

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Strukturelle Oberflächenuntersuchungen
an
Quasikristallen und Approximanten

Christina Cecco

aus

Konstanz

2003

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. G. Krausch betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 8. Juli 2003

Dissertation eingereicht am 8. Juli 2003

1. Gutachter: Prof. Dr. G. Krausch

2. Gutachter: Prof. Dr. P. Gille

Mündliche Prüfung am 29. Juli 2003

Für Tina ganz allein...

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1	
Einleitung und Motivation	1
Kapitel 2	
Quasikristalle	7
2.1 Beschreibung quasikristalliner Strukturen.....	7
2.2 Dekagonale Quasikristalle	12
2.2.1 Dekagonale Al-Ni-Co Quasikristalle.....	14
2.2.2 Das Konzept der <i>inclined netplanes</i>	19
2.3 Ikosaedrische Quasikristalle	21
2.3.1 Der orthorhombische ξ' -Al-Pd-Mn Approximant.....	22
2.4 Quasikristalloberflächen	26
Kapitel 3	
Experimentelle Methoden und Apparaturen	31
3.1 Probenpräparation	32
3.1.1 Sputtern und Heizen.....	32
3.1.2 Spalten im UHV	34
3.1.3 Flashen	35
3.2 Beugungsmethoden.....	37
3.2.1 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)	40
3.2.2 Beugung hochenergetischer Elektronen (RHEED)	42
3.2.3 Helium-Atomstreuung (HAS).....	45
3.2.4 Filmwachstum.....	47
3.3 Rastersondentechniken	49
3.3.1 Rastertunnelmikroskopie (STM)	49
3.3.2 Rasterkraftmikroskopie (SFM)	53
3.3.3 Bemerkungen zum Auflösungsvermögen.....	61

3.4	Messapparaturen	63
3.4.1	Die MBE-Anlage in Konstanz	63
3.4.2	Die HAS-Anlage in Berlin	64
3.4.3	Die SFM-Anlage in München	64
Kapitel 4		
Phasenübergänge und Gleichgewichtsoberfläche		67
4.1	Dekagonale Al-Ni-Co Quasikristalle	68
4.1.1	Die zehnzählige Fläche: d-Al-Ni-Co (00001)	69
4.1.2	Die zweizählige Fläche: d-Al-Ni-Co (10000)	91
4.2	ξ' -Al-Pd-Mn Approximant	109
4.2.1	RHEED und STM	109
4.2.2	LEED und HAS	113
4.3	Diskussion	119
Kapitel 5		
Spaltexperimente		121
5.1	d-Al-Ni-Co Quasikristalle	124
5.1.1	Zehnzählige [00001]-Achse	124
5.1.2	Zweizählige [10000]-Achse	127
5.2	ξ' -Al-Pd-Mn Approximant	131
5.3	Das Dämpfungssignal	134
5.4	Modifikation der Oberfläche	138
5.5	Diskussion	140
Kapitel 6		
Zusammenfassung		147
 Literaturverzeichnis		153
 Publikationen und Konferenzbeiträge		171
 Lebenslauf		173
 Danksagung		175

Kapitel 1

Einleitung und Motivation

Mit der Entdeckung der Quasikristalle begann 1982 eine der wichtigsten Entwicklungen der Festkörperphysik der letzten 20 Jahre, die zur Entstehung eines völlig neuen Zweiges führte. Quasikristalle sind eine neue Form fester Materie, die sich von den beiden anderen bekannten Formen, den kristallinen und den amorphen Festkörpern grundlegend unterscheidet. Sie zeichnet sich durch eine neue Art der langreichweitigen Translationsordnung, die Quasiperiodizität aus und weist nicht-kristallographische Orientierungsordnung auf, verbunden mit klassisch verbotenen fünf-, acht-, zehn- und zwölfzähligen Rotationssymmetrien im reziproken Raum.

Dan Shechtman entdeckte den ersten ikosaedrischen Quasikristall im binären Al-Mn-Legierungssystem bereits 1982. Er beobachtete ein Elektronen-Beugungsbild mit fünfzähliger Symmetrie [1], was damals als unmöglich galt, da diese ikosaedrische Symmetrie nicht mit einer periodischen Translationsordnung vereinbar ist. Viel Unglaube verzögerte den Weg dieser Entdeckung in die Literatur um zwei Jahre [1-4]. Erst nachdem akzeptiert war, dass Bragg-Reflexion und damit die Erzeugung scharfer Beugungsbilder durch aperiodische Strukturen möglich [5] und das Paradigma der Periodizität in der Kristallographie zu revidieren ist [6], wurden die Quasikristalle als eine in der Tat neue Form der Materie anerkannt. Mittlerweile rangiert die erste Veröffentlichung „*Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry*“ von Shechtman *et al.* [1], die die Entdeckung der Quasikristalle dokumentiert, auf Rang acht der „*Physical Review Letter's Top Ten*“ Zitierliste.

Bald nach der Entdeckung der ikosaedrischen Quasikristalle fand man heraus, dass die Quasikristallinität nicht auf ikosaedrische Phasen beschränkt ist. Es wurden Quasikristalle mit oktagonalen (achtzähligen), dekadonalen (zehnzähligen) und

dodekagonalen (zwölfzähligen) Rotationssymmetrien in ihren Beugungsbildern gefunden [7]. Diese Quasikristalle weisen Quasiperiodizität in einer Ebene auf und besitzen eine kristalline, periodische Achse senkrecht zur quasiperiodischen Ebene. Man bezeichnet sie als zweidimensionale Quasikristalle, im Gegensatz zu den in drei Dimensionen quasiperiodischen ikosaedrischen Quasikristallen. Die Quasikristallforschung konzentriert sich auf die Untersuchung ikosaedrischer und dekagonaler Phasen (vgl. Abb. 1.1), während die Bedeutung der oktagonalen und dodekagonalen Phasen wesentlich geringer ist, da sie bisher nicht in ausreichender Größe hergestellt werden können.

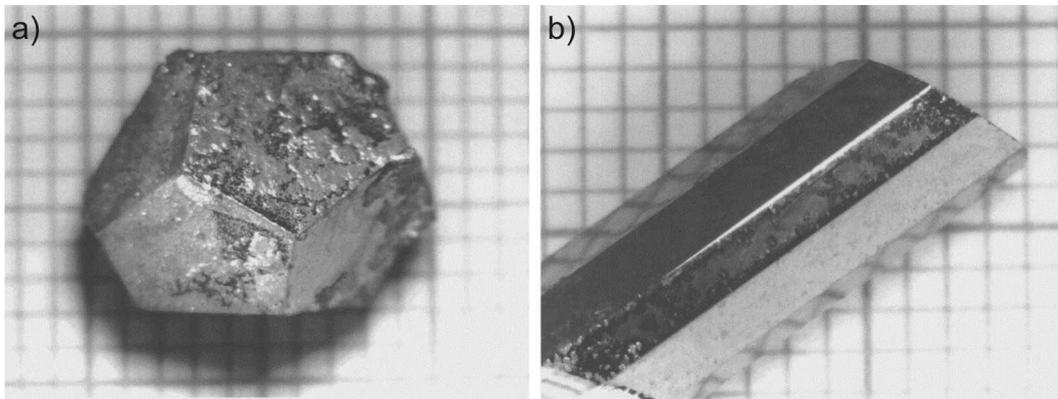


Abbildung 1.1: a) Ikosaedrischer Al-Pd-Mn Quasikristall. b) Dekagonaler Al-Ni-Co Quasikristall (aus [8]). Die Morphologie spiegelt eindrucksvoll die Symmetrieeigenschaften der Strukturen wider; der Hintergrund zeigt Millimeterpapier.

Quasikristalline Phasen treten in - meist ternären - Legierungssystemen auf, setzen sich also aus metallischen Elementen zusammen. Sie lassen sich nach ihren Bestandteilen in zwei Gruppen klassifizieren: die Al-TM Klasse (TM: Transition Metal), die zu einem hohen Prozentsatz (etwa 60 - 70%) Al enthält und daneben hauptsächlich Übergangsmetalle wie Fe, Co, Ni, und die Zn-Mg-Al Klasse, die oft Seltene Erden, jedoch keine Übergangsmetalle enthält [9, 10]. Mittlerweile wurden auch binäre, Cd-basierte stabile Quasikristalle entdeckt [11]. Die bekanntesten und am besten charakterisierten Systeme - weil in guter Qualität und ausreichender Größe herstellbar - sind ikosaedrische Al-Pd-Mn (i-Al-Pd-Mn) und dekagonale Al-Ni-Co (d-Al-Ni-Co) Quasikristalle.

Das wissenschaftliche Interesse an Quasikristallen beschränkt sich keineswegs auf deren faszinierende, außergewöhnliche Struktur. Diese Materialien weisen einige sehr exotische und durchaus technologisch interessante Eigenschaften auf, die teilweise bereits ihren Weg in die Anwendung gefunden haben [12-14]. Während der ersten Jahre der Quasikristall-Forschung ergab sich zunächst, dass ihre physikalischen Eigenschaften jenen kristalliner oder amorpher Materialien entsprechender Zusammensetzungen enttäuschend ähnlich waren. Später erkannte man, dass die anfangs untersuchten thermodynamisch metastabilen quasikristallinen Phasen signifikante strukturelle Unordnung und nicht zu vernachlässigende Anteile sekundärer Phasen aufwiesen. Erst mit der Entdeckung der thermodynamisch stabilen Quasikristalle Ende der 80er-Jahre [10], die ein hohes Maß an struktureller Perfektion aufweisen, eröffnete sich der Weg zur Entdeckung zahlreicher ungewöhnlicher physikalischer Eigenschaften quasikristalliner Materialien. Die Interpretation und das Verständnis all dieser Phänomene gestalten sich jedoch sehr schwierig und bedeuten nach wie vor eine große Herausforderung, da die Quasiperiodizität die Anwendung üblicher theoretischer Konzepte, die auf der Translationsinvarianz der periodischen Materie basieren, ausschließt. Eine äquivalente Theorie für quasiperiodische Strukturen existiert bisher nicht. Oftmals approximiert man in der theoretischen Behandlung die Eigenschaften quasikristalliner Strukturen durch Berechnungen für so genannte Approximanten. Dies sind komplexe kristalline - also periodische - Legierungen, die in ihrer Zusammensetzung und ihrer lokalen Struktur derjenigen der entsprechenden Quasikristalle sehr ähnlich sind und oftmals auch sehr ähnliche physikalische Eigenschaften aufweisen [12]. Einen zusammenfassenden Überblick über die bis 1998 entdeckten Besonderheiten der physikalischen Eigenschaften quasikristalliner Materialien bietet das von Stadnik herausgegebene Buch „*Physical Properties of Quasicrystals*“ [12]. Einige der wichtigsten und vom technologischen Standpunkt aus interessantesten physikalischen Eigenschaften der Quasikristalle werden im Folgenden beschrieben.

Quasikristalle besitzen einen für metallische Legierungen völlig unerwartet hohen elektrischen Widerstand, sowie einen negativen Temperaturkoeffizienten desselben [15]. In dekadonalen Quasikristallen zeigt sich eine starke Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit. Während sie entlang der periodischen Richtung hohe Werte und metallischen Charakter aufweist, findet man in den quasiperiodischen Ebenen sehr niedrige Werte und fast halbleitendes Verhalten.

Die elektronische Struktur der Quasikristalle weist eine teilweise stark verminderte Zustandsdichte bei der Fermi-Energie auf, die als *Pseudogap* bezeichnet wird. Theoretische Berechnungen sagen dies vorher. Für einige ikosaedrische Quasikristalle

konnte das *Pseudogap* bereits nachgewiesen werden, bei dekadonalen Quasikristallen deuten die experimentellen Ergebnisse stark auf seine Existenz hin [12].

Eine weitere interessante und anhand der konstituierenden Komponenten unvermutete Eigenschaft quasikristalliner Materialien ist ihre geringe Wärmeleitfähigkeit [16]. Sie liegt bei Raumtemperatur in der Größenordnung jener von Zirkonia und gleicht im Temperaturbereich einiger 100 °C viel mehr jener keramischer Isolatoren als jener reiner Metalle. Zusammen mit den ebenfalls sehr geringen Ausdehnungskoeffizienten, der Härte und der Eigenschaft, bei höheren Temperaturen an Duktilität zu gewinnen, bieten quasikristalline Materialien großes Potential für die Anwendung als thermische Barriere zur Hitzeisolation bei gleichzeitig hoher Beanspruchbarkeit [13, 17]. Die Beschichtung von Turbinenschaufeln ist auf diesem Sektor in der Entwicklung, der Einsatz in Motoren und Getrieben wird ebenfalls diskutiert.

Darüber hinaus machen eine geringe Oberflächenspannung, Abriebfestigkeit und geringe Reibungskoeffizienten quasikristalline Materialien interessant für die Beschichtungstechnik [17]. Es hat sich gezeigt, dass die Oberflächenenergie quasikristalliner Oberflächen eher jener des Teflons gleicht als jener von Metallen oder Al-Oxid [18], woraus ein Anti-Haft-Verhalten resultiert [19]. Diese Eigenschaft findet bereits in der Beschichtung von Bratpfannen industrielle Anwendung. Die gemessenen Reibungskoeffizienten an Quasikristalloberflächen sind niedriger als man für eine Metalllegierung erwarten würde und mit jenen sehr harter Materialien wie Diamant vergleichbar [18].

Zahlreiche der sowohl wissenschaftlich als auch technologisch interessanten Eigenschaften der Quasikristalle involvieren Phänomene, die direkt mit deren Oberflächeneigenschaften in Zusammenhang stehen. Dies motiviert die grundlegende Untersuchung quasikristalliner Oberflächen, um letztlich zu erfahren, ob und in welcher Weise die interessierenden Eigenschaften mit der ungewöhnlichen Struktur des Volumens zusammenhängen. Hierzu bedarf es der Kenntnis der Struktur der Oberfläche, ihrer Zusammensetzung und ihrer physikalischen Eigenschaften. Eine zentrale Frage ist hierbei, ob sich die quasikristalline Struktur bis hin zur Oberfläche fortsetzt und derjenigen des Volumens entspricht. Auch der Einfluss des unter Umgebungsbedingungen allgegenwärtigen Oxides auf die Oberflächeneigenschaften hat eine zentrale Bedeutung, denn Al-basierte Quasikristalle sind an Luft stets mit einer einige Nanometer dicken Oxidschicht bedeckt, die vorwiegend aus Al-Oxid besteht [20].

Zur Klärung all dieser Fragen bedarf es zunächst der Kenntnis und des Verständnisses von Struktur und Eigenschaften der reinen, also oxid- und adsorbatfreien Oberflächen der Quasikristalle. Dies bedingt die Präparation und Untersuchung der Oberflächen im

Ultrahochvakuum (UHV). Während der letzten Jahre wurde auf diesem Gebiet intensive Forschung betrieben, die insbesondere in jüngster Zeit beeindruckende Fortschritte aufzuweisen hat. Die Anwendung oberflächensensitiver Beugungsmethoden [21, 22] und hochauflösender Abbildungsmethoden [23, 24] trägt zum Verständnis der Oberflächenstruktur bei. Hinweise auf Rekonstruktionen der Oberflächen wurden bisher nicht gefunden. Vielmehr wird davon ausgegangen, dass entsprechend präparierte Oberflächen eine Volumen-terminierte Struktur besitzen, sodass diese Ergebnisse selbst einen Beitrag zum Verständnis der Volumenstruktur liefern können. Die Referenzen [20] und [25] geben einen Überblick über den Status der mittlerweile recht umfangreichen Untersuchungen an reinen Quasikristalloberflächen. Zahlreiche Proben verschiedener Quasikristall-Systeme, von verschiedenen Züchtern hergestellt, wurden mit zahlreichen verschiedenen Methoden untersucht. Dies führte dazu, dass teils konträre Ergebnisse in der Literatur dokumentiert sind. Mittlerweile zeichnen sich jedoch einige grundlegende Eigenschaften der stark von der Präparation abhängigen strukturellen und topographischen Beschaffenheit der Quasikristalloberflächen ab. Dies gilt insbesondere für die beiden am häufigsten und daher auch am besten charakterisierten Systeme der ikosaedrischen Al-Pd-Mn und dekadagonalen Al-Ni-Co Quasikristalle. Das Kapitel 2.4 dieser Arbeit gibt einen Überblick über die im Hinblick auf die vorliegende Arbeit bedeutende bis dato vorhandene Literatur. Nachdem die Präparation ausreichend glatter, reiner Oberflächen im UHV für einige Systeme und Oberflächenorientierungen mittlerweile gut untersucht ist, konzentriert sich das Feld nun vermehrt auf die Untersuchung von Nukleation und Wachstum auf diesen quasikristallinen Substraten. Die Hoffnung, dass auf diese Art und Weise einelementige Strukturen hergestellt werden könnten, die die quasiperiodische Ordnung des Substrats übernehmen, steigert die Motivation für diese Arbeiten. Würde dieses Gelingen doch bedeuten, verhältnismäßig „einfache“ Modellsysteme verfügbar zu haben, um die physikalischen Eigenschaften der Quasikristalle besser modellieren und verstehen zu können.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der strukturellen und topographischen Eigenschaften der Oberflächen von dekadagonalen Al-Ni-Co Quasikristallen und orthorhombischen ξ' -Al-Pd-Mn Approximanten unter verschiedenen Präparationsbedingungen im UHV. Zentrale Bedeutung kommt hierbei dem Konzept der *inclined netplanes* und deren Stabilität und Bedeutung in der Struktur dekadogonaler Quasikristalle zu. Kapitel 2.2.2 gibt eine Einführung in diese Thematik. Ein weiterer Kernpunkt der Arbeit ist die strukturelle Stabilität und Bedeutung der in den Strukturmodellen der Quasikristalle und Approximanten enthaltenen Cluster, die in Kapitel 2 vorgestellt werden. Die Bedeutung dieser beiden Konzepte für reale

Quasikristall-Strukturen ist nach wie vor unklar, beide werden intensiv von konträren Standpunkten aus diskutiert.

Das Kapitel 2 der Arbeit gibt eine Einführung in die Quasikristallphysik: Kapitel 2.1 enthält eine Übersicht über die Beschreibung quasikristalliner Strukturen. In Kapitel 2.2 (d-Al-Ni-Co) und Kapitel 2.3 (ξ' -Al-Pd-Mn) werden die untersuchten Materialien und ihre Strukturen vorgestellt. Ein Überblick über den *state of the art* der im Zusammenhang mit dieser Arbeit wichtigen Oberflächenuntersuchungen an Quasikristallen und Approximanten wird in Kapitel 2.4 gegeben.

In Kapitel 3 werden die im Rahmen der Arbeit verwendeten Präparations- und Analysemethoden sowie die Grundzüge der verwendeten UHV-Messapparaturen beschrieben.

Kapitel 4 und Kapitel 5 umfassen die Dokumentation und Diskussion der experimentellen Ergebnisse. Kapitel 4 beschäftigt sich mit den strukturellen und topographischen Eigenschaften von Oberflächen, die durch Sputtern (Ionenbeschuss) und Heizen unter verschiedenen Bedingungen präpariert wurden. Kapitel 4.1.1e und Kapitel 4.2.2 beschreiben Aufdampfexperimente auf den untersuchten Oberflächen. Kapitel 5 dokumentiert Untersuchungen an durch Spalten im UHV präparierten Oberflächen. Kapitel 6 gibt schließlich einen zusammenfassenden Überblick über die Ergebnisse der Arbeit.

Kapitel 2

Quasikristalle

2.1 Beschreibung quasikristalliner Strukturen

Periodische Kristallstrukturen lassen sich durch die Angabe der Dimensionen ihrer Einheitszelle, der Raumgruppe der sie angehören und der Information über die Anordnung der Atomsorten in der Einheitszelle charakterisieren. Quasiperiodische Strukturen können auf vergleichbarem Weg mit Hilfe des **höherdimensionalen Ansatzes** beschrieben werden. Diese Methode beruht darauf, dass sich jede quasiperiodische Struktur als Schnitt einer höherdimensionalen periodischen Struktur mit dem dreidimensionalen physikalischen Raum beschreiben lässt [7, 26]. Für in zwei Dimensionen quasiperiodische Strukturen bedarf es hierfür der Einbettung der Struktur in einen fünfdimensionalen Hyperraum. Im Falle dreidimensionaler Quasikristalle erfolgt die Einbettung der Struktur in einen sechsdimensionalen Hyperraum. Die höherdimensionale Behandlung ist für *ab initio* Strukturanalysen unerlässlich, soll hier jedoch aufgrund ihrer Komplexität nicht näher beschrieben werden, da sie für das Verständnis dieser Arbeit nicht erforderlich ist. Der interessierte Leser findet eine Einführung bei Janot [7] und das Beispiel einer Strukturlösung bei Steurer *et al.* [27].

Eine andere, wesentlich greifbarere und anschaulichere Methode der Beschreibung quasikristalliner Strukturen basiert auf der Verwendung eines quasiperiodischen **Tilings** (die deutschen Bezeichnungen *Kachelung* oder *Parkettierung* sind ungebräuchlich) aus zwei oder mehr verschiedenen Einheitszellen, dessen Symmetrie und der Dekoration des Tilings mit atomaren Strukturclustern.

Das klassische Beispiel eines quasiperiodischen Tilings ist das zweidimensionale Penrose-Tiling [28, 29], das sich gleichzeitig auch für die Beschreibung der Struktur

dekagonaler Quasikristalle eignet. Das Penrose-Tiling lässt sich aus zwei verschiedenen Einheitszellen konstruieren, einem „dicken“ Rhombus mit Winkeln von 72° und 108° und einem „dünnen“ Rhombus mit den Winkeln 36° und 144° (Abbildung 2.1a). Die Flächen der beiden Tiles stehen im Verhältnis $\tau:1$ zueinander, ebenso die Häufigkeiten ihres Auftretens im Tiling. τ bezeichnet den „Goldenen Schnitt“, die irrationale Zahl

$$\tau = \frac{1 + \sqrt{5}}{2} = 2 \cdot \cos 36^\circ = 1.6180\dots$$

Die Beachtung lokaler Anlegeregeln (angedeutet durch die Pfeile in Abb. 2.1a, gleiche Pfeile müssen aufeinander zu liegen kommen) resultiert in einer lückenlosen, quasiperiodischen Parkettierung der Fläche mit fünfzähliger Orientierungsordnung, dem *perfekten* Penrose-Tiling (Abb. 2.1b). Werden die Anlegeregeln nicht exakt beachtet können periodische oder *random* Tilings erzeugt werden [30]. Einige der wichtigsten Eigenschaften des Penrose-Tilings sind seine quasiperiodische Translationsordnung, die fünfzählige Orientierungsordnung, die Selbstähnlichkeit und die Inflationssymmetrie. Letztere ist die Eigenschaft, dass eine Inflation oder Deflation um den Faktor τ wiederum in einem Penrose-Tiling resultiert, das alle Vertices des vorherigen Tilings enthält.

Das Beugungsbild (die Fourier-Transformation) des perfekten Penrose-Tilings zeigt zehnzählige Rotationssymmetrie (Abbildung 2.2a) und hat große Ähnlichkeit mit dem Beugungsbild entlang der zehnzähligen Symmetrieachse dekagonaler Quasikristalle (Abbildung 2.2b). Das zweidimensionale Penrose-Tiling eignet sich aufgrund seiner in zwei Dimensionen quasiperiodischen Ordnung und der fünfzähligen Orientierungsordnung als Quasigitter für dekagonale Strukturen. Es lässt sich mit dem eingangs erwähnten Ansatz der höherdimensionalen Beschreibung als zweidimensionaler Schnitt eines vierdimensionalen hyperkubischen Gitters mit dem physikalischen Raum beschreiben [31]. Entsprechend ergibt sich das zur Beschreibung ikosaedrischer, dreidimensionaler Quasikristalle geeignete dreidimensionale Penrose-Tiling als Schnitt eines sechsdimensionalen hyperkubischen Gitters [31]. Es ist aus zwei Rhomboedern als Einheitszellen aufgebaut, deren Volumina im Verhältnis $\tau:1$ zueinander stehen.

