbeit.

Herrn Dr. Hubert Keller, geb. Zajonz, danke ich für die langjährige Betreuung meiner Arbeit, die vielen, angeregten Diskussionen, die stets vorhandene Unterstützung bei beim Aufbau der UHV-Anlage und während der diversen Strahlzeiten an Synchrotronstrahlungsquellen sowie die Freiheit bei der Gestaltung meiner Arbeit.

Frau Annette Weisshardt und Herrn Rolf Henes danke ich für die stets exzellenten Proben, deren anspruchsvolle Präparation so manche Stunde verschlungen haben dürfte und ohne die das Gelingen dieser Arbeit kaum möglich gewesen wäre.

Den früheren Gruppenmitgliedern Bernd Steinheil, Martino Saracino und Felix Maye danke ich für ihre aufopferungsvolle Unterstützung während den Strahlzeiten und für die freundschaftliche Atmosphäre.

Die zahlreichen, fruchtbaren Diskussionen zur Theorie zweidimensionaler Legierungen, die ich mit Dr. Alejandro Díaz Ortiz, Dr. Vladimir Bugaev, Dr. Oleg Shchyglo, Dr. Alexander Udyanski und Prof. Dr. Mark Asta führen konnte, haben mir stets Freude bereitet und verpflichten mich zu Dank.

Danksagung

Den MitarbeiterInnen der Feinmechanikwerkstatt am MPI-MF sowie der Werkstatt am ITAP danke ich für die stets unkomplizierte Abwicklung auch schwieriger und dringlicher Aufträge rund um meine UHV-Kammer.

Frank Adams, Ernst Günther, Wolfgang Stiepany, Peter Andler, Longinus Raschke, Stefan Weber und Peter Schützendübe danke ich für ihre zahlreichen Hilfestellungen bei technischen Fragen.

Ralf Waigel und Dr. Nikolai Kasper danke ich für ihre Unterstützung während der Strahlzeiten an der MPI-MF-Beamline an der Ångströmquelle Karlsruhe.

Dr. Philip Willmott, Cristian Schlepütz, Matts Björck, Michael Lange und Dominik Meister danke ich für die Unterstützung im Rahmen der Strahlzeit an der MS-Beamline an der Swiss Light Source.

Mein Dank gilt auch den hier nicht namentlich erwähnten Abteilungsmitgliedern, die zu einem stets angenehmen, freundschaftlichen Arbeitsumfeld beigetragen haben.

Mit Philipp Nolte habe ich das Büro seit dem Ende meiner Diplomarbeit bis zum Ende unserer Doktorarbeiten geteilt. Ich danke im herzlich für die angenehme Zeit, die vielen fruchtbaren Diskussionen und seinen bissigen Humor.

Meiner Familie und meiner Freundin Verena bin ich zu besonderem Dank verpflichtet. Sie haben mir stets alle erdenkliche Unterstützung gewährt und es mir so ermöglicht, mich ganz auf meine Arbeit zu konzentrieren.