Die Zuordnung eines Tilings zu einer Struktur ist keineswegs eindeutig. Jeder Beugungssymmetrie lassen sich unendlich viele Quasigitter zuordnen. Neben den Penrose-Tilings gibt es zahlreiche weitere Tilings, die zur Strukturbeschreibung verwendet werden [32]. Abbildung 2.3 zeigt dies am Beispiel des so genannten HBS-Tilings (**H**exagon-**B**oat-**S**tar-Tiling) [32] und des Gummelt-Dekagons [33], das aus

nur einem Tile besteht und mit bestimmten Überlappungsregeln verbunden ist, die ebenfalls zur Beschreibung dekagonaler Quasikristallstrukturen verwendet werden.

Die Dekoration der Tilings mit den so genannten atomaren Strukturclustern führt schließlich zu Strukturmodellen für die Beschreibung der atomaren Strukturen von Quasikristallen. Diese Strukturcluster sind z. B. auf den Vertizes des Tilings quasi-periodisch verteilt angeordnet.

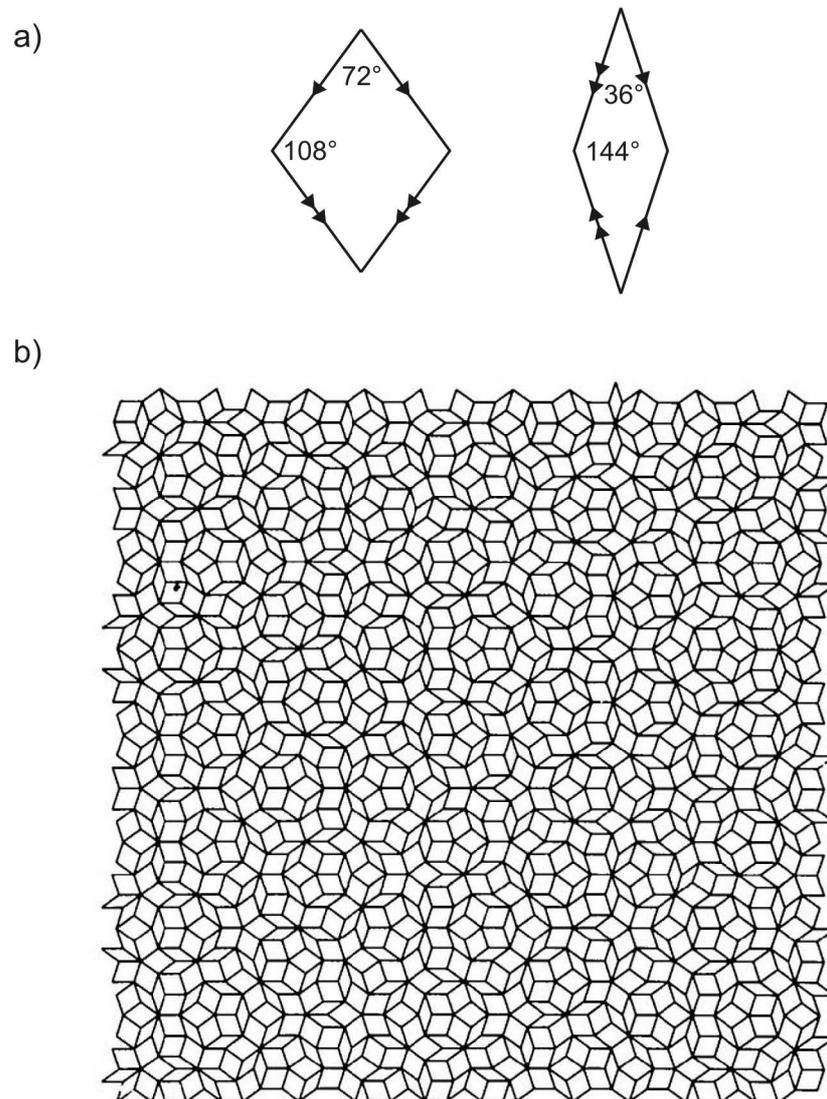


Abbildung 2.1: Die Einheitszellen des Penrose-Tilings (a) erzeugen unter Beachtung der durch die Pfeile gegebenen Anlegeregeln ein perfektes Penrose-Tiling (b) (aus [34]).

In der Struktur dekadogaler Quasikristalle sind säulenartige Cluster enthalten. Entlang der Säulenachse weisen diese Periodizität mit einer Translationsperiode von meist etwa 4 Å auf, die sich aus der periodischen Stapelung zweier Atomlagen ergibt (vgl. Kap. 2.2). Je nach Material und exakter Zusammensetzung sind auch Perioden (Überstrukturen) von 8 Å, 12 Å, 16 Å, 24 Å oder 36 Å möglich, entsprechend der Stapelung von vier, sechs, acht, zwölf und 18 ebenen oder rauen Atomlagen.

Im Falle dreidimensionaler, ikosaedrischer Quasikristalle enthalten die Strukturen Pseudo-Mackay Cluster oder Bergman Cluster (vgl. Kap. 2.3), die quasiperiodisch auf entsprechend dreidimensionalen Tilings angeordnet die Strukturmodelle ergeben [7].

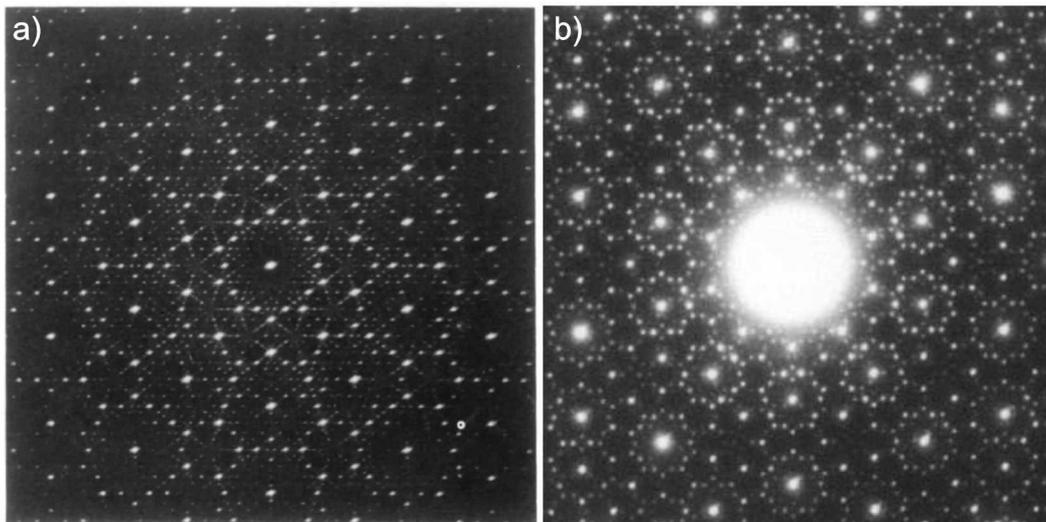


Abbildung 2.2: Beugungsbild des perfekten Penrose-Tilings aus [34] (a) und eines dekadogalen Al-Ni-Ru Quasikristalls entlang der zehnzähligen Achse nach [35] (b).

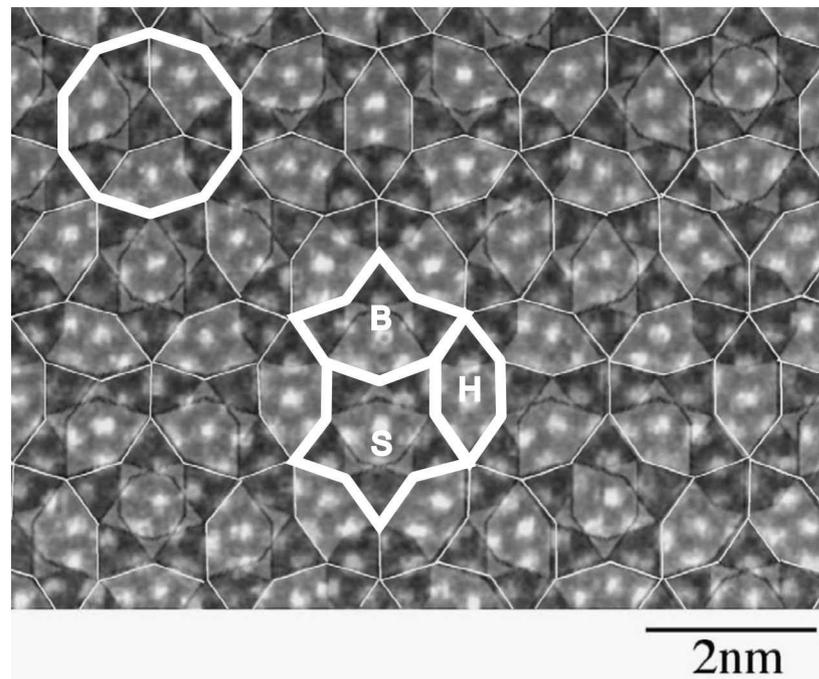


Abbildung 2.3: Gummelt-Dekagon-Covering und HBS-Tiling am Beispiel einer atomar aufgelösten Z-Kontrast STEM-Aufnahme der dekadonalen Al_3Ni -Phase nach [36]. Die Clustersäulen sind im elektronenmikroskopischen Bild deutlich zu erkennen.

2.2 Dekagonale Quasikristalle

Dekagonale Quasikristalle weisen in zwei Dimensionen quasiperiodische Ordnung auf und sind in der dritten Raumrichtung periodisch geordnet. In ihnen sind somit die strukturellen Charakteristika quasiperiodischer Strukturen mit jenen regulärer, periodischer Strukturen in ein und demselben Material vorhanden. Diese besondere Eigenschaft der Kombination zweier grundlegend verschiedener Ordnungsprinzipien fester Materie macht sich in der Anisotropie physikalischer Eigenschaften wie z.B. der elektrischen Leitfähigkeit bemerkbar und gestattet die direkte Beobachtung des Einflusses der quasiperiodischen Ordnung [15].

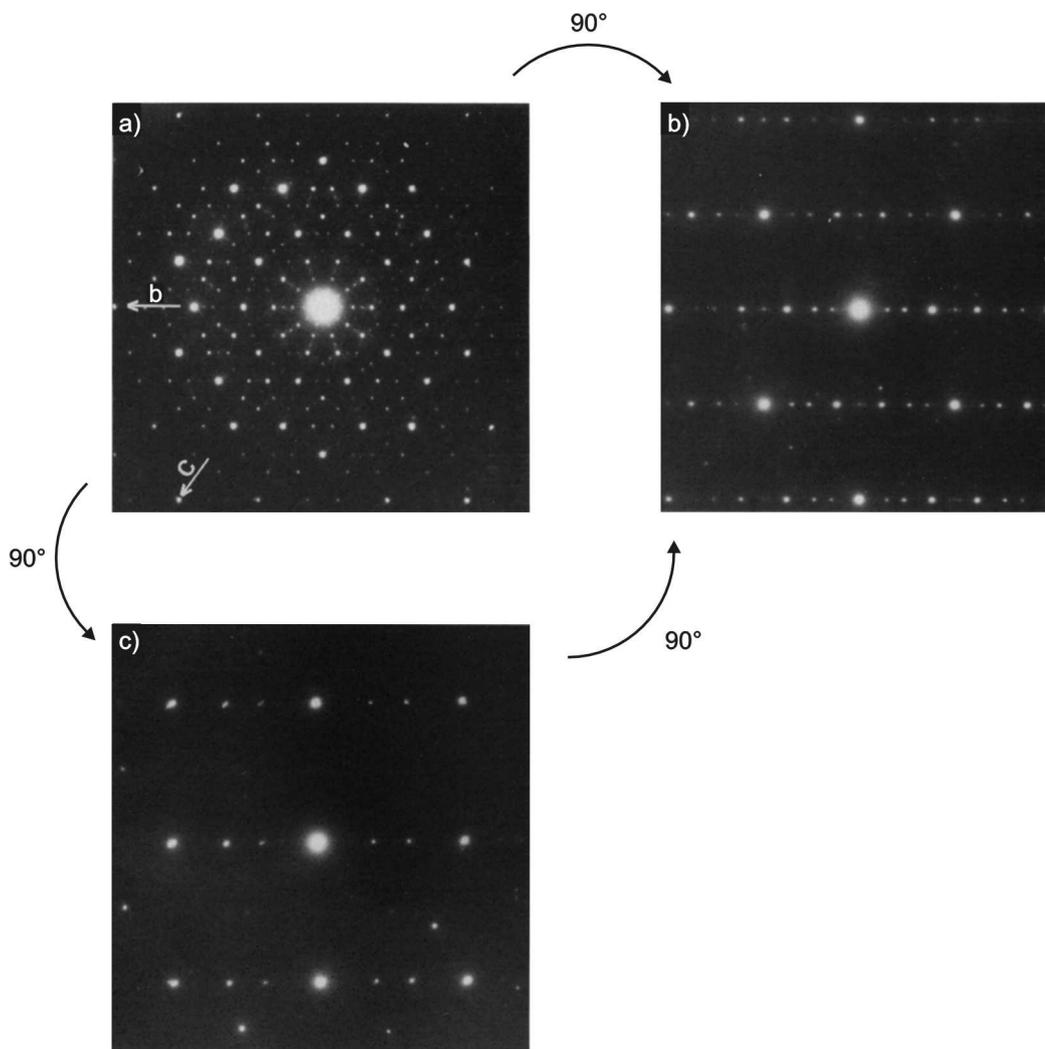


Abbildung 2.4: Elektronen-Beugungsbilder eines d-Al-Ni-Co Quasikristalls entlang der zehnzähligen Richtung (a) und den beiden zweizähligen Richtungen (b und c) aus [37].

Die Struktur dekagonaler Quasikristalle besteht aus quasiperiodischen Atomlagen, die periodisch gestapelt sind. Im reziproken Raum besitzen diese Strukturen eine zehnzählige Symmetrieachse entlang der periodischen Richtung senkrecht zu den quasiperiodischen Ebenen und zwei Sätze von jeweils fünf zweizähligen Symmetrieachsen in der quasiperiodischen Ebene. Abbildung 2.4 zeigt elektronenmikroskopische Beugungsbilder eines dekagonalen Al-Ni-Co Quasikristalls entlang der zehnzähligen Achse in a) und entlang den beiden verschiedenen zweizähligen Achsen in b) und c). Das zehnzählige Beugungsbild (a) zeigt eine quasiperiodische Anordnung der Reflexe, während die zweizähligen Beugungsbilder (b und c) jeweils eine Richtung mit quasiperiodischer und eine mit periodischer Reflexanordnung aufweisen.

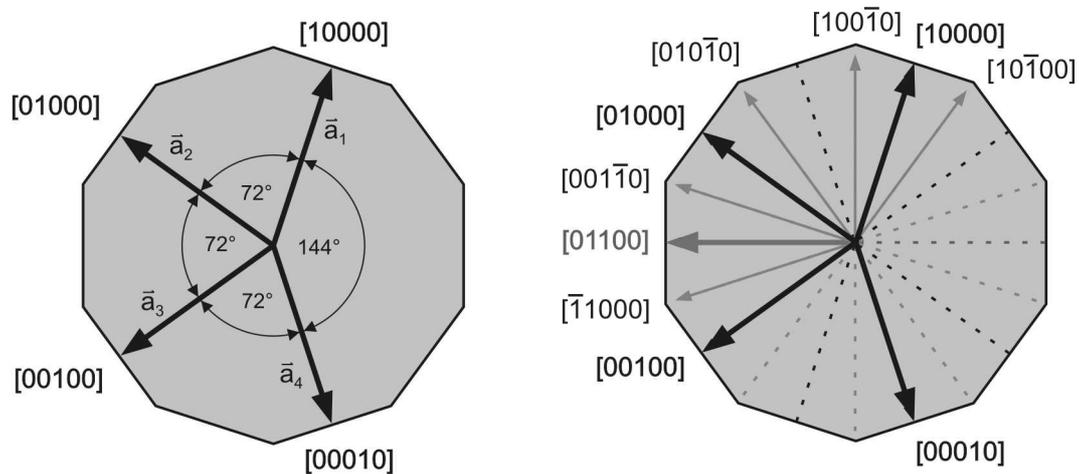


Abbildung 2.5: Bezeichnung der Symmetrierichtungen in der quasiperiodischen Ebene der dekagonalen Struktur nach Steurer [31].

Die Bezeichnung der Symmetrierichtungen in der dekagonalen Struktur und der zugehörigen Oberflächenorientierungen erfolgt in dieser Arbeit über fünf Einheitsvektoren \vec{a}_i , $i = 1, \dots, 5$, die dem Indizierungssystem für Beugungsbilder nach Steurer [31] entsprechen und aus der fünfdimensionalen Strukturbeschreibung als Projektion der Basisvektoren resultieren. Vier dieser Vektoren liegen in der quasiperiodischen Ebene (vgl. Abb. 2.5), der fünfte ist entlang der periodischen Richtung senkrecht dazu orientiert. Die Symmetrierichtungen ergeben sich durch geeignete Linearkombination dieser Vektoren. Die Orientierung des Einheitsvektors \vec{a}_1 wird so gewählt, dass sie der Richtung der Flächennormalen einer der beim Wachstum natürlich auftretenden

Flächen des Dekaprismas entspricht (vgl. Abb. 1.1b), die wiederum einer zwei-zähligen Symmetrieachse der Struktur entspricht. Die dieser $[10000]$ -Richtung zugehörige Fläche wird als (10000) -Fläche bezeichnet. Für die vier zu dieser zwei-zähligen Symmetrieachse symmetrisch äquivalenten Symmetrieachsen ergeben sich dadurch die Notationen $[01000]$, $[00100]$, $[00010]$ und $[01100]$. Sie werden als symmetrisch äquivalente Richtungen unter $\langle 10000 \rangle$ zusammengefasst. Der zweite Satz von fünf symmetrisch äquivalenten zweizähligen Symmetrieachsen in dieser Ebene der Struktur ist bezüglich des ersten Satzes um 18° rotiert und entspricht den Richtungen durch die Kanten des Dekaprismas. Für diese Achsen ergeben sich in diesem Indizierungssystem die Notationen $[100\bar{1}0]$, $[010\bar{1}0]$, $[001\bar{1}0]$, $[\bar{1}1000]$ und $[10\bar{1}00]$, die als symmetrisch äquivalente Richtungen unter $\langle 100\bar{1}0 \rangle$ zusammengefasst werden. Die Richtung der zehnzähligen Achse erhält die Bezeichnung $[00001]$, die zugehörige Oberfläche ist die (00001) -Fläche.

2.2.1 Dekagonale Al-Ni-Co Quasikristalle (d-Al-Ni-Co)

Die in dieser Arbeit untersuchten d-Al-Ni-Co Quasikristalle gehören zu den bisher wenigen quasikristallinen Materialien, deren Volumenstruktur intensiv untersucht wurde [38]. Aus der fünfdimensionalen Röntgen-Strukturanalyse von Steurer *et al.* [27] ergab sich als Strukturmodell eine zweilagige Struktur. Zwei ebene identische Atomlagen sind mit einer Periode von etwa 4 Å gestapelt, wobei - entsprechend einer

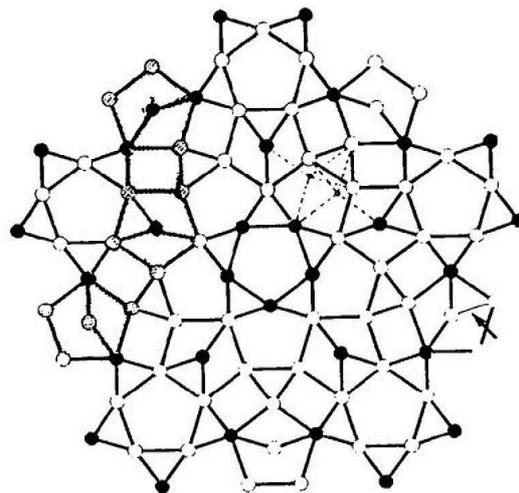


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung einer Lage des Steuerer-Clusters aus [27]. Offene Kreise entsprechen Al-Atomen, gefüllte Kreise bezeichnen die Positionen von Ni- oder Co-Atomen.

10_5 -Schraubenachse - die Lagen lokal (innerhalb der Strukturcluster) und global um 36° bezüglich einander rotiert sind. Die grundlegenden Struktureinheiten bilden säulenartige Cluster von etwa 20 \AA Durchmesser, die die Eigensymmetrie $10_5/mmc$ besitzen. Die beiden identischen Lagen aus denen der Cluster aufgebaut ist sind somit entlang der periodischen Richtung um 2 \AA verschoben und um 36° bezüglich einander um diese Richtung rotiert. Abbildung 2.6 zeigt ein Beispiel einer Lage eines Steuer-Clusters nach [27]. Die Positionen der Übergangsmetalle Ni und Co lassen sich nicht unterscheiden und werden daher zusammengefasst. Die Querschnitte der Cluster können als Teile eines Penrose-Tilings mit einer Kantenlänge von etwa 2.5 \AA beschrieben werden (vgl. Abb. 2.7a). Die Rhomben des Tilings sind an den Eckpunkten und in manchen Fällen auch auf den Diagonalen mit Atomen besetzt. Die globale Struktur lässt sich in der Projektion entlang der zehnzähligen Achse auf der Basis eines rhombischen Penrose Tilings mit einer Kantenlänge von etwa 20 \AA beschreiben, äquivalent dem Abstand zwischen zwei benachbarten etwa 20 \AA messenden Clustern. Abbildung 2.7b zeigt einen Ausschnitt von $190 \times 190 \text{ \AA}^2$ der entlang der periodischen Achse projizierten Struktur des d-Al-Ni-Co Quasikristalls nach Steurer *et al.* [27]. Typische interatomare Abstände betragen etwa 2.5 \AA . Das Tiling ist an den Vertizes und an einer Position auf der langen Diagonalen des „dicken“ Rhombus mit den Clustersäulen dekoriert.

Für die Dekoration der Clustersäulen mit Atomen existieren verschiedene Modelle, die sich jedoch nur geringfügig unterscheiden. Die Clustersäulen sind in HRTEM-Bildern gut zu erkennen (vgl. Abb. 2.3). In Abbildung 2.8 ist die Projektion eines leicht modifizierten d-Al-Ni-Co Strukturclusters nach Steurer abgebildet.

Eine andere Methode zur Erzeugung quasiperiodischer Muster beruht auf der Überdeckung (Covering) der Ebene durch ein Grundmotiv. Zur Beschreibung der Struktur der d-Al-Ni-Co Quasikristalle ist das Gummelt-Dekagon-Covering besonders geeignet [33]. Abbildung 2.9 zeigt die Projektion des Gummelt-Dekagon-Clusters entlang der zehnzähligen Achse für eine mögliche Dekoration mit dem modifizierten Steuer-Cluster (a) und die Überlappingsregeln (b).

Die einzelnen Lagen aus denen die Clustersäule aufgebaut ist weisen je nach stöchiometrischer Zusammensetzung und Strukturmodell entweder nur Spiegelsymmetrie oder fünfzählige Symmetrie auf. Auch die einzelnen Lagen der globalen Struktur besitzen fünfzählige Symmetrie. Erst aus der Projektion der Struktur entlang der Säulenachse ergibt sich die zehnzählige Rotationssymmetrie aufgrund der 10_5 -Schraubenachse. Die (00001)-Oberfläche dekadonaler Quasikristalle wird entsprechend allgemein als die zehnzählige Oberfläche bezeichnet. Die eigentlich fünfzählige Struktur der obersten Atomlage zeigt sich nur bei der Untersuchung mit

Methoden, deren Information nicht durch Mittelung über mehrere Lagen zustande kommt, wie z. B. in der hochaufgelösten Rastertunnelmikroskopie.

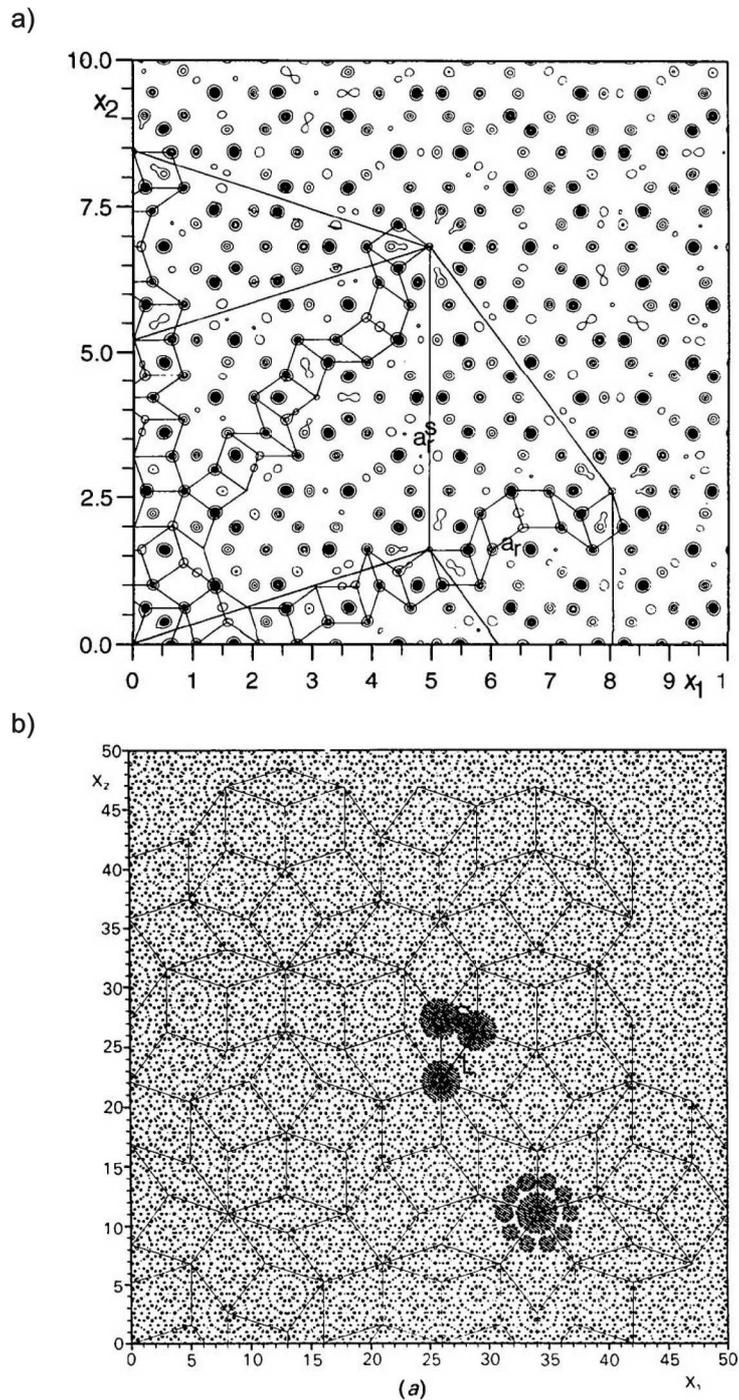


Abbildung 2.7: Projektion der Struktur des *d* Al-Ni-Co (Elektronendichten) nach Steurer et al. aus [27]. a) zeigt einen Ausschnitt der Struktur und Teile eines Penrose-Tilings mit etwa 2.5 \AA Kantenlänge. In b) ist ein $190 \times 190 \text{ \AA}^2$ großer Bereich abgebildet, der das große Penrose-Tiling mit etwa 20 \AA Kantenlänge zeigt.

Es sei bemerkt, dass zwar verschiedene Strukturmodelle existieren, die exakte atomare Struktur bisher jedoch nur teilweise bekannt ist. Die Realstruktur hängt empfindlich von der jeweiligen exakten Zusammensetzung des Quasikristalls, dessen Vorgeschichte, Wachstumsbedingungen und thermischer Behandlung ab. Für d-Al-Ni-Co sind bisher beispielsweise acht verschiedene Strukturmodifikationen bekannt, die sich z. B. durch Überstrukturen unterscheiden [39, 40].

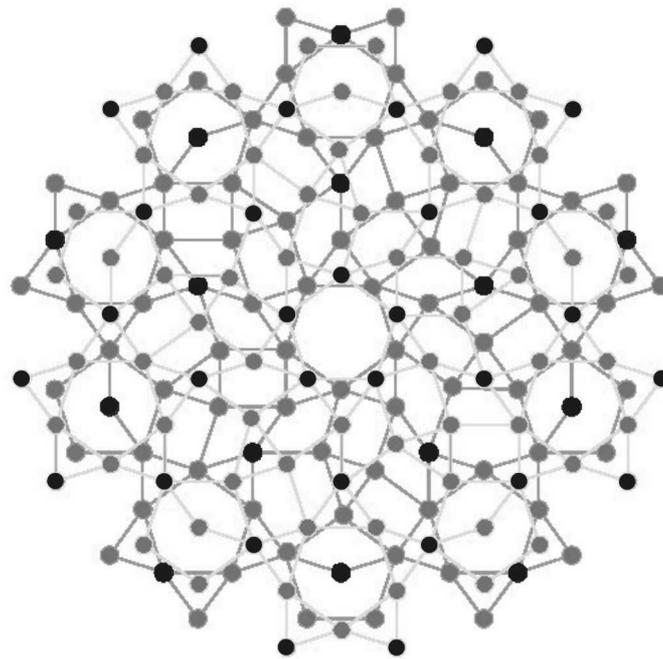


Abbildung 2.8: Projektion eines leicht modifizierten Strukturclusters nach Steurer. Schwarze Punkte repräsentieren die Übergangsmetalle Ni und Co, graue Punkte die Al-Atome [41].

Abbildung 2.10a zeigt einen Ausschnitt des Phasendiagramms des Systems Al-Ni-Co nach Gödecke *et al.* [42, 43]. Der Existenzbereich der dekagonalen Phase D ist stöchiometrisch eng begrenzt, außerdem existieren verschiedene Koexistenzbereiche und Überstrukturen (Abb. 2.10b).

2.2.2 Das Konzept der *inclined netplanes*

Die Struktur dekagonaler Quasikristalle besteht aus quasiperiodisch geordneten Netzebenen, die periodisch entlang der zehnzähligen Achse angeordnet sind. Senkrecht dazu lassen sich fünf weitere symmetrisch äquivalente Sätze von Netzebenen leicht identifizieren, die in quasiperiodischer Folge angeordnet sind. Es existieren jedoch weitere dicht besetzte und leicht raue Netzebenen, die periodisch angeordnet und bezüglich der zehnzähligen Achse geneigt sind. Man findet diese *inclined netplanes* z. B. unter den Neigungswinkeln 28.5° , 30.4° , 39.9° , 46.0° , 54.9° , 59.1° , 60.4° oder 77.8° der Flächennormalen bezüglich der zehnzähligen Achse [45]. Sie verbinden quasiperiodische und periodische Richtungen und könnten eine entscheidende Rolle für das Wachstum und die Stabilität dekagonaler Phasen spielen. In der Tat zeigt die Wachstumsmorphologie winziger, nadelähnlicher dekagonaler Quasikristalle zusätzlich zu den üblichen dekaprismatischen Flächen (vgl. Abb. 1.1) zahlreiche Facetten, die bezüglich der zehnzähligen Achse geneigt sind (Abb. 2.11). Diese Facetten verbinden periodische und quasiperiodische Richtungen der Struktur und deuten die Existenz dichter Atomlagen an. Offensichtlich handelt es sich dabei um ausreichend stabile Substrukturen von morphologischer Bedeutung.

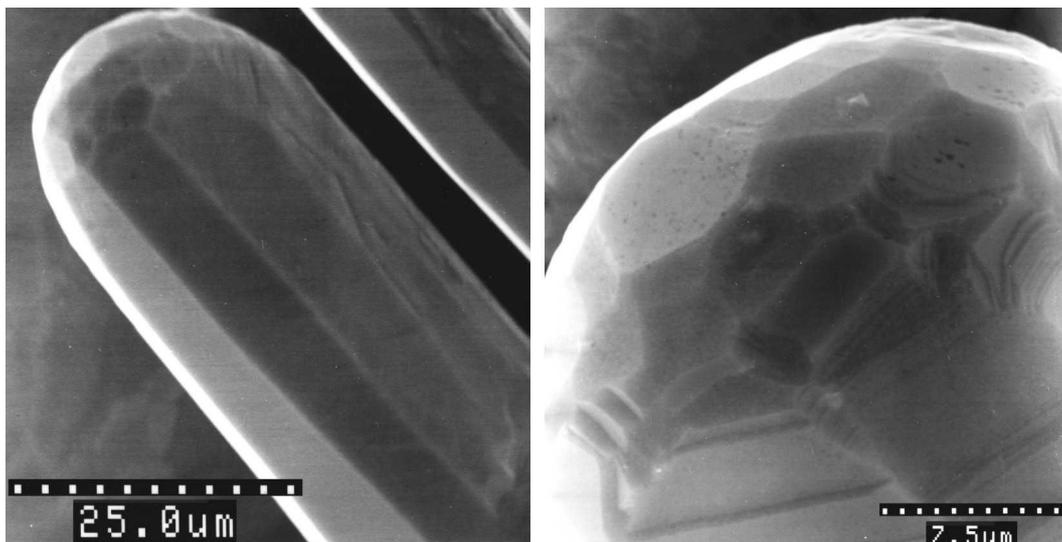


Abbildung 2.11: SEM-Aufnahme einer winzigen dekaprismatischen Nadel von *d-Al-Ni-Co* [46]. Die Wachstumsmorphologie zeigt Begrenzungsflächen, die bezüglich der zehnzähligen und den zweizähligen Achsen geneigt sind und *inclined netplanes* zugeordnet werden können.

Bisher wurde die Ausbildung solcher Flächen jedoch nur bei sehr kleinen dekadonalen Quasikristallen beobachtet, was nach Steurer und Cervellino energetische Gründe hat [45]. Die strukturelle Stabilität und morphologische Bedeutung der *inclined netplanes* ist bislang ungeklärt. Diese Arbeit kann hierzu anhand der gewonnenen Ergebnisse einen Beitrag leisten, der dieses Konzept unterstützt (vgl. Kap. 4 und Kap. 5).

2.3 Ikosaedrische Quasikristalle

Die Strukturen ikosaedrischer Quasikristalle weisen in drei Dimensionen Quasiperiodizität auf. Ihre grundlegenden Struktureinheiten sind Cluster mit ikosaedrischer Symmetrie, die jedoch teilweise auch gebrochen sein kann. Diese Cluster sind entsprechend einem zugrunde liegenden Tiling quasiperiodisch im Raum angeordnet. Ikosaedrische Quasikristalle lassen sich in zwei Hauptklassen einteilen. Der Al-Mn Strukturtyp, meist Al-TM Legierungen, enthält als strukturelles Bauelement ikosaedrische Cluster vom Mackay-Typ (Abb. 2.12a), der Al-Mg-Zn Strukturtyp besteht aus Bergman Clustern (Abb. 2.12b) und enthält nur selten Übergangsmetalle. Ikosaedrische Strukturen gehören der Symmetriegruppe $m\bar{3}5$ an. Sie besitzen im reziproken Raum zwei-, drei- und fünfzählige Symmetrieachsen.

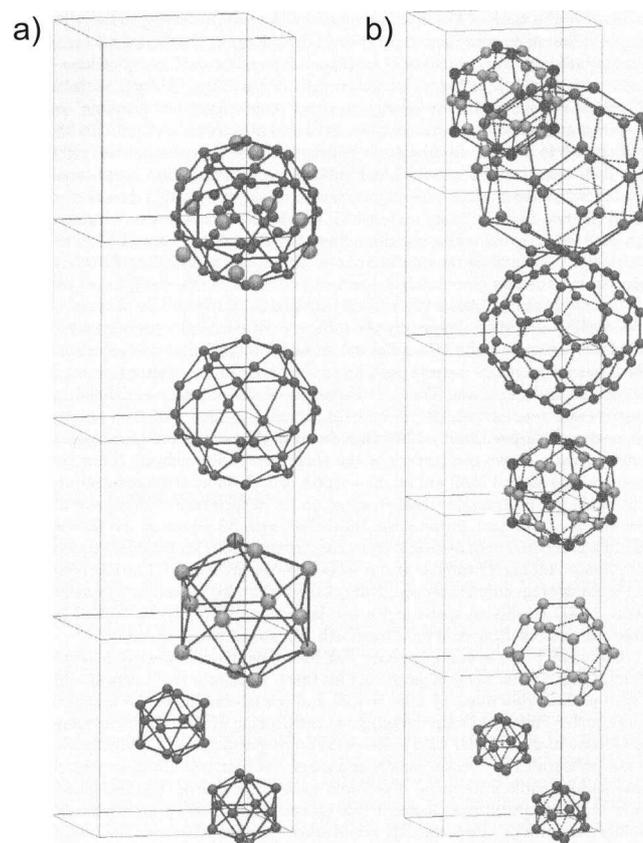


Abbildung 2.12: Schalen-Aufbau eines Mackay-Clusters (a) und eines Bergman-Clusters (b) aus [47]. Derartige Cluster sind die Grundbausteine ikosaedrischer Quasikristallstrukturen.

Ein Beispiel einer höherdimensionalen Strukturlösung für ikosaedrische Al-Pd-Mn Quasikristalle ist bei Boudard *et al.* zu finden [48]. Abbildung 2.13 zeigt einen Ausschnitt aus dem Al-Pd-Mn Phasendiagramm [49]. Benachbart oder auch koexistent zur ikosaedrischen Phase existieren dekadagonale Phasen und Approximantenphasen. Diese Phasen enthalten als strukturelle Einheiten dieselben Cluster wie die ikosaedrische Phase. Die ξ' -Approximantenphase dieses Systems, deren Struktur im Folgenden beschrieben wird, wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht.

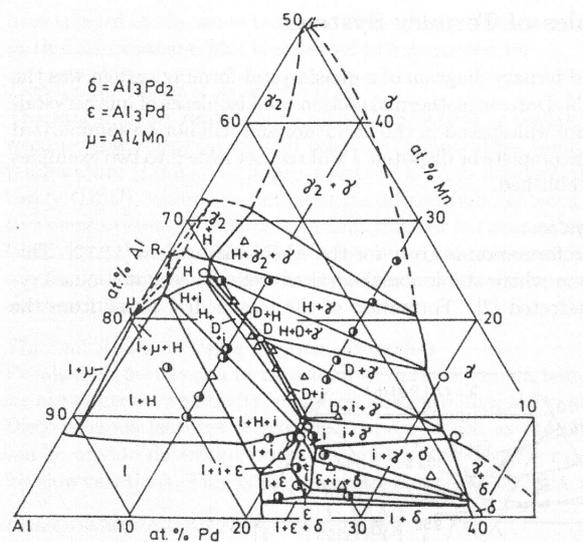


Abbildung 2.13: Ausschnitt aus dem Al-Pd-Mn Phasendiagramm nach [50]. Der ikosaedrischen Phase sind mehrere Approximantenphasen benachbart. Die ξ' -Phase ist eine Modifikation der ϵ -Phase.

2.3.1 Der orthorhombische ξ' -Al-Pd-Mn Approximant

Approximantenphasen sind kristalline Phasen, die in ihrer lokalen Struktur und teils auch in ihren Eigenschaften jenen der entsprechenden Quasikristalle sehr ähnlich sind. Der ξ' -Al-Pd-Mn Approximant besitzt orthorhombische Kristallstruktur mit den Gitterkonstanten $a = 23.541 \text{ \AA}$, $b = 16.566 \text{ \AA}$ und $c = 12.339 \text{ \AA}$ und gehört der Raumgruppe $Pnma$ an [51]. In der Einheitszelle sind 316 Atome enthalten. Die Struktur dieses Materials ist aus partiellen Mackay-Ikosaedern aufgebaut und ist derjenigen des ikosaedrischen Al-Pd-Mn Quasikristalls lokal sehr ähnlich. Abbildung 2.14 zeigt die in der Struktur nach Boudard *et al.* [51] enthaltenen Cluster.

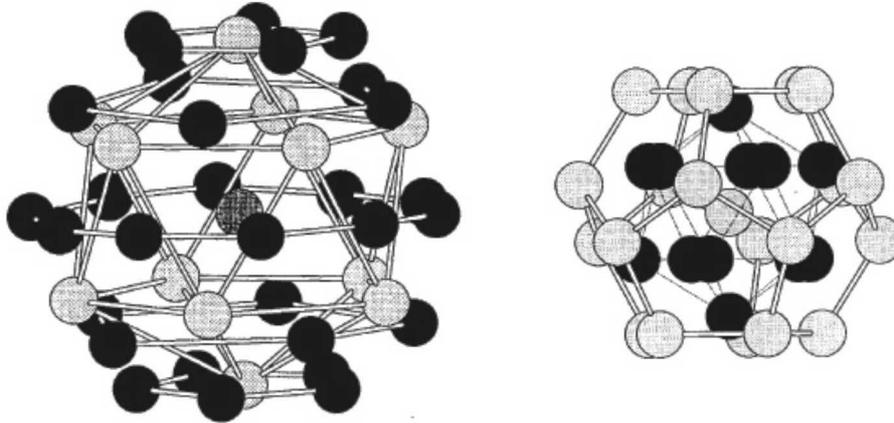


Abbildung 2.14: Wesentliche Charakteristika der in der Struktur des ξ' -Al-Pd-Mn enthaltenen Cluster aus [51]. Schwarze Punkte repräsentieren Al-Atome, hellgraue entsprechen Pd, der dunkelgraue dem Mn.

Die Struktur ist entlang der $[010]$ -Richtung aus vier verschiedenen Atomlagen aufgebaut. Abbildung 2.15 zeigt die Projektion der Einheitszelle entlang der $[001]$ -Richtung. Die Position der vier grundlegenden Lagen ist durch ihre relative Position bei $y = 0$, $y = 0.12$, $y = 0.16$ und $y = 0.25$ gekennzeichnet. Aus der Symmetrie der Einheitszelle ergibt sich die Anordnung der restlichen Lagen in der Einheitszelle. In Abbildung 2.16 ist die Aufsicht auf die vier verschiedenen Lagen zu sehen. Sie enthalten aus den Clustern resultierende typische Struktur motive wie zehnzählige Ringe oder pentagonale Atomanordnungen. Die Projektion der Struktur entlang der $[010]$ -Achse ist in Abbildung 2.17 gezeigt. Die Struktur besitzt entlang dieser Richtung im reziproken Raum eine pseudo-zehnzählige Symmetrieachse, die die in der Einheitszelle vorhandenen lokalen zehnzähligen und fünfzähligen Symmetrien widerspiegelt. Die dieser Richtung entsprechende (010) -Oberfläche, die strukturell als der fünfzähligen Oberfläche des i -Al-Pd-Mn Quasikristalls verwandt betrachtet werden kann, war Gegenstand der Untersuchungen an diesem Material.

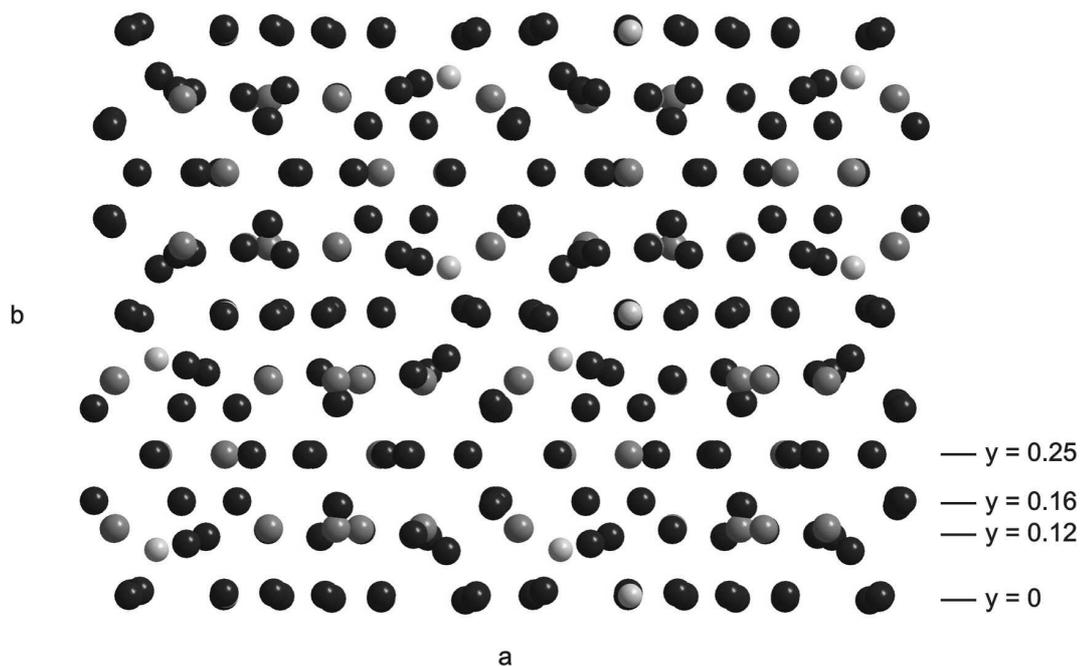


Abbildung 2.15: Projektion der Einheitszelle des orthorhombischen ξ' -Al-Pd-Mn Approximanten entlang der $[001]$ -Richtung. Die Struktur enthält vier verschiedene Lagen bei $y = 0$, $y = 0.12$, $y = 0.16$ und $y = 0.25$. Schwarze Punkte entsprechen dem Al, dunkelgraue dem Pd und hellgraue dem Mn.

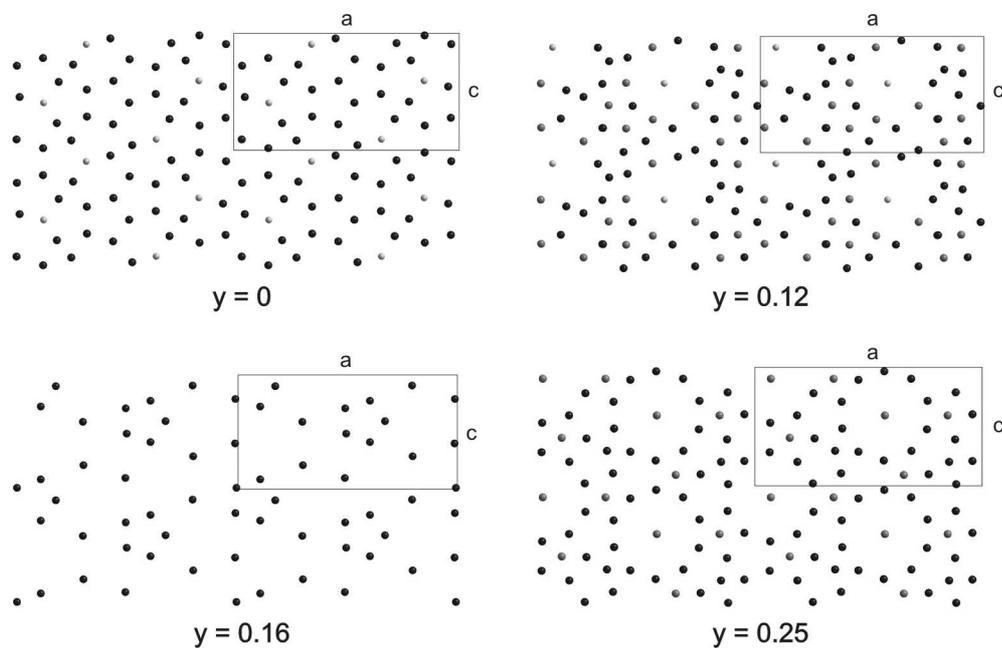


Abbildung 2.16: Aufsicht auf die vier verschiedenen Lagen der Struktur des ξ' -Al-Pd-Mn Approximanten entlang der $[010]$ -Richtung. Es sind jeweils vier Einheitszellen abgebildet. zehnzählige und fünfzählige Strukturmodule sind zu erkennen, sie entsprechen Schnitten durch die in der Struktur enthaltenen Cluster.

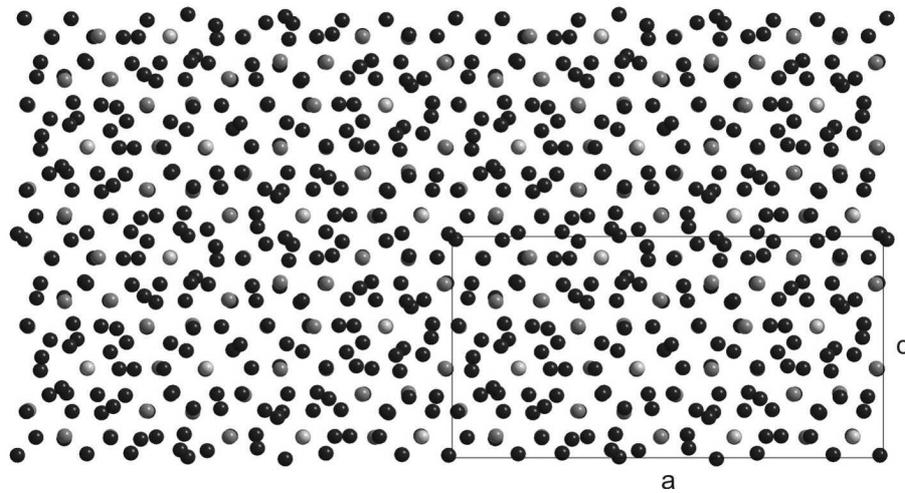


Abbildung 2.17: Projektion der Struktur des orthorhombischen ξ' -Al-Pd-Mn Approximanten entlang der $[010]$ -Richtung (vier Einheitszellen).

2.4 Quasikristalloberflächen

Die Forschungsaktivitäten im Bereich der Untersuchung reiner, also oxid- und adsorbierbarer Oberflächen quasikristalliner Materialien im UHV haben während der letzten Jahre eine starke Zunahme an Intensität und Interesse zu verzeichnen. Im Gegensatz zu den Anfängen der Quasikristallforschung sind mittlerweile vor allem in den Systemen i-Al-Pd-Mn und d-Al-Ni-Co ausreichend große und qualitativ hochwertige ein-quasikristalline Proben verfügbar, die die Untersuchung der Oberflächen mit den üblichen Analysemethoden im UHV gestatten. Insbesondere auf dem Sektor der Strukturanalyse auf atomarer Skala erlangen die Ergebnisse mittlerweile eine Qualität, die selbst einen Beitrag zur Überprüfung der Volumen-Strukturmodelle liefern kann. Hier sind beispielsweise Stufenhöhen und typische Struktur motive von Interesse.

Intensiv untersucht wurde insbesondere die fünfzählige Oberfläche von i-Al-Pd-Mn Quasikristallen, mit der sich die meisten in der Literatur vorhandenen Veröffentlichungen befassen. Ein weiteres untersuchtes ikosaedrisches System ist i-Al-Cu-Fe. Im Bereich dekagonaler Phasen konzentriert sich die Literatur auf d-Al-Ni-Co Quasikristalle. Primär untersucht wird die zehnzählige Oberfläche, einige wenige Veröffentlichungen beschäftigen sich mit den zweizähligen Oberflächen dieses Materials.

Dieses Kapitel soll - ohne den Anspruch auf Vollständigkeit - einen Überblick über die vorhandene Literatur zum Thema der Untersuchung von reinen Quasikristalloberflächen im UHV geben. Die Thematik der momentan sehr aktuellen Adsorption und Epitaxie auf quasikristallinen Substraten ist hier nicht berücksichtigt, ein Überblick über die Literatur auf diesem Sektor wird in Kapitel 4.1.1e gegeben. Übersichten sind auch bei Thiel *et al.* [20] und McGrath *et al.* [25] zu finden.

Abgesehen von einigen wenigen Veröffentlichungen, die sich mit Spaltflächen von Quasikristallen befassen, erfolgt die Oberflächenpräparation im UHV durch Sputtern und Heizen. Die Präparationsbedingungen, insbesondere die thermische Behandlung, sind hierbei von entscheidender Bedeutung für die Struktur der resultierenden Oberfläche. Ein allgemeines Phänomen, das beim Sputtern mehrkomponentiger Oberflächen auftritt, ist das bevorzugte Sputtern bestimmter Komponenten. Im Falle der untersuchten Al-reichen Quasikristalle wird Al präferentiell gesputtert, was in einer Verarmung dieses Elementes in der Oberflächenschicht resultiert [52]. Jenks *et al.* finden in einer Untersuchung der Abhängigkeit des Al-Verlustes vom verwendeten Sputtergas bei i-Al-Pd-Mn einen stabilen stöchiometrischen Endzustand,

der etwa der Zusammensetzung $\text{Al}_{49-56}\text{Pd}_{36-42}\text{Mn}_{7.5-8.5}$ entspricht und bei der Verwendung von He am langsamsten erreicht wird [53]. Die Phasendiagramme Al-basierter Quasikristalle weisen für Al-Konzentrationen unterhalb jenen der quasikristallinen Phase die Existenz einer kubischen Phase auf. Die Al-Verarmung führt daher zu einer Verschiebung der prozentualen Zusammensetzung der durch das Sputtern beeinflussten Oberflächenschicht von der quasikristallinen Region des Phasendiagramms in einen kristallinen Bereich, der typischerweise B2-Struktur (CsCl-Struktur) besitzt. Dies resultiert in einem strukturellen Phasenübergang der Oberflächenschicht in eine kubische Struktur, der bereits für mehrere Al-basierte Quasikristalle beobachtet wurde. Neben i-Al-Pd-Mn [54-60] gehören hierzu i-Al-Cu-Fe [55, 61-63] und d-Al-Ni-Co [64-67]. Die kubische Phase ist dabei strukturell entsprechend der Volumenstruktur des Quasikristalls orientiert. Die [110]-Achse ist jeweils parallel zu einer fünfzähligen, zweizähligen (i-Quasikristalle) oder zehnzähligen Symmetrieachse (d-Quasikristalle) der quasikristallinen Struktur. In der Regel liegt die kristalline Schicht in mehreren Rotationsdomänen vor, die verschiedene Orientierungen der (110)-Ebene aufweisen.

An der fünfzähligen Oberfläche des i-Al-Pd-Mn und des i-Al-Cu-Fe wurden jeweils fünf (110)-Domänen einer kubischen B2-Struktur in verschiedener Orientierung gefunden [55, 57, 61]. Bolliger *et al.* dokumentieren hingegen (110)-Domänen in nur einer Orientierung [59]. Die zweizählige Oberfläche desselben Materials zeigt die Ausbildung zweier (110)-Domänen unterschiedlicher Orientierung [55, 57, 58], während an der dreizähligen Oberfläche nach Sputtern und Heizen bei niedrigen Temperaturen (unterhalb etwa 400 °C) (111)-Domänen in drei Orientierungen auftreten [55].

Derartige Phasenübergänge sind in der Literatur auch für die zehnzählige Oberfläche dekadonaler Al-Ni-Co Quasikristalle dokumentiert. Hier finden Zurkirch *et al.* (110)-Domänen identischer Orientierung [64], während andere Experimente die Ausbildung von fünf unter Winkeln von 72° angeordneten (110)-Domänen mit B2-Struktur zeigen [65-68].

Das Heizen dieser Oberflächen bei höheren Temperaturen führt zu quasikristallinen Strukturen, die entsprechend dynamischer LEED-Analysen derjenigen des Volumens sehr ähnlich ist [21, 22, 69, 70]. Diese Phasenübergänge sind vielfach dokumentiert für die ikosaedrischen Phasen i-Al-Pd-Mn [54-60, 71] und i-Al-Cu-Fe [55, 61, 63] und wurden auch mehrfach an d-Al-Ni-Co beobachtet [64-67].

Die Strukturen dieser quasikristallinen Oberflächen wurden in STM-Experimenten untersucht an den Systemen i-Al-Pd-Mn [24, 72-78], i-Al-Cu-Fe [70, 79] und d-Al-Ni-Co [23, 65]. Die Ergebnisse lassen sich zusammenfassend einteilen in eine

„Clusterphase“¹ für bei Temperaturen von etwa 500 °C geheizte Oberflächen und eine „Terrassenphase“, die nach Heizen bei höheren Temperaturen entsteht (~ 700 °C für i-Al-Pd-Mn, ~ 550 °C für i-Al-Cu-Fe, ~ 850 °C für d-Al-Ni-Co) [25, 70]. Die „Clusterphase“¹ zeigt raue Terrassen undefinierter Struktur, während die „Terrassenphase“ große, glatte Terrassen aufweist und spezifische Motive der Strukturen erkennen lässt. Diese glatten Oberflächen zeigen in ihren Autokorrelationsfunktionen deutlich die für die Struktur erwarteten Symmetrien. Vergleiche mit Strukturmodellen lassen für i-Al-Pd-Mn und i-Al-Cu-Fe eine Terminierung der Oberflächen vermuten, die annähernd jener des Volumens entspricht [24, 25, 75, 78, 79].

Einige wenige STM-Untersuchungen befassen sich mit dekadonalen Quasikristallen. Kishida *et al.* [23] finden an d-Al-Ni-Co Stufenhöhen von 2 Å auf der zehnzähligen Oberfläche und pentagonale Struktur motive in den atomar glatten Terrassen, die in benachbarten, durch eine atomare Stufe getrennten Terrassen entgegengesetzt bezüglich einander orientiert sind. Die zweizählige Oberfläche weist Periodizitäten von 4 Å und Vielfachen davon auf. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Erwartungen für eine der Volumenstruktur entsprechende Terminierung der Oberfläche, wobei die an der zweizähligen Oberfläche gefundenen Periodizitäten von 8 Å und 12 Å als Überstrukturen interpretiert werden. Cox *et al.* [65] dokumentieren Stufen von 3.5 ± 0.5 Å Höhe für die zehnzählige Oberfläche des d-Al-Ni-Co und finden in atomar glatten Terrassen dekadonale Struktur motive, die einen Durchmesser von etwa 2 nm besitzen [25]. Auch hier wird eine Volumen-Terminierung der Oberflächenstruktur vermutet.

Das Heizen bei sehr hohen Temperaturen führt zu einem weiteren Phasenübergang. Für die fünfzählige Oberfläche des i-Al-Pd-Mn werden verschiedene Ergebnisse beschrieben. Naumovic *et al.* finden eine CsCl-Struktur auch nach Heizen der Probe bei Temperaturen von 750 °C [80] und bringen diesen thermisch induzierten Phasenübergang mit präferentieller Evaporation und/oder Segregation in Verbindung. Die Autoren dokumentieren außerdem das Auftreten einer stabilen dekadonalen Schicht nach Heizen bei etwa 650 °C [81]. Schmithüsen *et al.* finden die Ausbildung einer fünfdmännigen kristallinen Phase nach Heizen bei etwa 750 °C, die einer AlPd-Phase zugeordnet wird [60]. Ledieu *et al.* hingegen berichten von einer orthorhombischen Struktur nach Heizen bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt, deren elementare Dimensionen jenen des orthorhombischen Al₃Mn entsprechen [82].

¹ Diese Bezeichnung für diese rauen Oberflächen ist irreführend im Hinblick auf die in Kapitel 5 beschriebenen Experimente und deren Interpretation. Es gibt bisher keinen Nachweis dafür, dass diese rauen Strukturen mit den im quasikristallinen Zusammenhang als Clustern bezeichneten Struktur motiven in Verbindung zu bringen sind.

Für dekadonale Quasikristalle ist bisher kein derartiges Verhalten in der Literatur dokumentiert, das Kapitel 4.1.1b dieser Arbeit befasst sich jedoch mit dieser Thematik.

Die Präparation quasikristalliner Oberflächen durch Sputtern bei erhöhter Temperatur wurde bisher kaum untersucht. Das Sputtern der fünfzähligen Oberfläche von i-Al-Pd-Mn bei einer Temperatur von etwa 330 °C führt nach Bolliger *et al.* zur Ausbildung einer dekadonalen Oberflächenschicht [83]. Im Falle der zehnzähligen Oberfläche des d-Al-Ni-Co entsteht durch Sputtern bei 400 °C eine quasiperiodische Struktur der Oberfläche [67]. Diese Ergebnisse wurden im Rahmen dieser Arbeit gewonnen und sind in Kapitel 4.1.1c beschrieben.

Die pseudo-zehnzählige Oberfläche des ξ' -Al-Pd-Mn Approximanten, der ebenfalls Gegenstand der Experimente dieser Arbeit ist, wurde von Fournèe *et al.* untersucht [84]. Ein bemerkenswertes Resultat ist die Beobachtung, dass an dieser Oberfläche Atompositionen, die den in der Struktur enthaltenen Clustern zuzuordnen sind, offensichtlich energetisch bevorzugt zu sein scheinen und während des Präparationsprozesses eine teilweise Wiederherstellung dieser Strukturen erfolgt.

Wie eingangs erwähnt befassen sich einige wenige Veröffentlichungen mit der Untersuchung von Spaltflächen quasikristalliner Materialien. STM-Untersuchungen an *in situ* im UHV durch Spalten erzeugten Oberflächen von i-Al-Pd-Mn [85-88] und d-Al-Ni-Co [89] zeigen raue Spaltflächen, deren Strukturen von Ebert *et al.* als eine Cluster-Subcluster-Struktur gedeutet werden. Die kleinsten gefundenen Strukturen werden mit den elementaren Strukturclustern der Quasikristalle in Verbindung gebracht. Eine quasiperiodische Anordnung der Strukturen, die diese Interpretation stützen könnte, wird jedoch nicht gefunden. Diese Ergebnisse werden in Kapitel 5 im Zusammenhang mit den Resultaten dieser Arbeit näher diskutiert, die an den Spaltflächen von d-Al-Ni-Co und ξ' -Al-Pd-Mn gewonnen wurden und zur Veröffentlichung eingereicht und akzeptiert sind [90].

Kapitel 3

Experimentelle Methoden und Apparaturen

Die Oberflächenphysik durchlief während der letzten Jahrzehnte eine immense Entwicklung, die einerseits auf die Fortschritte in der Ultrahochvakuum-Technik und die damit verbundene Entwicklung der experimentellen Untersuchungsmethoden zurückzuführen ist: Das **Ultrahochvakuum** (UHV) erlaubt die Untersuchung reiner, adsorbatfreier Oberflächen und die Anwendung oberflächensensitiver Spektroskopie- und Beugungsmethoden, die auf der Detektion von Elektronen oder Atomen basieren. Deren Reichweite ist aufgrund der mittleren freien Weglänge nur im Hochvakuum ausreichend. Andererseits bedeutete die Entwicklung des Rastertunnelmikroskops (STM: **Scanning Tunneling Microscope**) den Eintritt in ein gigantisches Feld neuer Forschungs- und Entwicklungsbereiche (Nanotechnologie) und brachte die rasante Entwicklung zahlreicher weiterer Rastersondentechniken mit sich. Heute stehen uns damit experimentelle Methoden zur Verfügung, welche die Untersuchung reiner Oberflächen im UHV sowohl im reziproken Raum als auch im Realraum ermöglichen: Beugungsmethoden und Rastersondenmethoden mit dem Potential der atomaren Auflösung ergänzen sich diesbezüglich. Im Rahmen dieser Arbeit war die Möglichkeit gegeben, beide Methoden zu nutzen.

Auf Seite der Beugungsmethoden kamen die Beugung hochenergetischer sowie niederenergetischer Elektronen (RHEED: **R**eflection **H**igh **E**nergy **E**lectron **D**iffraction; LEED: **L**ow **E**nergy **E**lectron **D**iffraction) und die Helium-Streuung (HAS: **H**elium **A**tom **S**cattering) zum Einsatz. Als direkt abbildende Methoden fanden das STM und die Rasterkraftmikroskopie (SFM: **S**canning **F**orce **M**icroscopy) Anwendung.

Im Folgenden werden die Grundzüge der angewandten Methoden erläutert und die verschiedenen UHV-Systeme, an denen die Experimente durchgeführt wurden, vorgestellt.

3.1 Probenpräparation

Quasikristalle und Approximanten sind bisher nicht im Handel erhältlich, vielmehr sind die verfügbaren Einkristalle rare Unikate und werden direkt vom Züchter zur Verfügung gestellt. Für UHV-Oberflächenuntersuchungen werden aus methodischen und auch praktischen Gründen verhältnismäßig große Proben benötigt. Während beispielsweise zur Röntgenstrukturbestimmung einkristalline Stücke von etwa 100 μm Größe ausreichen, bedarf es für die Elektronenbeugungsmethoden und Rastersondentechniken Proben mit glatten Oberflächen von mehreren Millimetern Durchmesser. Diese Anforderung an die Größe der Proben limitiert die Oberflächenuntersuchungen an Quasikristallen bisher auf einige wenige Systeme, in denen bereits ausreichend große Einkristalle gezüchtet werden können. Hierzu gehören die Al-basierten d-Al-Ni-Co [8, 91-93] und i-Al-Pd-Mn [8, 93-96] Quasikristalle, und auch der ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit untersuchte ξ' -Al-Pd-Mn Approximant [8, 51].

Im Hauptinteresse dieser Arbeit lagen die strukturellen Oberflächeneigenschaften der Quasikristalle und Approximanten, nicht jene der unter Umgebungsbedingungen allgegenwärtigen Oxidschichten. Um reine, oxid- und adsorbatfreie Oberflächen zu erhalten, bedarf es der *in situ*-Präparation im UHV. Hierbei wurden mit der Präparation durch Sputter-Heiz-Zyklen einerseits und dem Spalten im UHV andererseits zwei grundlegend verschiedene Wege eingeschlagen.

3.1.1 Sputtern und Heizen

Diese Präparationsmethode dient der Erzeugung reiner, oxid- und adsorbatfreier Oberflächen, die darüber hinaus sehr glatt präpariert werden können, also über große Bereiche eine Rauigkeit von nur wenigen Nanometern und große, atomar glatte Terrassen von einigen 100 \AA Ausdehnung aufweisen. Die Proben werden als Scheiben von 1 - 2 mm Dicke und einem Durchmesser von mehreren Millimetern aus zentimetergroßen Einkristallen gesägt, die zuvor mit Hilfe der Laue-Röntgenbeugung bezüglich der gewünschten Symmetrieachse orientiert werden. Hierzu befestigt man

die Kristalle mit Wachs auf einem Goniometerkopf, der die im Laue-Diffraktometer optimierte Orientierung beim Transfer auf die Drahtsäge gewährleistet, die pro Stunde etwa einen Millimeter Material durchtrennt. Die so gewonnenen Scheiben werden zunächst mechanisch mit Diamantpaste abnehmender Körnung (1 μm , 0,5 μm , 0,25 μm) „optisch glatt“ poliert und anschließend mit einer Ätzpolitur (96 vol % Struers OP-S, 2 vol % H_2O_2 , 2 vol % flüssiger Ammoniak) chemisch poliert. Hierdurch werden Defekte von mikroskopischer Größe wie Kratzer und Rillen in der Oberfläche weitgehend entfernt. Im Anschluss an diese Vorpräparation an Luft werden die Proben im Röntgendiffraktometer nochmals auf ihre Orientierung hin überprüft, die mit einer Genauigkeit von etwa 0.1° realisierbar ist. Dann werden sie auf Probenhaltern aus Tantal oder Molybdän montiert, in die UHV-Apparatur eingeschleust und über mehrere Stunden bis zur späteren Heiztemperatur erhitzt. Dies dient dazu, Adsorbate wie Sauerstoff sowie Kohlenstoff- und Schwefelverbindungen von Probe und Probenhalter zu desorbieren und die Segregation von Verunreinigungen wie Spuren von Schwefel, Phosphor, Silizium oder Bor aus dem Probenvolumen an die Oberfläche zu induzieren, die Probe quasi „auszugasen“.

Nun beginnt die eigentliche Oberflächenpräparation im UHV durch wiederholtes Sputtern und Heizen. Die Probe wird hierbei mit Argon- oder Neon-Ionen beschossen, die mit Energien zwischen 0.5 keV und 5 keV auf die Oberfläche treffen und diese sukzessiv abtragen. Der Auftreffwinkel der Ionen bezüglich der Oberflächennormalen kann zwischen 0° bei senkrechtem Sputtern bis hin zu 60° oder mehr Neigung betragen. Anschließendes Heizen bewirkt das Ausheilen von durch das Sputtern verursachten strukturellen Defekten sowie die Diffusion von Verunreinigungen aus dem Volumen an die Oberfläche. Zunächst wird auf diese Weise die einige Nanometer dicke Oxidschicht entfernt, mit zunehmender Anzahl durchlaufener Sputter-Heiz-Zyklen erhält man schließlich eine Oberfläche, die keine nachweisbaren Verunreinigungen mehr und große, glatte Terrassen mit wohlgeordneter Struktur aufweist.

Diese Methode ist üblich für die Präparation von Einkristallobereflächen elementarer Metalle. Da es sich bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben jedoch um ternäre Metallverbindungen handelt, ist ein zusätzlicher Effekt zu beachten: Wegen der unterschiedlichen Atommassen der in den Proben enthaltenen Elemente sind die Sputterraten für die verschiedenen Komponenten teilweise sehr unterschiedlich. Dies bewirkt, dass bestimmte Elemente präferentiell gesputtert werden. In diesem Fall trifft das besonders auf das in allen untersuchten Verbindungen zu einem großen Anteil von über 70% enthaltene Aluminium zu [20, 53, 97]. Das hat zur Folge, dass sich die Stöchiometrie der vom Sputtern betroffenen Oberflächenschicht verändert, was im Falle quasikristalliner Strukturen und auch im Falle des Approximanten aufgrund der

engen stöchiometrischen Existenzbereiche der Phasen (vgl. Abb. 2.10 und 2.13) zu einem Phasenübergang in der Oberflächenschicht führen kann (vgl. Kap. 2.4). Durch das anschließende Heizen der Probe und die dadurch induzierte Diffusion erfolgt ein stöchiometrischer Ausgleich, der zurück zu einer Zusammensetzung nahe der Volumenzusammensetzung und damit in die quasikristalline Phase bzw. Approximantenphase führt. Das Volumen dient hierbei als „Reservoir“ des präferentiell gesputterten Elementes [20, 59, 64, 80, 83].

Des Weiteren kann das Überschreiten einer probenspezifischen Maximaltemperatur zur präferentiellen Evaporation eines Elements und somit ebenfalls zu einem Phasenübergang in der betroffenen Oberflächenschicht führen, der durch erneutes Heizen bei tieferen Temperaturen analog zum oben beschriebenen Fall des präferentiellen Sputterns rückgängig gemacht werden kann [60, 97]. Es ist jedoch auch möglich, dass durch das Heizen auf sehr hohe Temperaturen die irreversible Bildung sekundärer Phasen induziert wird [81, 82]. Dieses Phänomen wird in Kapitel 4.1.1b diskutiert.

3.1.2 Spalten im UHV

Die Präparationsmethode, die die chemische Zusammensetzung der Oberfläche der des Volumens am nächsten belässt, ist zweifelsohne das Erzeugen einer Spaltfläche im UHV. Hierzu werden orientierte Einkristalle entlang definierter Richtungen gespalten und so die Struktur und die Stöchiometrie des Volumens an der Bruchfläche quasi „eingefroren“. Dies gibt Anlass zu der durchaus berechtigten Hoffnung, an diesen Oberflächen strukturelle Motive und Antworten auf die Frage der Stabilität der in den Strukturmodellen enthaltenen Cluster zu finden [20, 85, 89, 90] (vgl. Kapitel 5).

Die im Rahmen dieser Arbeit gespaltenen Proben waren orientiert gesägte Quader von etwa $4 \times 4 \times 10 \text{ mm}^3$ Kantenlänge, die mit der interessierenden Fläche senkrecht zur langen Quaderachse orientiert waren. Sie wurden mit UHV-tauglichem Zweikomponenten-Epoxy-Klebstoff auf VA-Probenhalter geklebt und in der UHV-Apparatur des AK Prof. Reichling in München (vgl. Kap. 3.4.3) mit Hilfe einer Edelstahlklinge *in situ* im UHV gespalten und anschließend mit dynamischer SFM (Kapitel 3.3.2) untersucht. Die so erzeugten Spaltflächen weisen mikroskopisch sehr glatte Bereiche auf, sind auf makroskopischer Skala jedoch verhältnismäßig rau, sodass die Positionen für die SFM-Untersuchungen sorgfältig auszuwählen sind.

So einfach und vorteilhaft das auf den ersten Blick auch scheinen mag, diese Methode bringt einige Nachteile mit sich. Ein großer Nachteil ist ganz offensichtlich der hohe

Materialverbrauch: Quasikristalle sind zwar sehr brüchige, jedoch auch sehr harte Materialien. Um ausreichend große Spaltflächen erzeugen zu können, benötigt man daher für Quasikristallrelationen vergleichsweise große ein-quasikristalline Proben, um ausreichend Angriffsfläche für einen definierten Spaltvorgang verfügbar zu haben. Hinsichtlich des Zeitaufwandes für die Präparation ist der Spaltvorgang selbst sehr kurz, jedoch bedarf die Vorpräparation an Luft mit dem Sägen der großen Proben einiger Tage.

Neben diesen praktischen Aspekten bedarf es jedoch auch einer kritischen Diskussion der physikalischen Situation an der Oberfläche. Zwar sind die Spaltflächen im UHV relativ schnell und einfach zu präparieren und es kann – ganz im Gegensatz zur komplizierten Situation im Falle gesputterter Oberflächen – davon ausgegangen werden, eine Oberfläche mit der stöchiometrischen Zusammensetzung des Volumens vorliegen zu haben. Jedoch ist fraglich, ob sich die Spaltfläche im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, das sich oft von jenem des Volumens unterscheidet. Der Spaltprozess findet üblicherweise bei Raumtemperatur statt, wo gegebenenfalls keine ausreichende Diffusion vonstatten geht. Es besteht die Möglichkeit, die Diffusion und damit die Einstellung des Gleichgewichtszustandes wie im Falle der gesputterten Oberflächen durch Heizen bei adäquaten Temperaturen zu induzieren, jedoch würde dies die Segregation von Verunreinigungen aus dem Volumen und damit den Verlust der ursprünglich reinen Oberfläche mit sich bringen. Dennoch bieten Untersuchungen an Spaltflächen gute Ansatzpunkte, um interessante und grundlegende Fragestellungen in Bezug auf die Stabilität und Natur quasikristalliner Strukturen zu untersuchen. Diese Aspekte umfassen die Stabilität der Strukturmodell-Cluster, die Existenz von *inclined netplanes* in dekadagonalen Quasikristallen als stabilisierende Faktoren [45, 90] oder auch die prinzipielle Frage nach der Quasiperiodizität in diesen Spaltflächen. Kapitel 5 setzt sich eingehend anhand der Diskussion der experimentellen Daten mit diesen Themen auseinander.

3.1.3 Flashen

Eine dritte Präparationsmöglichkeit stellt das so genannte „Flashen“ dar: Durch Heizen auf sehr hohe Temperaturen wird die Oxidschicht einfach verdampft [60, 98]. Diese schnelle, einfache Methode ist bislang in der Quasikristall-Literatur nur wenig beschrieben und nicht für alle Materialien anwendbar. Insbesondere kann es hierbei zur Segregation von Verunreinigungen oder auch zu präferentieller Evaporation kommen. Diese Präparationsvariante wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht angewandt, sie wird hier der Vollständigkeit halber dennoch erwähnt.

Die Frage nach der am besten geeigneten Präparationsmethode für die Untersuchung der globalen Eigenschaften quasikristalliner Oberflächen wird viel diskutiert. Oberflächen, die gesputtert und im Anschluss daran geheizt wurden, befinden sich - ganz im Gegensatz zu Spaltflächen - in der Regel im Gleichgewicht. Ihnen wird durch das Heizen die Möglichkeit gegeben, zu rekonstruieren und zu relaxieren. Dies ermöglicht die Optimierung der durch den Symmetriebruch an der Oberfläche veränderten energetischen Situation, sowohl im Hinblick auf die Struktur als auch auf die Stöchiometrie. Hierzu ist eine gewisse Aktivierung der Diffusion notwendig, wie es beim Heizen monoatomarer Kristalloberflächen in optimaler Weise gegeben ist. Dies ist im Falle der Spaltflächen aufgrund der Segregation von Verunreinigungen nicht machbar, und auch für gesputterte und geheizte Oberflächen gelten diesbezüglich starke Einschränkungen: Bei den Quasikristallen lässt sich die Gleichgewichtssituation aufgrund der äußerst komplexen Bedingungen hinsichtlich Struktur (Phasenübergang) und Stöchiometrie (präferentielles Sputtern) nicht definiert festlegen. Erschwerend kommt die Problematik der Empfindlichkeitsfaktoren für die verschiedenen Elemente in den üblichen Elektronenspektroskopie-Methoden hinzu, die sich als äußerst kompliziert und nahezu unlösbar erwiesen hat [99] und somit eine exakte Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung nicht gestattet.

3.2 Beugungsmethoden

Beugungsmethoden stellen eine wichtige Klasse von Methoden zur Bestimmung der Struktur fester Körper dar. Man verwendet elektromagnetische Strahlung oder Materiewellen (Elektronen, Neutronen, leichte Atome) und beugt diese an den zu untersuchenden Strukturen, um Informationen über die atomare Ordnung und Symmetrie der Festkörper-Struktur zu erhalten. Die Wellenlänge λ der verwendeten Strahlung bzw. Teilchenwellen muss hierzu in der Größenordnung atomarer Abstände im Festkörper liegen, also typischerweise einige Ångström betragen. Im Falle elektromagnetischer Wellen ist dies für Röntgenstrahlung erfüllt, Energien weniger keV entsprechen hier Wellenlängen weniger Ångström ($\lambda = h \cdot c / E$, $E = h \cdot \nu$). Für Materiewellen ergibt sich nach der de-Broglie-Beziehung für die Wellenlänge der Zusammenhang

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2 m E_{\text{kin}}}},$$

wobei h das Plancksche Wirkungsquantum, p den Impuls, m die Masse und E_{kin} die kinetische Energie der Teilchen bezeichnet. Um in die Größenordnung atomarer Abstände zu gelangen, benötigt man somit Elektronen mit kinetischen Energien im Bereich von 10 eV bis einigen 100 eV ($m_e = 9.109 \cdot 10^{-31}$ kg). Für um einen Faktor von etwa 10^3 schwerere He-Atome ($m_{\text{He}} = 6.646 \cdot 10^{-27}$ kg) liegen die benötigten Energien im meV-Bereich.

Aufgrund der starken Wechselwirkung von Elektronen und He-Atomen mit Materie haben diese Teilchen die Eigenschaft, bei den entsprechenden Energien an den obersten Atomlagen einer Oberfläche gebeugt zu werden. Die Eindring- und somit auch die Informationstiefe der Teilchen betragen für niederenergetische Elektronen einige Atomlagen, He-Atome werden bereits oberhalb der Oberfläche rückgestreut. Dies macht die Elektronenbeugung und insbesondere die He-Streuung zu sehr oberflächenempfindlichen Methoden, die sich zur Untersuchung struktureller Oberflächeneigenschaften eignen. Die erzeugten Beugungsbilder ermöglichen über die Position der Reflexe und die Symmetrie des Beugungsbildes Rückschlüsse auf Symmetrie und atomare Abstände der Struktur der untersuchten Oberfläche.

Betrachtet man die elastische Wechselwirkung der Teilchenwellen mit der Materie, so lässt sich die Beugung an einer zweidimensionalen Struktur quantitativ folgendermaßen beschreiben:

Man verwendet die Wellenvektoren der einfallenden und der gestreuten Welle \vec{k}_0 und \vec{k} , den Streuvektor $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0$, den Ortsvektor \vec{R}_j des j-ten Atoms und setzt den Ortsvektor \vec{R}_0 eines beliebigen Bezugsatoms Null. Da nur elastische Streuung betrachtet wird sind die Beträge beider Wellenvektoren gleich, es gilt $|\vec{k}_0| = |\vec{k}| = 2\pi/\lambda$. Beschreibt man die gestreuten Elektronen in großem Abstand vom Streuzentrum als ebene Wellen, so ergibt sich die Gesamtintensität der am Detektor ankommenden Welle als Summe über alle Atome zu

$$I = |\psi|^2 = \left| \sum_{j=1, \text{Basis}}^J \psi_{0j} \right|^2 \cdot \left| \sum_{j=1, \text{Gitter}}^N e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_j} \right|^2 = |F|^2 \cdot |G|^2,$$

wobei $|F|^2$ den Strukturfaktor und $|G|^2$ den Gitterfaktor bezeichnen. In den Strukturfaktor $|F|^2$ gehen Informationen über das Streuverhalten der Basis sowie Mehrfachstreuungsprozesse und inelastische Prozesse ein, die schwer bestimmbare Parameter darstellen. Der Gitterfaktor $|G|^2$ hingegen enthält nur die Anordnung identischer Einheiten.

Betrachtet man den einfachsten Fall einer streng periodisch geordneten Struktur, so können die Vektoren \vec{R}_j als Linearkombinationen der Einheitsvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 dargestellt werden mit $\vec{R}_j = m_1 \cdot \vec{a}_1 + m_2 \cdot \vec{a}_2$, wobei m_1 und m_2 als ganzzahlige Koeffizienten jeweils von 1 bis zu einem Höchstwert M_1 bzw. M_2 laufen, der durch die Anzahl und Position der Streuzentren bestimmt ist. Für den Gitterfaktor ergibt sich dann

$$|G|^2 = \frac{\sin^2 \frac{M_1 \cdot \vec{K} \cdot \vec{a}_1}{2}}{\sin^2 \frac{\vec{K} \cdot \vec{a}_1}{2}} * \frac{\sin^2 \frac{M_2 \cdot \vec{K} \cdot \vec{a}_2}{2}}{\sin^2 \frac{\vec{K} \cdot \vec{a}_2}{2}}.$$

Während der Strukturfaktor $|F|^2$ meist eine sich nur langsam verändernde Funktion von \vec{K} ist, weist der Gitterfaktor scharfe Maxima bei sonst vernachlässigbarer Intensität auf. Ort und Schärfe der Beugungsreflexe werden daher durch den Gitterfaktor $|G|^2$ bestimmt, während $|F|^2$ für die Intensität entscheidend ist. Die Reflexpositionen ergeben sich folglich aus den Maxima von $|G|^2$, die genau dann auftreten, wenn beide Nenner gleich Null sind. Die Bedingungen für die Nullstellen der Nenner sind die als Laue-Bedingungen bekannten Gleichungen

$$\vec{K} \cdot \vec{a}_1 = 2\pi \cdot h_1$$

$$\vec{K} \cdot \vec{a}_2 = 2\pi \cdot h_2$$

wobei h_1 und h_2 beliebige ganze Zahlen sind. Man erhält die Richtungen gestreuter Intensität als die jener Streuvektoren \vec{K} , für die obige Gleichungen erfüllt sind. Stellt man den Streuvektor \vec{K} als Linearkombination zweier noch zu bestimmender Vektoren \vec{a}_1^* und \vec{a}_2^* gemäß

$$\vec{K} = h_1 \cdot \vec{a}_1^* + h_2 \cdot \vec{a}_2^*$$

dar, so ergeben sich die Definitionsgleichungen für ein auf eine Ebene beschränktes reziprokes Gitter:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi \cdot \delta_{ij} \quad (\delta_{ij} : \text{Kronecker Symbol})$$

Während der Streuvektor \vec{K} für Richtungen parallel zur Oberfläche diskrete Werte annimmt, kann die Komponente des Streuvektors senkrecht zur Oberfläche aufgrund der fehlenden Periodizität jeden beliebigen Wert $\vec{K}_\perp = h_3 \cdot \vec{a}_3^*$ annehmen, weshalb der reziproke Raum einer *idealen* Oberfläche durch Stäbe gegeben ist (Abb. 3.1a).

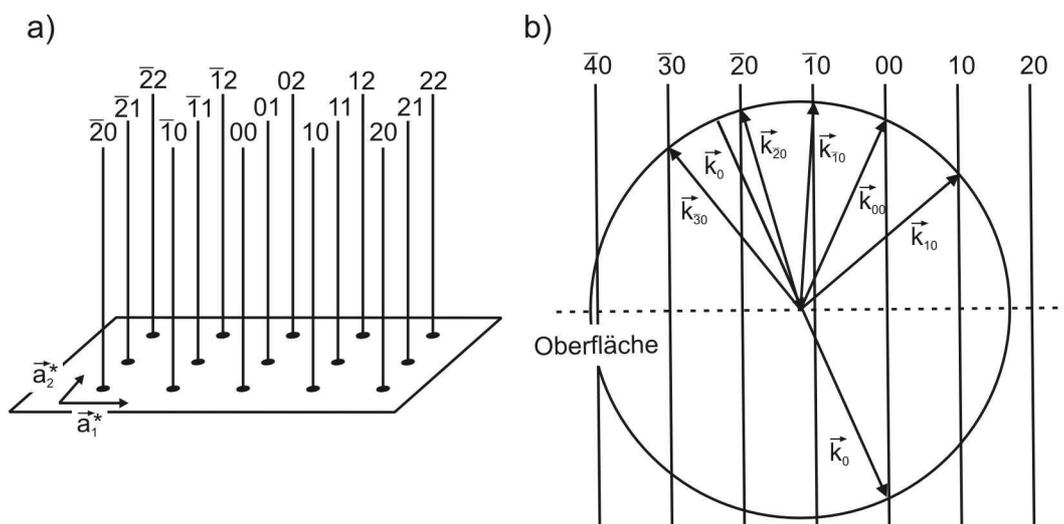


Abbildung 3.1: a) Der reziproke Raum für eine ideale Oberfläche besteht aus senkrechten Stäben. b) Ewald-Konstruktion des Beugungsbildes für die Reihe der Stäbe mit $h_2 = 0$.

Eine für das Verständnis und die Konstruktion der Beugungsbilder sehr hilfreiche Methode ist durch die Ewald-Konstruktion gegeben. Abbildung 3.1b zeigt die Ewald-Konstruktion für einen Schnitt längs der reziproken Gitterstäbe mit $h_2 = 0$. Die Schnittpunkte der Ewald-Kugel mit Radius $|\vec{k}_0| = 2\pi/\lambda$ mit den Stäben des reziproken Oberflächengitters ergeben die Richtungen, unter denen die Reflexe der entsprechenden Beugungsordnungen auftreten. Die eingezeichneten Wellenvektoren \vec{k}_{h_1, h_2} entsprechen der Streuung in Reflexion mit dem zugehörigen reziproken Gittervektor $\vec{G} = h_1 \cdot \vec{a}_1^* + h_2 \cdot \vec{a}_2^*$ als Streuvektor. Auch für monochromatische Strahlung, also bei festem Radius und „dünnere“ Schale der Ewald-Kugel, werden in jedem Fall Beugungsreflexe beobachtet, sofern die Wellenlänge ausreichend klein ist.

3.2.1 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED: Low Energy Electron Diffraction) ist die am häufigsten zur Analyse von Oberflächenstrukturen verwendete Methode. Monoenergetische Elektronen mit kinetischen Energien von 20 bis 500 eV treffen auf die zu untersuchende Oberfläche und werden dort an den obersten Atomlagen gestreut. In diesem Energiebereich besitzen die Elektronen gemäß

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2 m_e E_{\text{kin}}}} \quad \text{bzw.} \quad \lambda [\text{\AA}] = \sqrt{\frac{150}{E_{\text{kin}} [\text{eV}]}}$$

de-Broglie-Wellenlängen von der Größenordnung atomarer Abstände. Die mittlere freie Weglänge im Festkörper beträgt für solch niederenergetische Elektronen nur etwa 4 - 10 Å, wodurch LEED zu einer sehr oberflächenempfindlichen Methode wird (Abb. 3.2).

Die Entstehung des von den elastisch rückgestreuten Elektronen erzeugten Beugungsbildes kann anhand der Ausführungen im vorangehenden Kapitel verstanden werden. Anhand der Position der Reflexe lassen sich strukturelle Ordnung und Symmetrie der Oberfläche überprüfen, die Ausdehnung der Reflexe spiegelt die Qualität der Struktur wider. Scharfe Reflexe und ein geringer Untergrund zeugen von einer wohlgeordneten Oberfläche, zufällig verteilte Defekte und strukturelle Imperfektionen führen zu einer Verbreiterung der Reflexe und erhöhen den Untergrund, Überstrukturen erzeugen zusätzliche Reflexe. Weitere Informationen können aus dem Intensitätsprofil der Reflexe erhalten werden, so verursachen beispielsweise regelmäßig angeordnete Stufen eine Aufspaltung der Reflexe.

Um anhand eines Beugungsbildes eine Struktur zu analysieren, sind jedoch detaillierte Intensitätsuntersuchungen notwendig. Dies ist kein einfaches Unterfangen, denn aufgrund der starken Wechselwirkung der Elektronen mit dem Festkörper tritt Vielfachstreuung auf. Zur quantitativen Beschreibung der Streuung muss daher die komplizierte dynamische Streutheorie verwendet werden. Detaillierte Beschreibungen findet man z.B. in [100, 101].

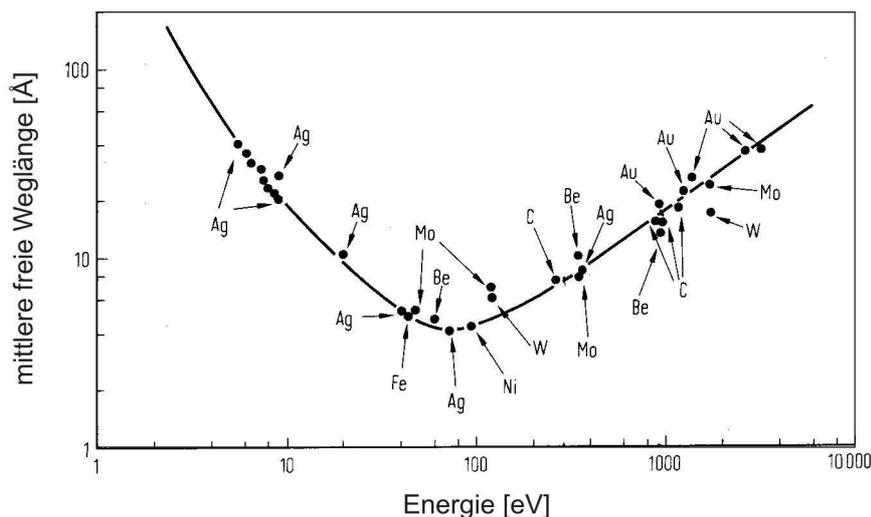


Abbildung 3.2: *Typische mittlere freie Weglänge von Elektronen in Metallen, aus [100].*

Abbildung 3.3 verdeutlicht das Prinzip der Methode anhand einer typischen 3-Gitter-LEED-Anordnung. Eine zentral integrierte Elektronenkanone liefert den Primärstrahl. Die niederenergetischen Elektronen treffen senkrecht auf die Oberfläche und werden dort gestreut. Die rückgestreuten Elektronen durchlaufen eine Anordnung von drei konzentrischen, feinmaschigen Gittern, in deren Krümmungsmittelpunkt die Probe positioniert ist. Das erste Gitter liegt auf Probenpotential (i. allg. Erdpotential) und dient dazu, den Elektronen eine ungestörte Bewegung im feldfreien Raum zu ermöglichen. Durch Anlegen einer Gegenspannung am zweiten und dritten Gitter können inelastisch gestreute Elektronen ausgefiltert werden, was eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses bewirkt. Schließlich werden die interessierenden elastisch rückgestreuten Elektronen mit 3 - 5 kV auf einen Leuchtschirm beschleunigt. Die entstehenden Beugungsmuster werden mit Hilfe einer CCD-Kamera in digitaler Form festgehalten.

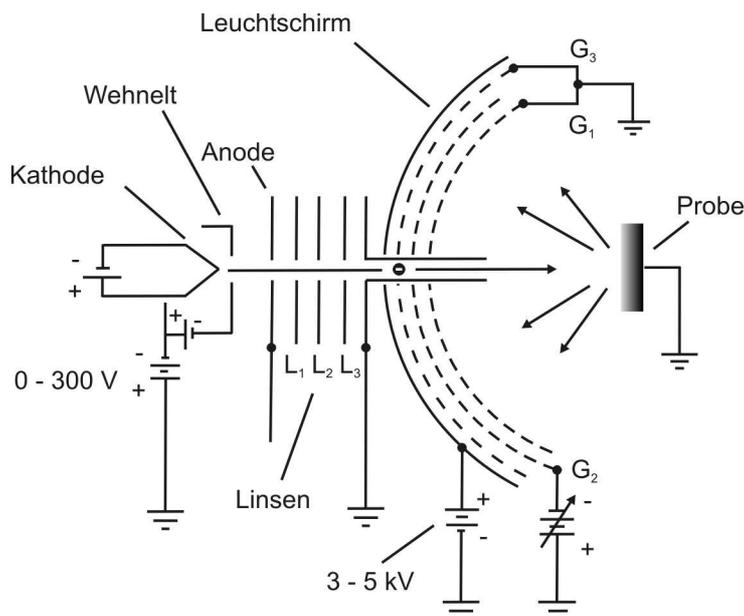


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung einer typischen 3-Gitter-LEED-Optik.

3.2.2 Beugung hochenergetischer Elektronen (RHEED)

Ein weiteres Elektronenbeugungsverfahren mit hoher Oberflächensensitivität ist die Beugung hochenergetischer Elektronen (RHEED: **R**eflection **H**igh **E**nergy **E**lectron **D**iffraction). Bei dieser Methode werden Elektronen mit einer kinetischen Energie zwischen 10 keV und 50 keV zur Beugung verwendet.

Abbildung 3.4a zeigt schematisch den experimentellen Aufbau eines RHEED-Experiments. Elektronen mit einer kinetischen Energie von 10 keV ($\lambda = 0.12 \text{ \AA}$) treffen unter streifendem Einfallswinkel ($\alpha \approx 3^\circ$) auf die Probenoberfläche und werden dort gebeugt. Durch den streifenden Einfall der Elektronen wird eine hohe Oberflächenempfindlichkeit bei geringer Eindringtiefe der Elektronen senkrecht zur Oberfläche erreicht, vergleichbar mit jener bei LEED. Zwar ist der Betrag des Wellenvektors $|\vec{k}_0| = 2\pi/\lambda$ aufgrund der hohen kinetischen Energie wesentlich größer als die reziproken Gittervektoren, der Streuvektor $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0$ beträgt jedoch aufgrund des kleinen Streuwinkels bei streifendem Einfall wie bei LEED nur ein kleines Vielfaches des reziproken Gittervektors.

Die an der Probenoberfläche gebeugten Elektronen besitzen ausreichende kinetische Energie, sodass eine weitere Beschleunigung überflüssig ist. Inelastisch gestreute

Elektronen und Sekundärelektronen haben größtenteils so geringe Energie, dass kein Energiefilter zwischen Kristall und Leuchtschirm nötig ist und das Bild überwiegend durch die elastisch gestreuten Elektronen bestimmt wird. Das auf dem Leuchtschirm entstehende Beugungsbild wird mittels einer CCD-Kamera digital erfasst.

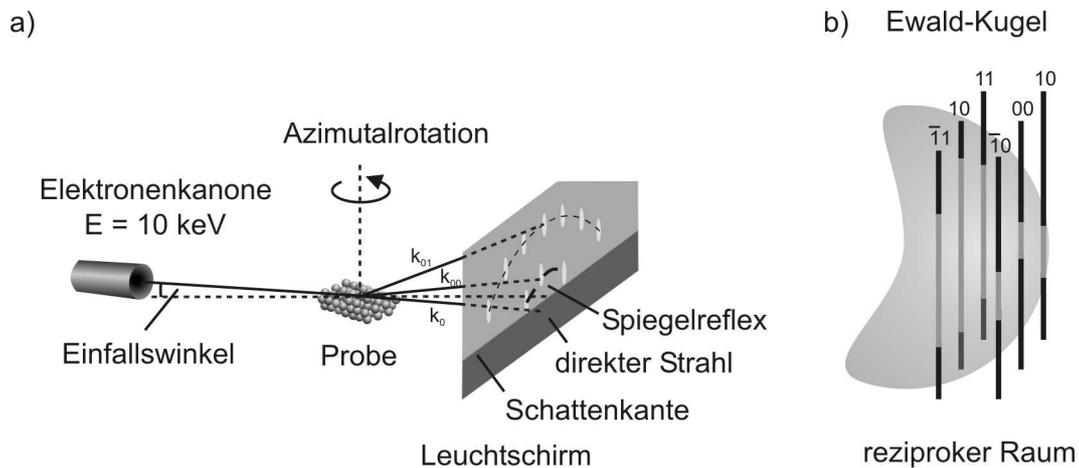


Abbildung 3.4: a) Schematischer Aufbau eines RHEED-Experimentes.
b) Ewald-Konstruktion des Beugungsbildes.

Abbildung 3.4b zeigt schematisch die Entstehung des Beugungsbildes anhand der Ewald-Konstruktion. Die Ewald-Kugel besitzt aufgrund der hohen Energie der Elektronen einen großen Radius, weshalb nur ein Ausschnitt derselben abgebildet ist. Im Experiment sind nur die Schnittpunkte in der oberen Halbkugel, also oberhalb der durch den Kristall bedingten Schattengrenze (Reflexion) beobachtbar. Die Schnitte der Stäbe des reziproken Raumes mit der Ewald-Kugel erfolgen unter kleinen Winkeln, dem Spiegelreflex wird der Index (00) zugeordnet. Das Beugungsmuster einer *idealen* (glatten, defektfreien) Oberfläche besteht aus auf Kreisbögen angeordneten, punktförmigen Reflexen. Diese kommen durch den Schnitt der Ewald-Kugel mit den eindimensionalen Stäben des reziproken Raumes einer *idealen* Oberfläche zustande. Häufig beobachtet man jedoch statt punktförmiger Reflexe strichartige Reflexe. Dies liegt darin begründet, dass *reale* Oberflächen in der Regel nicht ganz perfekt sind, sondern z. B. gestufte Terrassenstrukturen aufweisen. Diese Abweichung von der idealen Oberflächenstruktur führt zu einer Verbreiterung der Stäbe des reziproken Raumes, sodass der Schnitt der Ewald-Kugel mit den endlich dicken Stäben zur Entstehung strichartiger Reflexe führt. Abbildung 3.5 soll dies schematisch veranschaulichen. Schwach gestufte Oberflächen (und Mosaikstrukturen)

führen zu strichartigen, auf Laue-Kreisen angeordneten Reflexen. Stark gestufte Oberflächen (oder dreidimensionale Inseln) führen aufgrund des Durchdringens der Rauigkeiten durch den Elektronenstrahl zu auf horizontalen Linien angeordneten Reflexen, die Beugungsbilder erhalten dreidimensionalen Charakter.

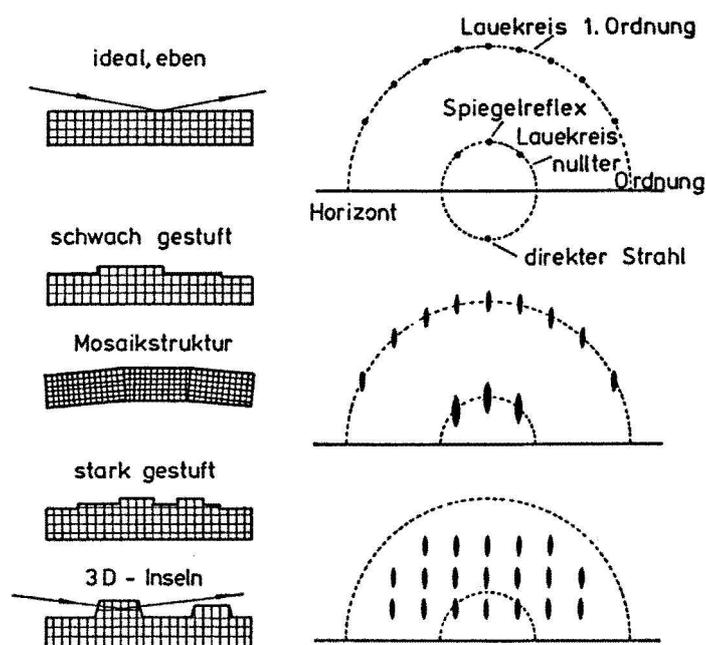


Abbildung 3.5: Einfluss verschiedener Abweichungen von der idealen Oberfläche auf das RHEED-Bild, aus [100].

Ein weiteres bei der Beugung hochenergetischer Elektronen auftretendes Phänomen ist unter dem Namen *Kikuchi-Linien* bekannt. Hierbei handelt es sich um zunächst inelastisch gestreute Elektronen, die im Anschluss an Vielfachstreuungen im Volumen an Netzebenen der Struktur Bragg-Reflexion erfahren. Diese Bragg-beugten Elektronen können bei ausreichend guter struktureller Qualität der Oberflächenschicht den Kristall wieder verlassen und als scharfe dunkle oder helle Linien im diffusen Untergrund im Beugungsbild in Erscheinung treten. Aufgrund ihrer Natur bewegen sie sich starr mit dem Kristall und können daher zur Kristallorientierung genutzt werden. Anhand ihrer Schärfe lassen sich Rückschlüsse auf die strukturelle Qualität der Oberfläche ziehen.

Die Symmetrie der Oberflächenstruktur lässt sich durch azimutale Rotation der Probe um die Oberflächennormale untersuchen. Eine quantitative Auswertung der

Elektronen-Beugungsbilder gestaltet sich aufgrund zahlreicher unbekannter Parameter als sehr schwierig und wird fast ausschließlich mit LEED betrieben. Die RHEED-Methode eignet sich außerdem gut und findet überall dort Anwendung, wo der Platz vor der Probenoberfläche für andere Prozesse benötigt wird, wie beispielsweise in Epitaxie-Experimenten. Einen Überblick über die Methode gibt [102].

3.2.3 Helium-Atomstreuung (HAS)

Die Helium-Atomstreuung (HAS: Helium Atom Scattering) ist eine absolut zerstörungsfreie und extrem oberflächensensitive Beugungsmethode. Man verwendet einen monoenergetischen Strahl von He-Atomen mit thermischen Energien zwischen etwa 10 und 300 meV, die an der Probenoberfläche gebeugt werden. Die entsprechenden de-Broglie-Wellenlängen liegen im Bereich von 0.3 Å bis 1.4 Å, sind also vergleichbar mit atomaren Dimensionen. Die Wechselwirkung der He-Atome mit den Atomen in der Probenoberfläche wird dominiert durch die langreichweitige van der Waals-Anziehung und die kurzreichweitige, repulsive Wechselwirkung aufgrund elektronischen Überlapps (Pauli-Abstoßung). Die starke Pauli-Abstoßung führt dazu, dass die niederenergetischen He-Atome bereits 2 - 3 Å oberhalb der Oberfläche reflektiert werden, weshalb die HAS-Spektren durch die Korrugation der obersten Atomlage bestimmt sind. Diese Korrugation führt als strukturiertes Potential zu Beugungsmaxima, die zur Untersuchung der Oberflächenstruktur genutzt werden können. Die Winkelverteilung der Beugungsmaxima enthält Informationen über die Ordnung und Symmetrie der Oberflächenstruktur, die Intensitätsverteilung in den Spektren wird durch die Verteilung der Streuzentren bestimmt.

Zur quantitativen Auswertung der HAS-Spektren vergleicht man die experimentell ermittelte Korrugation der Oberfläche mit Modell-Berechnungen der Oberflächenladungsdichte. So lässt sich gegebenenfalls die Anordnung der Atome erhalten. Ein fundamentales Problem ist hierbei jedoch die Bestimmung der Oberflächenladungsdichte. Im Übersichtsartikel von Farias und Rieder werden verschiedene Ansätze diskutiert [103].

Neben der Untersuchung struktureller Oberflächeneigenschaften eignet sich die hier beschriebene elastische HAS auch für die Untersuchung von Defekten und Adsorbaten. Verwendet man anstelle eines kontinuierlichen Atomstrahls einen gepulsten Strahl und betreibt Flugzeit-Massenspektrometrie, so können anhand inelastisch gestreuter He-Atome dynamische Effekte wie Oberflächenphononen oder Adsorbatschwingungen untersucht werden (inelastische HAS), die quasielastische HAS erlaubt die Untersuchung von Adatom-Diffusion.

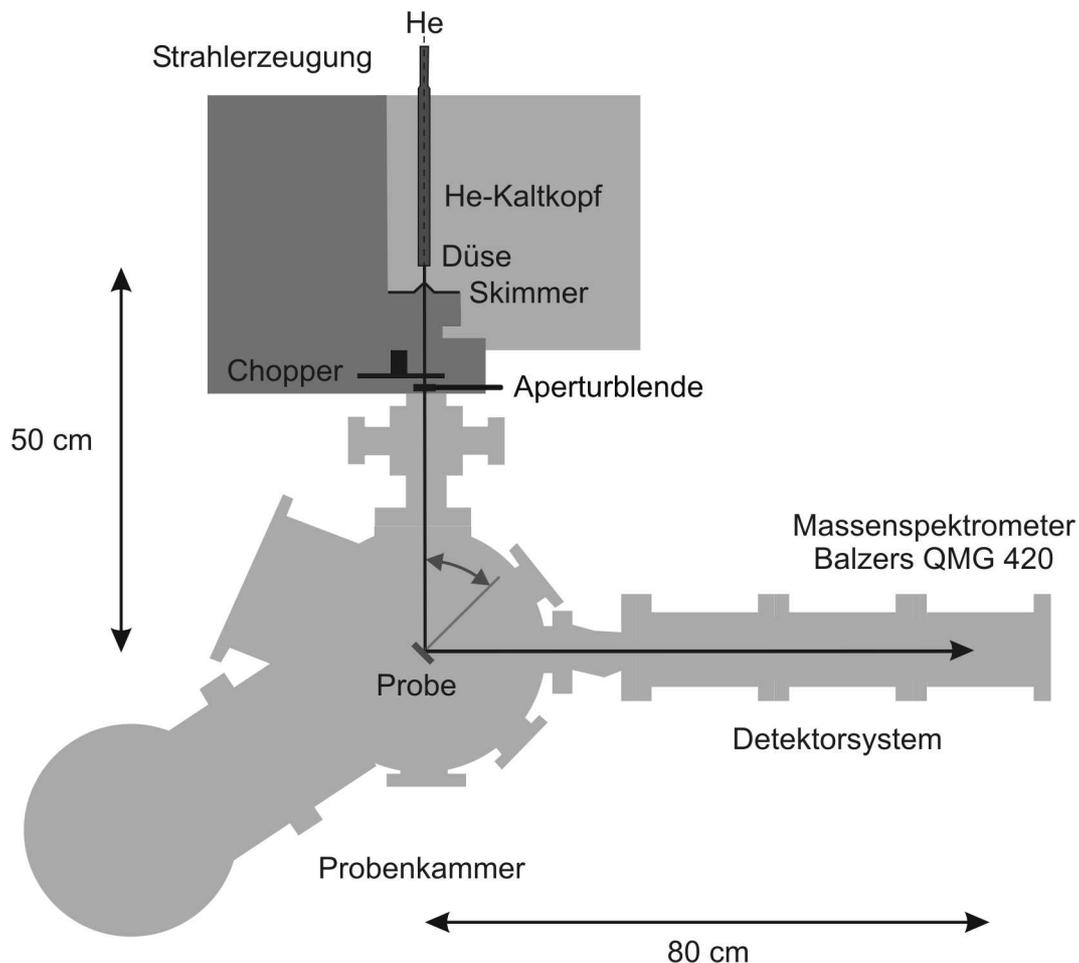


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau der verwendeten HAS-Apparatur (vgl. Kap. 3.4.2).

Abbildung 3.6 zeigt den schematischen Aufbau der verwendeten HAS-Apparatur. Die Erzeugung des monoenergetischen He-Atomstrahls erfolgt durch die Expansion des Gases aus einem He-Reservoir durch eine Düse. Der Druckunterschied beträgt hier bis zu 100 bar, was zu einer gerichteten Strömung und einem hohen Prozentsatz von He-Atomen mit derselben, gerichteten Geschwindigkeit führt. Über eine konische Apertur (Skimmer) von etwa 0.5 mm Durchmesser werden unerwünschte Richtungen im Strahl ausgeblendet, der resultierende He-Atomstrahl ist nahezu monoenergetisch. Die Energie der thermischen He-Atome wird über die Temperatur der Düse festgelegt:

$$E = \frac{5}{2} k_B \cdot T_{\text{Düse}} \quad k_B : \text{Boltzmann - Konstante}$$

Daraus ergeben sich für den Temperaturbereich von 30 K bis 300 K Energien der He-Atome zwischen 6.5 meV und 65 meV. Durch den festen Winkel zwischen einfallendem Strahl und Detektorarm ist der Streuwinkel fixiert. Um Beugungsspektren auszumessen wird daher die Probe polar rotiert, wodurch der Winkel zwischen der Oberflächennormalen und dem einfallenden bzw. ausfallenden Strahl variiert wird. Die Probe muss zur Ausmessung der Spektren sorgfältig im Streuzentrum positioniert und ausgerichtet werden, die Polar-Rotation erfolgt mit einer Genauigkeit besser als 0.01° . Zur Detektion der gebeugten He-Atome dient ein Quadrupol-Massenspektrometer (Balzers QMG 420). Eine detaillierte Beschreibung von Methode und Apparatur ist in [104] zu finden.

3.2.4 Filmwachstum

Dieses Kapitel gibt eine kurze Übersicht über die im Zusammenhang mit dieser Arbeit wichtigen Aspekte des Filmwachstums. Von primärem Interesse ist die Struktur des resultierenden Films, die unmittelbar mit dem Wachstumsmodus der Adsorbatschicht auf dem Substrat korreliert ist. Das Wachstum ist grundlegend durch die Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat und durch diejenige der Adsorbatatome untereinander bestimmt. Nach Bauer *et al.* sind anhand thermodynamischer Überlegungen prinzipiell drei verschiedene Wachstumsformen zu unterscheiden [105, 106]:

Das **Lagenwachstum (Frank-van der Merwe)** wird von der Wechselwirkung des Adsorbats mit dem Substrat dominiert. Zunächst nukleieren zweidimensionale Inseln, die mit zunehmender Bedeckung zusammenwachsen. Erst nach Ausbildung einer kompletten monoatomaren Lage beginnt das Wachstum der nächsten Atomlage.

Beim **Inselwachstum (Vollmer-Weber)** ist die dominante Wechselwirkung diejenige der Adsorbatatome untereinander. Es bilden sich dreidimensionale Inseln, das Filmwachstum erfolgt nicht lagenweise.

Eine Kombination dieser beiden Wachstumsformen erfolgt beim **Inselwachstum nach Lagenwachstum (Stranski-Krastanov)**. Hier ist anfangs die Bildung zweidimensionaler Inseln begünstigt, die zur Ausbildung geschlossener Monolagen führt. Aufgrund veränderter energetischer Bedingungen nach Wachstum einer oder mehrerer Monolagen erfolgt das weitere Wachstum jedoch in Form dreidimensionaler Inseln.

Die Charakterisierung und Kontrolle des Filmwachstums hinsichtlich Struktur und Schichtdicke kann mit Hilfe von Beugungsmethoden *in situ* erfolgen. Die RHEED-

Methode bietet die Möglichkeit, das Beugungsbild der Oberflächenstruktur während des Wachstums zu beobachten (vgl. Kap. 4.1.1e). Zudem besteht die Möglichkeit, die zeitliche Variation der Intensität eines Reflexes in Abhängigkeit von der Bedeckung zu verfolgen, wozu sich auch die HAS eignet (vgl. Kap. 4.2.2). Die Form des bedeckungsabhängigen Intensitätsverlaufs wird durch den Wachstumsmodus beeinflusst [107]. Die Sensitivität der Beugungsreflexe auf die Rauigkeit der Oberfläche gestattet hierbei Rückschlüsse auf die Vorgänge an der Oberfläche während der Deposition. Lagenweises Wachstum durch Ausbildung zweidimensionaler Inseln führt beispielsweise zu Intensitätsoszillationen. Zunächst erhöht sich die Stufendichte und damit die Rauigkeit an der Oberfläche, was eine Abnahme der Intensität mit sich bringt. Bei Bedeckungen oberhalb einer halben Monolage reduziert sich die Stufendichte jedoch wieder und die Intensität steigt auf einen Maximalwert bei Erreichen einer vollen Monolage an. Dieser Prozess wiederholt sich bei jeder nachfolgenden Lage, was in einer Oszillation des Intensitätsverlaufs resultiert. Dreidimensionales Inselwachstum führt hingegen zu einer kontinuierlichen Zunahme der Oberflächenrauigkeit und damit zu einer exponentiellen Abnahme der Intensität. Eine konstante Reflexintensität während des Depositionsprozesses deutet eine konstante Rauigkeit der Oberfläche an. Dies kann gegeben sein wenn die Adsorbatatome ausreichend Mobilität besitzen, um an die Stufen der Oberfläche zu diffundieren, oder aber wenn keine Adsorption stattfindet (vgl. Kap. 4.2.2).

Ein weiterer wichtiger Faktor für das Filmwachstum ist durch die Gitterfehlpassung gegeben. Unterscheiden sich die atomaren Abstände in Substrat und Film zu sehr oder sind deren Strukturen nicht miteinander vereinbar, kommt es zu polykristallinem Wachstum. Ein derartiges Verhalten scheint insbesondere für kristalline Filme auf quasikristallinen Substraten nahe liegend (vgl. Kap. 4.1.1e). Die vielfach beobachtete Ausbildung von kubischen Domänen verschiedener, dem Substrat angepasster Orientierung an bei Raumtemperatur gesputterten Oberflächen unterstützt diese Vermutung (vgl. Kap. 2.4). Gleiches gilt für die in der Literatur dokumentierten Ergebnisse von Wachstumsexperimenten (vgl. Kap. 4.1.1e).

3.3 Rastersondentechniken

Aus der Entwicklung des Rastertunnelmikroskops durch Binnig und Rohrer 1982 [108, 109] (Nobel-Preis 1986) entstand eine sehr leistungsfähige Klasse neuartiger Mikroskopiemethoden, die die dreidimensionale Abbildung von Oberflächen bis hin zu atomarer Auflösung ermöglichen. Die bekanntesten Vertreter der Rastersondenmikroskopie sind die Rastertunnelmikroskopie (STM: Scanning Tunneling Microscopy) und die Rasterkraftmikroskopie (SFM: Scanning Force Microscopy). Beide Methoden fanden im Rahmen dieser Arbeit Anwendung und werden im Folgenden in ihren Grundzügen beschrieben.

3.3.1 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Das Abbildungsprinzip der Rastertunnelmikroskopie basiert auf der Ausnutzung des quantenmechanischen Tunneleffektes. Eine feine metallische Spitze wird als Sonde so nah an die zu untersuchende Oberfläche angenähert, dass sich die Wellenfunktionen der Elektronen von Spitze und Probe überlappen und ein Tunnelstrom fließen kann. Zwischen Spitze und Probe liegt hierbei eine angemessene Gleichspannung von etwa 2 mV bis einigen Volt an, die den Elektronen das Durchtunneln der Potentialbarriere zwischen Spitze und Probe ermöglicht. Typische Tunnelabstände liegen im Bereich einiger Ångström bis etwa 1 nm.

Durch zeilenweises Abrastern der Oberfläche lässt sich ein Bild erzeugen, das lokale Informationen über die Oberfläche liefert. Hierzu hält man den Tunnelstrom während des Rasterns über einen Regelkreis konstant, indem man die vertikale Position der Spitze mit Hilfe einer piezoelektrischen Keramik hochpräzise nachregelt. Grundlegend ist hierbei die hohe Empfindlichkeit, mit der der Tunnelstrom vom Abstand der Spitze von der Oberfläche abhängt. Dieser Zusammenhang gehorcht einem exponentiellen Gesetz, sodass bei konstant gehaltenem Tunnelstrom auch der Abstand zwischen Spitze und Probe annähernd konstant bleibt. Diese exponentielle Abhängigkeit ermöglicht eine sehr präzise Abstandsregelung und verleiht dem STM das Potential der Abbildung mit atomarer Auflösung. Eine Variation des Abstandes um nur 1 Å bewirkt eine Änderung des Tunnelstroms um eine ganze Größenordnung. Die Messung und Aufzeichnung der Spannung, die an das Piezoelement angelegt wird, um den Tunnelstrom während des Rasterns konstant zu halten, ergibt ein Bild von Konturen konstanten Tunnelstroms. Die darin enthaltene Information ist stark

durch die Topographie der Oberfläche bestimmt. Jedoch spielen weitere Effekte eine Rolle, wie Variationen der Austrittsarbeit der Elektronen, die lokale elektronische Struktur in der Oberfläche oder bei chemisch inhomogenen Oberflächen die Anordnung der verschiedenen Elemente. Neben den Eigenschaften der Oberfläche spielen gleichermaßen die Eigenschaften der Tunnelspitze eine entscheidende Rolle. Bei der Interpretation von STM-Daten stellt sich daher das Problem, die in ihnen enthaltene reichhaltige Information topographischen, chemischen und elektronischen Ursprungs zu trennen.

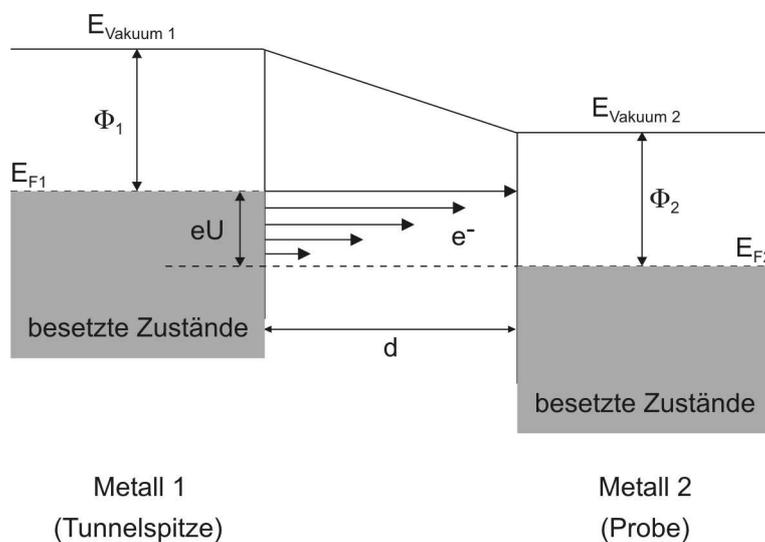


Abbildung 3.7: Energiediagramm für den Tunnelprozess zwischen zwei Metallen mit Abstand d . Φ_1 und Φ_2 bezeichnen die Austrittsarbeiten der Metalle, E_{F1} und E_{F2} die Fermi-Energien, $E_{Vakuum 1}$ und $E_{Vakuum 2}$ die Vakuumniveaus und U die Tunnelspannung.

Abbildung 3.7 zeigt schematisch das Energiediagramm für den Tunnelprozess. Befindet sich die Spitze gegenüber der Probe auf negativerem Potential, so tunneln Elektronen aus besetzten elektronischen Zuständen der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe. Am Tunnelprozess sind vorwiegend elektronische Zustände in der Nähe des Fermi-Niveaus beteiligt, die ihrerseits eine komplexe Struktur besitzen. Die elektronische Struktur der Oberfläche und der Spitze sind somit in komplexer Weise für den Tunnelstrom maßgebend. Eine genauere Betrachtung ergibt für die grundlegenden Eigenschaften des Tunnelstroms nach Tersoff und Hamann [110, 111]

$$I_T \sim \int \rho(r, E) \cdot T(E, U) dE ,$$

wobei $\rho(r, E)$ die elektronische Zustandsdichte am Ort der Spitze und $T(E, U)$ die Tunnelwahrscheinlichkeit bezeichnen. Für eine Trapezförmige Tunnelbarriere lässt sie sich genähert angeben als

$$T(E, U) = \exp \left\{ -z \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(\Phi + E_F - \left| \frac{eU}{2} \right| - E \right) \right]^{1/2} \right\} ,$$

wobei z den Tunnelabstand, Φ die mittlere Austrittsarbeit, E_F die Fermi-Energie und U die Tunnelspannung bezeichnen.

Die experimentelle Realisierung eines STM erfolgt durch die Befestigung der metallischen Tunnelspitze, im UHV meist eines geätzten Wolfram-Drahtes, an einer meist röhrenförmigen, segmentierten Piezokeramik. Das z -Element dient der Feinannäherung der Spitze an die Probe und der Konstanthaltung des Tunnelstroms über einen elektronischen Regelkreis, das x - und das y -Element verursachen aufgrund einer angelegten Spannung die Rasterbewegung der Spitze. Zur Grobannäherung der Spitze an die Probe existiert ein gesonderter Mechanismus. Das Mikroskop ist kompakt konstruiert und gedämpft, etwa über eine Wirbelstrombremse wie im Falle des verwendeten Gerätes¹, um die Stabilität des Abstandes zwischen Spitze und Probe zu gewährleisten.

Die Abbildung bei konstantem Tunnelstrom (Abb. 3.8a) gestattet die Untersuchung von Oberflächen, die je nach verwendeter Piezo-Einheit Rauigkeiten bis in den μm -Bereich aufweisen dürfen. Eine andere Methode der Abbildung mit dem STM ist das Rastern bei konstanter Höhe (Abb. 3.8b). Hierbei wird die Regelung des Tunnelabstandes abgeschaltet bzw. minimiert², sodass keine Anpassung der vertikalen Position der Spitze erfolgt. Die Aufzeichnung des variierenden Tunnelstroms enthält dann die Information über die Oberfläche. Dieser Modus kann nur auf atomar glatten Oberflächenbereichen eingesetzt werden und wird zur Abbildung mit atomarer Auflösung angewendet. Eine weitere Anwendung des STM besteht in der Tunnelspektroskopie (STS: Scanning Tunneling Spectroscopy), die die Abhängigkeiten des Tunnelstromes von der Tunnelspannung oder dem Tunnelabstand

¹ OMICRON UHV STM/AFM, MBE-Anlage, AG Prof. Schatz, Fachbereich Physik, Universität Konstanz (vgl. Kap. 3.4.1)

² *loop gain* sehr klein (SCALA-Software OMICRON)

untersucht und so Zugang zu chemischen oder elektronischen Informationen ermöglicht (Oberflächenzustände, Austrittsarbeiten).

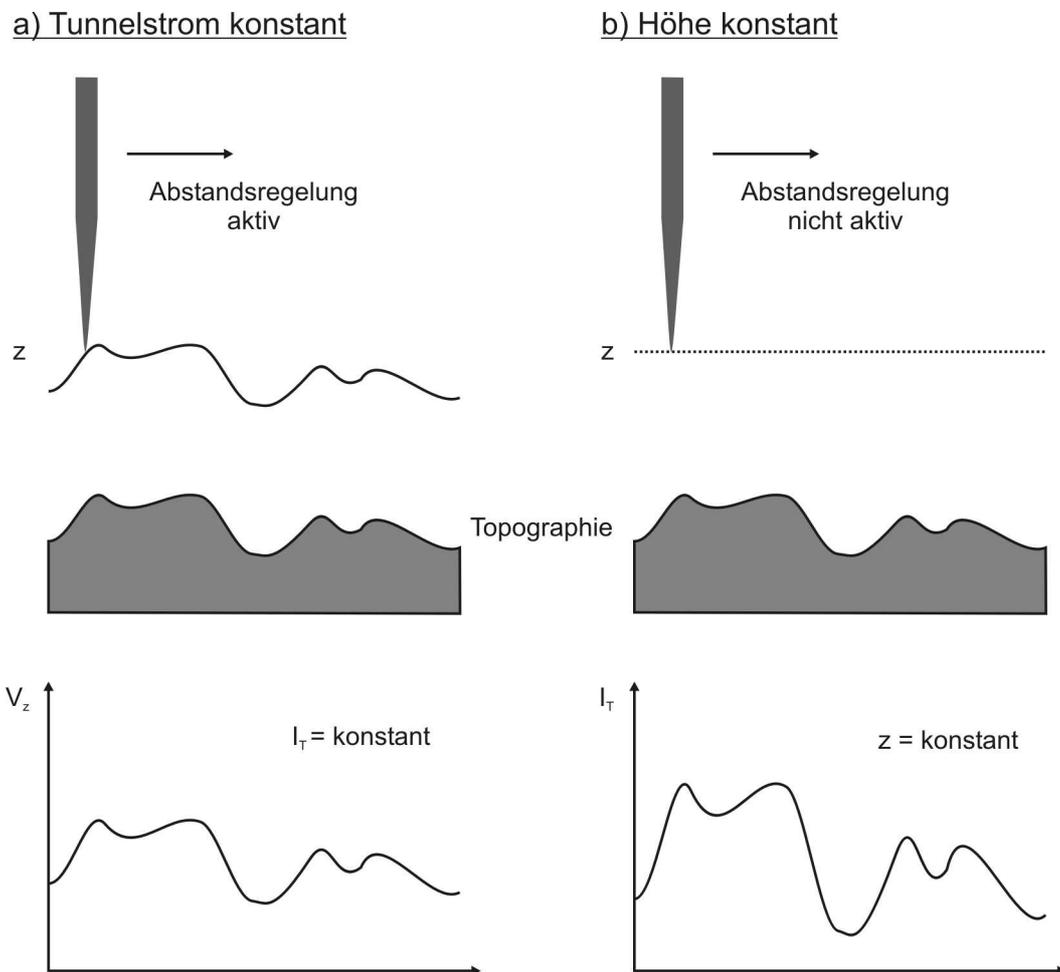


Abbildung 3.8: Vergleich der Verhältnisse: Abbildung bei konstantem Tunnelstrom (a) und bei konstanter Höhe (b).

Das Auflösungsvermögen des STM ist in vertikaler Richtung durch mechanische oder elektronische Störungen begrenzt und kann bis zu 5 pm betragen. Die laterale Auflösung hingegen hängt stark von der Qualität der Spitze und den Eigenschaften der zu untersuchenden Oberfläche ab. Sie kann bei einer einatomigen, idealen Spitze bis hin zu wenigen Ångström betragen (vgl. auch Kap. 3.3.3).

3.3.2 Rasterkraftmikroskopie (SFM)

Die Entwicklung des Rasterkraftmikroskops durch Binnig, Quate und Gerber [112] entstand 1986 aus der Motivation heraus, die in der Tunnelmikroskopie vorhandene Beschränkung der Methode auf die Untersuchung leitender Oberflächen zu umgehen. Das Abbildungsprinzip des SFM basiert auf der Wechselwirkung einer winzig kleinen, meist pyramidalen Spitze mit der zu untersuchenden Oberfläche. Die Spitze aus Silizium oder Silizium-Nitrid befindet sich am Ende eines einige hundert μm langen Federbalkens (Cantilever), ihre pyramidale Grundfläche ist einige μm^2 groß. Bei Annäherung der Spitze an die Probenoberfläche tritt eine Verbiegung des Cantilevers ein, sobald eine Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe auftritt. Diese Verbiegung des Cantilevers wird meist mit Hilfe eines Lichtzeigers detektiert und als Regelgröße verwendet. Die Bilderzeugung erfolgt durch zeilenweises Abrastern der Oberfläche, wobei über einen Regelkreis die vertikale Position der Spitze nachgeregelt wird, sodass die Balkenverbiegung und damit die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe konstant gehalten werden. Diese topographische Abbildung der Oberfläche kann in zwei verschiedenen Betriebsmodi des SFM

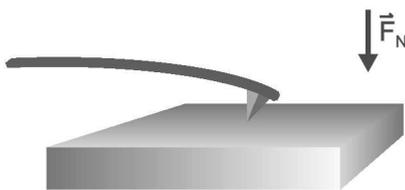
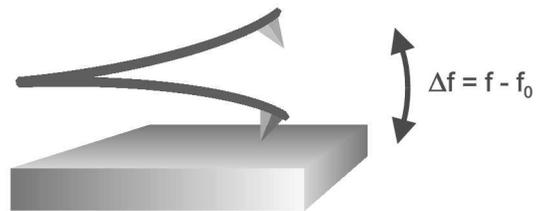
a) *contact mode*b) *non-contact mode*

Abbildung 3.9: *Statischer (a) und dynamischer (b) Modus des SFM.*

erfolgen. Im statischen Modus oder *contact mode* wird die statische Verbiegung des Cantilevers gemessen, wobei die auf die Spitze wirkende Kraft näherungsweise proportional zur Verbiegung des Cantilevers ist (Abb. 3.9a). Im dynamischen Modus oder *non-contact mode* wird der Cantilever zur Schwingung bei seiner Resonanzfrequenz f_0 angeregt. Bei Annäherung an die Probenoberfläche tritt eine Verschiebung der Resonanzfrequenz auf, sobald eine Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche eintritt (Abb. 3.9b). Die Abweichung $\Delta f = f - f_0$ der Frequenz f von der

Resonanzfrequenz f_0 der freien Schwingung wird als Frequenzverstimmung bezeichnet und stellt das primäre Messsignal der dynamischen SFM dar.

Involvierte Kräfte

Das Gesamtpotential der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe setzt sich aus mehreren teils sehr komplexen Anteilen zusammen.

Stets vorhandene, langreichweitige Kräfte sind die **van der Waals-Kräfte**. Diese Wechselwirkung kommt durch Fluktuationen der Ladungsdichteverteilung in den Atomhüllen zustande. Die Fluktuation der Elektronenverteilung des Atoms verursacht ein temporäres Dipolmoment, das im zeitlichen Mittel verschwindet. Die Wechselwirkung dieses Dipolmoments mit einem anderen Atom, etwa einem Atom in der SFM-Spitze, polarisiert dessen Elektronenhülle und induziert so ebenfalls ein Dipolmoment. Die resultierende Wechselwirkung dieser Dipole führt zu einer attraktiven Kraft zwischen beiden aufgrund der Dipol-Dipol Wechselwirkung [113]. Eine Abschätzung dieser Wechselwirkungsenergie gibt die London'sche Gleichung für die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei identischen Atomen, aus der eine Abstandsabhängigkeit mit r^{-6} zu erwarten ist:

$$w(r) = - \frac{\frac{3}{4} \alpha_0^2 I}{(4 \pi \epsilon_0)^2 r^6}$$

α_0 bezeichnet die Polarisierbarkeit, I das Ionisationspotential, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und r den Abstand der Atome.

Diese Abstandsabhängigkeit gilt jedoch nicht universell. Betrachtet man die van der Waals-Kraft zwischen SFM-Spitze und Probenoberfläche, so muss die Wechselwirkung bei Beteiligung mehrerer Atome betrachtet werden. Für eine kegelförmige Spitze ergibt sich bei Annäherung an eine ebene Oberfläche für kleine Abstände (Krümmungsradius der Spitze \gg Abstand Spitze - Probe) eine Abstandsabhängigkeit der van der Waals-Kraft von r^{-1} [114].

Ein weiterer langreichweitiger Kraftbeitrag kann durch **elektrostatische Kräfte** gegeben sein. An isolierenden oder schlecht leitenden Oberflächen können Ladungen vorhanden sein, die nicht abfließen und in der Spitze Bildladungen induzieren. Dies führt zu einer langreichweitigen attraktiven elektrostatischen Kraft aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung. Für die Coulomb-Wechselwirkung einer Punktladung über einer leitfähigen Oberfläche ergibt sich eine Coulomb-Kraft gemäß

$$F_{el} = - \frac{Q_1 Q_2}{4 \pi \epsilon_0 r^2} ,$$

wobei Q_1 und Q_2 die Ladungen, r deren Abstand und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums bezeichnen. Für endlich ausgedehnte Ladungsverteilungen erfolgt eine Summation über die Wechselwirkungen zwischen allen Ladungen an der Oberfläche und der Spitze.

Im SFM kann das System Spitze - Probe als Kondensator mit der Kapazität C betrachtet werden, da die Probe auf einer metallischen Platte befestigt ist. Liegt eine Spannung U zwischen Spitze und Probenplatte an, so ergibt sich bei einem Abstand r zwischen Spitze und Oberfläche eine kapazitive Kraft

$$F_{el} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial r} U^2 .$$

Die Spannung U resultiert aus Ladungen an der Probenoberfläche, beinhaltet aber auch eine gegebenenfalls zur Kompensation der Kraft angelegte Spannung. Diese Kraft kann im Falle einer symmetrischen Spitzengeometrie in analytischer Näherung berechnet werden [115].

Bei sehr kleinen Abständen spielen die kurzreichweitigen attraktiven und repulsiven Kräfte zwischen den vordersten Spitzenatomen und wenigen Probenatomen eine entscheidende Rolle. Sie werden in der Literatur [116] unter dem Begriff der **chemischen Kräfte** zusammengefasst und umfassen elektrostatische, van der Waals- und repulsive Wechselwirkungen der vordersten Spitzenatome mit den Oberflächenatomen. Diese Kräfte sind sehr komplex, sie hängen stark von der geometrischen und chemischen Struktur einer spezifischen Spitze und der jeweiligen Oberfläche ab und sind theoretisch schwer zu erfassen.

Die kurzreichweitigen **repulsiven Kräfte** haben bei größeren Abständen ($\gtrsim 1$ nm) nur geringen Einfluss auf die Spitze, nehmen im Bereich von Abständen weniger Ångström jedoch stark zu. Hierfür sind die Pauli-Abstoßung aufgrund überlappender Elektronen-Wellenfunktionen und die Coulomb-Abstoßung zwischen den nicht mehr vollständig abgeschirmten Atomkernen verantwortlich. Für das Wechselwirkungspotential bedeutet dies einen starken Anstieg, der durch eine exponentielle Abhängigkeit oder ein Potenzgesetz näherungsweise beschrieben werden kann [117].

In Abbildung 3.10 ist der Potentialverlauf schematisch dargestellt. Langreichweitige und kurzreichweitige Anteile setzen sich additiv zu einem attraktiven und einem repulsiven Bereich zusammen, die den dargestellten Verlauf ergeben. V_{attr} repräsentiert das Potential der kurz- und langreichweitigen attraktiven Kräfte, V_{rep} entsprechend jenes der repulsiven Kraftanteile. Bei Annäherung aus größerer Entfernung erfolgt zunächst eine schwache Abnahme des in diesem Bereich (I) attraktiven effektiven Gesamtpotentials V_{eff} . Bei Abständen von einigen Ångström erfolgt aufgrund der starken, attraktiven chemischen Wechselwirkung ein steiler Abfall des Potentials (II), der jedoch bei wenigen Ångström Abstand durch den steil ansteigenden repulsiven Potentialanteil kompensiert und schließlich dominiert wird (III). Es resultieren ein Minimum des effektiven Potentials und schließlich ein steiler Anstieg für kleinste Abstände zwischen Spitze und Oberfläche.

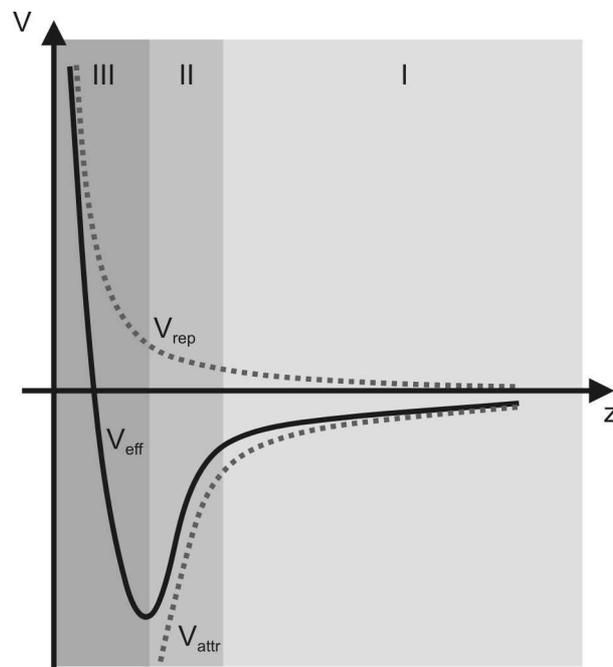


Abbildung 3.10: Qualitativer Verlauf des gesamten Wechselwirkungspotentials V_{eff} zwischen SFM-Spitze und Oberfläche, das sich additiv aus einem attraktiven Anteil V_{attr} und einem repulsiven Anteil V_{rep} zusammensetzt.

Abbildung 3.11 zeigt den schematischen Aufbau eines Rasterkraftmikroskopes. Annäherung, Abstandregelung und Rasterbewegung erfolgen meist über einen segmentierten piezokeramischen Röhrenscanner. Die Verbiegung des Cantilevers und

damit die Kraft zwischen Spitze und Probe wird in der Regel mit Hilfe eines Laserstrahls detektiert, der an der Rückseite des Cantilevers reflektiert und in einer segmentierten Photodiode detektiert wird.

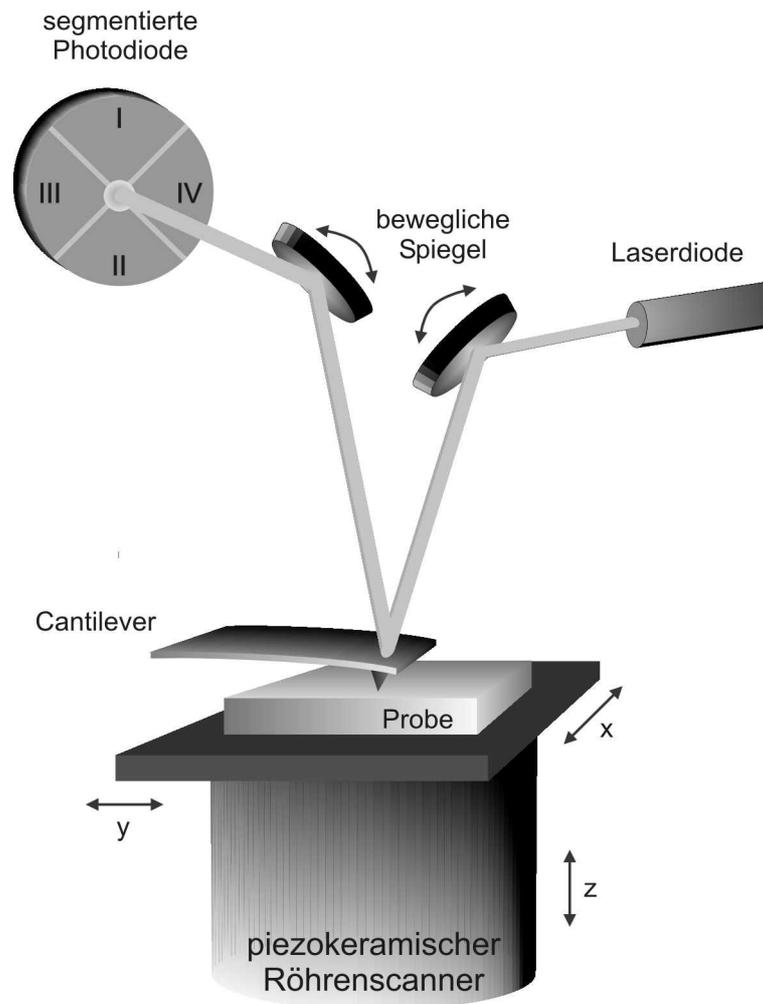


Abbildung 3.11: Schematischer Aufbau eines SFM.

Im *contact mode* dient die Auslenkung des Cantilevers als Regelsignal. Verändert sich die Kraft zwischen Spitze und Probe und damit die Balkenverbiegung, so ändert sich auch das Differenzsignal (I - II) der Photodiodesegmente (vgl. Abb. 3.11).

Die Auslenkung Δz ist hierbei nach dem Hookeschen Gesetz proportional zur wirkenden Normalkraft F_N :

$$F_N = k \cdot \Delta z$$

Die Federkonstante k ergibt sich aus dem Elastizitätsmodul und den Abmessungen des Cantilevers und liegt bei Betrieb im *contact mode* typischerweise im Bereich von 0.01 - 1 N/m. Die Größe der Normalkraft beträgt 10^{-12} - 10^{-6} N, typisch sind einige nN.

Der Rückkopplungsmechanismus dient im Betrieb bei konstanter Kraft dazu, die vertikale Position der Spitze und somit den Abstand zwischen Spitze und Oberfläche so nachzuregeln, dass das Photodiodensignal und damit die Kraft konstant auf einem vorgegebenem Wert gehalten werden. Das Auslenkungssignal der Photodiode, auch als Fehlersignal bezeichnet, und die z-Position der Spitze werden als Funktion der Position auf der Probe aufgezeichnet. Letztere ergibt in guter Näherung ein Bild der Topographie des abgerasterten Oberflächenbereiches. Das Differenzsignal der lateralen Segmente (III - IV) ist ein Maß für die Torsion des Cantilevers während des Rasterprozesses und beinhaltet Informationen über die zwischen Spitze und Oberfläche wirkenden Reibungskräfte.

Im *non-contact mode* oder dynamischen Modus wird der Cantilever bei seiner Resonanzfrequenz f_0 zum Schwingen angeregt. Die verwendeten Cantilever besitzen Resonanzfrequenzen von typischerweise 80 - 300 kHz bei Federkonstanten von etwa 3 - 40 N/m. In weiter Entfernung von der Probe erfolgt die Schwingung ungestört. Bei Annäherung an die Probe verändert sich das Potential der harmonischen, freien Schwingung der Spitze aufgrund der Wechselwirkung mit der Oberfläche. Das effektive Potential ergibt sich als Überlagerung des Potentials der freien Schwingung und des Wechselwirkungspotentials mit der Oberfläche (Abbildung 3.12). Diese Potentialveränderung resultiert in einer Veränderung der Schwingungsfrequenz f des Cantilevers um $\Delta f = f - f_0$. Diese Frequenzverstimung ist die primäre Messgröße im dynamischen Modus und wird als Regelgröße verwendet. Der Regelmechanismus kontrolliert hier den vertikalen Abstand z zwischen Spitze und Probe so, dass die Frequenzverstimung und damit die Größe der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe konstant auf einem vorgegebenen Wert gehalten werden. Im Bereich der attraktiven Wechselwirkung resultiert eine Verminderung der Schwingungsfrequenz des Cantilevers und die Frequenzverstimung ist negativ ($\Delta f < 0$), im repulsiven Wechselwirkungsbereich vergrößert sich die die Frequenz der Schwingung ($\Delta f > 0$). Die Abbildung der Oberfläche bei konstanter Frequenzverstimung Δf entspricht der Abbildung bei konstanter Wechselwirkung zwischen Spitze und

Oberfläche. So gewonnene Aufnahmen werden als Bilder der Oberflächentopographie interpretiert. Es ist jedoch zu beachten, dass beispielsweise an der Oberfläche vorhandene Ladungen die topographische Information verfälschen können. Die Geschwindigkeit oder Reaktionsstärke der Δf -Regelung wird über den so genannten *loop gain*-Parameter³ vorgegeben. Dieser wird meist so eingestellt, dass das Bild der Frequenzverstimmung keine Struktur aufweist, die Regelung also optimal wirkt. Soll hingegen auf sehr glatten Oberflächenbereichen hohe Auflösung erreicht werden, minimiert man den *loop gain* und damit den Effekt der Regelung, sodass die Bildinformation im Δf -Signal und nicht mehr im z -Signal enthalten ist. Letzteres weist jetzt keine Struktur auf, da der Abstand zwischen Spitze und Probe nicht nachgeregelt wird.

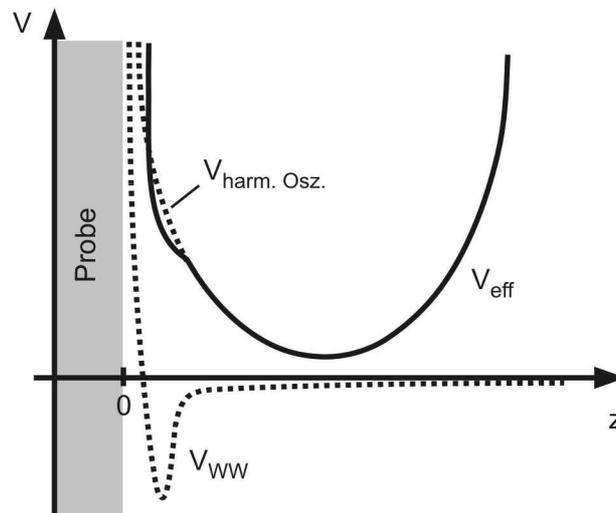


Abbildung 3.12: Qualitativer Verlauf des effektiven Potentials der schwingenden SFM-Spitze im non-contact mode. V_{eff} ergibt sich als Überlagerung des Potentials der freien Schwingung $V_{\text{harm. Osz.}}$ des Cantilevers und des Wechselwirkungspotentials V_{WW} mit der Oberfläche.

Abbildung 3.13 zeigt schematisch den Regelkreis für die dynamische SFM. Neben dem Δf - oder Abstands-Regelkreis existiert ein weiterer Regelkreis, der zur Konstanthaltung der Schwingungsamplitude des Cantilevers dient und als Amplituden-Regelkreis bezeichnet wird. Dieser regelt die Rückkopplung zwischen dem oszillierenden Photodiodensignal und dem für die Schwingungsanregung des

³ SCALA-Software OMICRON

Cantilevers verantwortlichen Piezoelement. Abweichungen der Schwingungsamplitude werden durch Vergleich mit einem Sollwert korrigiert und so die Amplitude durch Anpassung der Anregung konstant gehalten. Das Amplituden-Regelsignal wird als Dämpfungssignal bezeichnet. Es ist ein Maß für die Leistung, die zur Aufrechterhaltung der Schwingung aufgebracht werden muss. Dieses Signal ist sehr empfindlich auf plötzliche Veränderungen der Spitze aufgrund eines Teilchenaustausches zwischen Spitze und Oberfläche während des Rasterns [118]. Eine detaillierte Beschreibung der dynamischen SFM ist in [119] oder [118] zu finden, wo auch das verwendete Mikroskop⁴ und die Komponenten der Regelung ausführlich beschrieben sind.

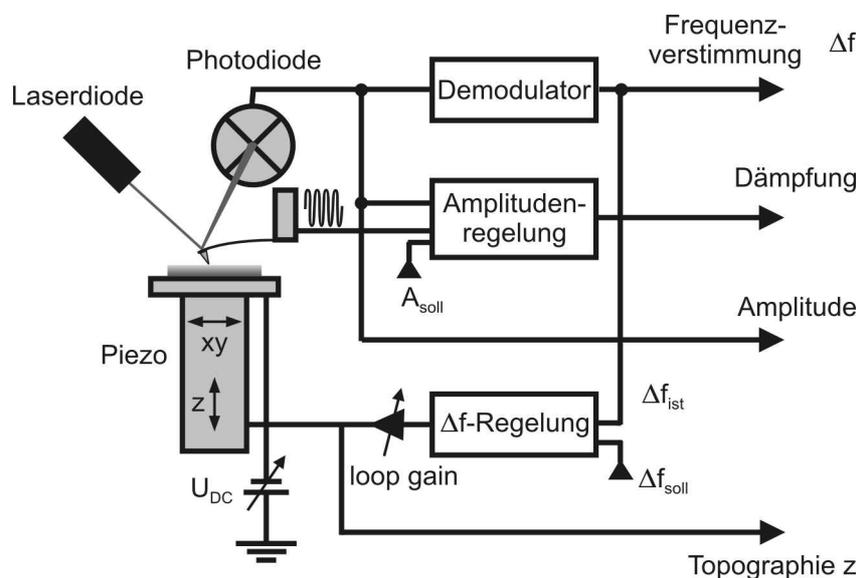


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung der Regelkreise des SFM bei Betrieb im dynamischen Modus.

⁴ OMICRON UHV STM/AFM, AK Prof. Reichling, Fachbereich Physikalische Chemie, LMU München (vgl. Kap. 3.4.3)

Die Messungen im *contact mode* erfolgten in der MBE-Anlage der AG Prof. Schatz, Fachbereich Physik, Universität Konstanz, an einem Baugleichen SFM (vgl. Kap. 3.4.1).

3.3.3 Bemerkungen zum Auflösungsvermögen

Beide in den vorigen Kapiteln beschriebenen Methoden der Rastersondenmikroskopie besitzen das Potential, Oberflächen atomar aufgelöst abzubilden [119, 120]. Die Wechselwirkungen, die die atomare Auflösung ermöglichen, sind jedoch grundlegend verschieden.

Beim **STM** basiert dieses Potential auf der exponentiellen Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand zwischen Spitze und Oberfläche. Diese empfindliche Abstandsabhängigkeit (1 Å Abstandsänderung entspricht einer Änderung des Tunnelstromes um etwa eine Größenordnung) führt dazu, dass der Tunnelstrom nur an dem Punkt der Spitze fließt, der der Probe am nächsten ist (Abb. 3.14). Im Allgemeinen ist dies nur das vorderste Spitzenatom, während benachbarte, minimal weiter von der Oberfläche entfernte Atome der Spitze wesentlich geringere Beiträge zum Tunnelstrom liefern. Da der Tunnelstrom als Regelgröße verwendet wird, kann relativ „einfach“ eine gute Auflösung erreicht werden. Van der Waals-Wechselwirkungen und gegebenenfalls elektrostatische Wechselwirkungen sind zwar ebenso wie in der SFM vorhanden, wirken sich jedoch nicht auf die Abbildung aus, da sie auf die Regelgröße Tunnelstrom keinen Einfluss haben. Solange sich der Tunnelkontakt (gegeben durch das stromtragende Atom) während des Rasterns nicht verändert, beeinflusst daher auch eine größere Ausdehnung der Spitze die Auflösung nicht.

Beim **SFM** basiert das Potential der atomaren Auflösung auf der sehr

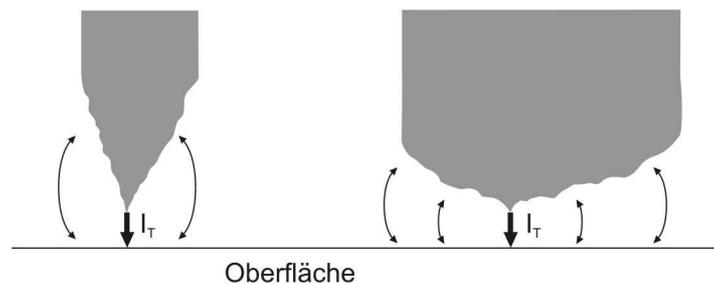


Abbildung 3.14: Der Tunnelstrom fließt nur lokal zwischen dem vordersten Punkt der Tunnelspitze und der Oberfläche. Die langreichweitigen Wechselwirkungen beeinflussen die Abbildung nicht.

kurzreichweitigen chemischen Wechselwirkung der Spitze mit der Oberfläche. Das reversible Ausbilden und Brechen von Bindungen zwischen dem vordersten Atom der Spitze und den Oberflächenatomen liefert hier den atomaren Kontrast. Diese

chemische Wechselwirkung der Spitze mit der Oberfläche ändert sich von Atom zu Atom während des Rasterns, während die langreichweitigen, viel stärkeren van der Waals- und gegebenenfalls elektrostatischen Wechselwirkungen nur geringfügig variieren (Abb. 3.15a). Eine grundlegende Voraussetzung für das Erreichen atomarer Auflösung ist hier jedoch, dass der untersuchte Oberflächenbereich atomar eben ist. Selbst Rauigkeiten auf der Skala weniger Ångström machen die atomare Auflösung unmöglich, da neben der chemischen Wechselwirkung aufgrund der Rauigkeiten auch die langreichweitigen Wechselwirkungen variieren. Diese Variationen überdecken aufgrund ihrer Größe den chemischen Kontrast zwischen dem vordersten Teil der Spitze und der Oberfläche (Abb. 3.15b). Hinzu kommt, dass aufgrund der Rauigkeiten nicht nur an einem Punkt der (im Vgl. zur STM-Spitze) relativ großen SFM-Spitze (Krümmungsradius der Spitze typisch ~ 10 nm) chemische Wechselwirkung stattfindet, es sei denn die Spitze ist extrem scharf.

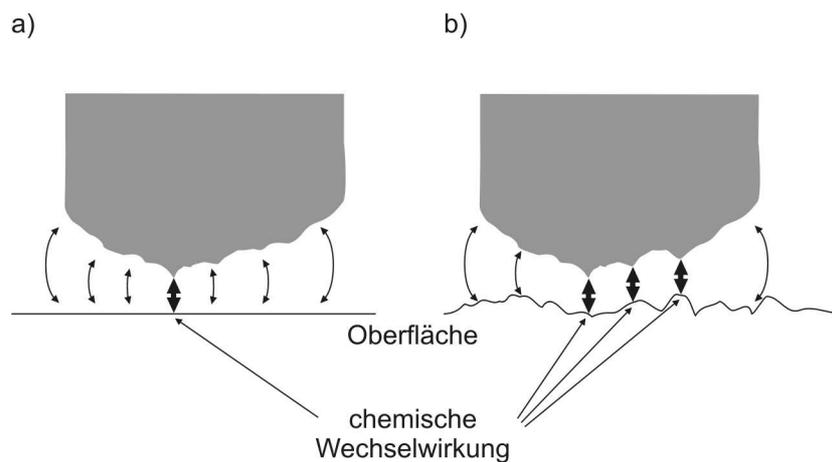


Abbildung 3.15: Die chemische Wechselwirkung des vordersten Spitzenatoms mit der Oberfläche liefert den atomaren Kontrast bei der Abbildung atomar glatter Oberflächen (a). Rauigkeiten führen zum Verlust dieses Kontrastes aufgrund von Variationen der langreichweitigen Wechselwirkung und des Verlustes der definierten chemischen Wechselwirkung (b).

3.4 Messapparaturen

Die in dieser Arbeit dokumentierten Experimente wurden an mehreren verschiedenen UHV-Apparaturen durchgeführt, deren Grundzüge im Folgenden beschrieben werden, um einen Überblick über die jeweils vorhandenen und verwendeten Instrumente und Methoden zu geben.

3.4.1 Die MBE-Anlage in Konstanz

Die in Kapitel 4 beschriebenen Experimente zur Untersuchung gesputterter und geheizter Oberflächen wurden mit Ausnahme der in Kapitel 4.2.2 beschriebenen LEED- und HAS-Experimente in der MBE-Anlage der AG Prof. Schatz im Fachbereich Physik der Universität Konstanz durchgeführt. Diese UHV-Apparatur (Abb. 3.16) ist für die Herstellung epitaktischer dünner Schichten konzipiert (MBE: **M**olecular **B**eam **E**pitaxy) und verfügt in der MBE-Kammer (I) neben einer

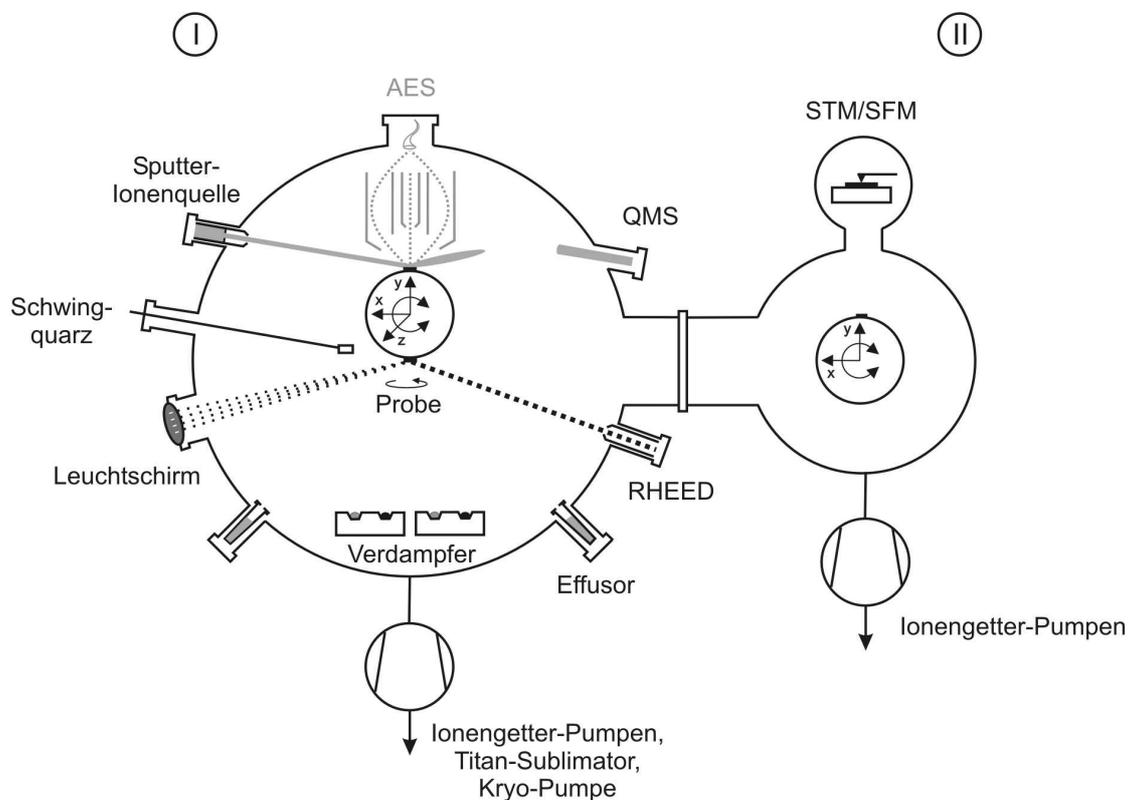


Abbildung 3.16: Schematischer Aufbau der MBE-Anlage in Konstanz.

Ar^+ -Sputter-Ionenquelle zur Präparation reiner Oberflächen über ein RHEED-System zur Untersuchung der Oberflächenstruktur und *in situ*-Beobachtung derselben während Aufdampf- und Heizprozessen. Es stehen verschiedene Verdampfer zur Verfügung. Ein Schwingquarz und ein Quadrupol-Massenspektrometer dienen zur Kontrolle von Aufdampfzeiten und Schichtdicken bzw. zur Restgasanalyse. Das im Rahmen dieser Arbeit aufgedampfte Co mit einer Reinheit von 99.99 % wird mit Hilfe eines Elektronenstrahls aus einem Tiegel verdampft. Die Schichtdickenkontrolle erfolgt anhand des Schwingquarzes, der sich in etwa 4 cm Entfernung von der Probe befindet. Der Abstand zwischen Probe und Aufdampfquelle beträgt etwa 50 cm, was das Bedampfen von Probe und Schwingquarz mit einem homogenen Atomstrahl gewährleistet. Die Kalibrierung des Schwingquarzes wurde in früheren Experimenten mit Hilfe hochaufgelöster Röntgen-Kleinwinkelbeugung an Co-Filmen durchgeführt [121]. Das Auger-Elektronen-Spektrometer zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche war während der Durchführung der Experimente leider nicht einsatzfähig. Der Basisdruck liegt in dieser Kammer bei etwa $p \sim 2 \cdot 10^{-10}$ mbar. Eine weitere Kammer (II) verfügt über ein UHV-STM/AFM der Firma OMICRON. Der Druck in diesem von der Hauptkammer durch ein Plattenventil getrennten Teil der Anlage liegt im Bereich von $p \sim 4 \cdot 10^{-9}$ mbar. Eine genauere Beschreibung des MBE-Systems wird in [122] gegeben.

3.4.2 Die HAS-Anlage in Berlin

Die in Kapitel 4.2.2 beschriebenen LEED- und HAS-Experimente wurden in der HAS-Anlage der AG Prof. Rieder am Institut für Experimentalphysik der FU Berlin durchgeführt. Abbildung 3.6 zeigt schematisch den Aufbau der Anlage. Neben der in Kapitel 3.2.3 beschriebenen He-Streuvorrichtung stehen eine Ne^+ -Sputter-Ionenquelle, eine LEED-Optik, ein Massenspektrometer, eine Kristall-Spaltvorrichtung und Metallverdampfer zur Verfügung. Der Druck in dieser differentiell gepumpten Anlage beträgt in der Probenkammer $p \sim 10^{-10}$ mbar [104].

3.4.3 Die SFM-Anlage in München

Die in Kapitel 5 beschriebenen SFM-Untersuchungen an Spaltflächen erfolgten in der UHV-Kammer des AK Prof. Reichling im Fachbereich Physikalische Chemie der LMU München. Das UHV-System (Abb. 3.17) verfügt über ein UHV-STM/AFM der Firma OMICRON, das im Rahmen der hier beschriebenen Experimente im dynamischen SFM-Modus betrieben wurde. Eine Spaltvorrichtung in Form einer

Edelstahlklinge und eines Metallstabes ermöglicht das Spalten von Kristallen im UHV. Hierzu setzt man die an einem Wobble-Stick befestigte Klinge seitlich an der Probe an, stabilisiert von der gegenüberliegenden Seite mit Hilfe des Metallstabes durch Gegendruck und induziert durch einen Hammerschlag von außen auf den Wobble-Stick und damit die Klinge den Spaltprozess. Weitere jedoch nicht verwendete Komponenten der Anlage sind eine Sputtervorrichtung zur Reinigung von Spitzen und Gaseinlassventile zur kontrollierten Dosierung verschiedener Gase. Der Basisdruck in der Anlage beträgt etwa $p \sim 3 \cdot 10^{-10}$ mbar. Für eine genauere Beschreibung sei auf [118] verwiesen.

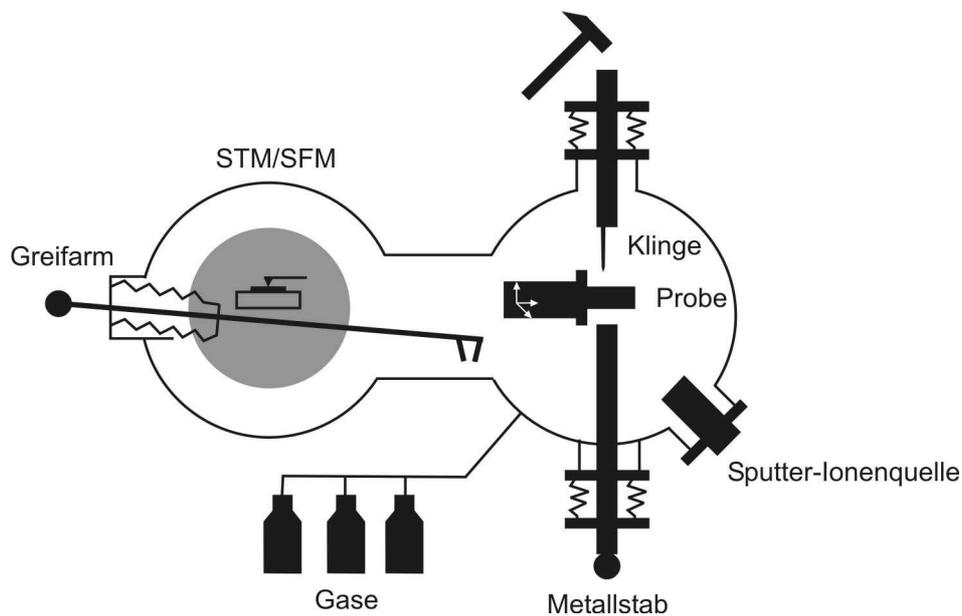


Abbildung 3.17: Schematischer Aufbau der SFM-Apparatur in München.

Kapitel 4

Phasenübergänge und Gleichgewichtsoberfläche

Während das Spalten von Kristallen das Einfrieren eines Zustandes fernab des thermodynamischen Gleichgewichtes einer Oberfläche bedeutet, kann die Präparation einer Oberfläche durch Sputtern und anschließendes Tempern unter geeigneten Konditionen in einen Gleichgewichtszustand führen. Komplexe Legierungen erfahren während des Ionenbeschusses jedoch aufgrund stark unterschiedlicher Sputterraten für die einzelnen in der Struktur enthaltenen Elemente oftmals eine Veränderung in der Zusammensetzung der Oberflächenschicht. Dies kann im Falle quasikristalliner Strukturen dazu führen, dass die Oberflächenzusammensetzung aus dem eng begrenzten stöchiometrischen Existenzbereich der quasikristallinen Phase herauswandert und somit eine Phasenumwandlung eintritt (vgl. Kap. 2.4). Durch Tempern und den damit verbundenen Materialtransport kann dieser Phasenübergang unter geeigneten Bedingungen rückgängig gemacht werden. Der Sputterprozess resultiert in der Regel in der Bildung kristalliner Deckschichten: Die vom Ionenbeschuss betroffene Oberflächenschicht erfährt einen Phasenübergang in eine kubische Struktur, die entsprechend der Symmetriebeziehung zum quasikristallinen Volumen in verschiedenen orientierten Domänen vorliegt. Im Falle Al-basierter Quasikristalle liegt im ternären Phasendiagramm für Aluminium-Anteile niedriger als die der quasikristallinen Phase eine kristalline Phase mit kubischer Struktur vor. Dies ist typischerweise die B2-Phase, die eine Cäsium-Chlorid (CsCl) Struktur aufweist.

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit dem strukturellen Verhalten verschiedener Oberflächen aus den Systemen Al-Ni-Co und Al-Pd-Mn unter Ionenbeschuss sowie der resultierenden Oberflächentopographie. Die zehnzählige (00001)-Oberfläche und die zweizählige (10000)-Oberfläche dekadonaler Al-Ni-Co Quasikristalle, sowie die pseudo-zehnzählige (010)-Oberfläche des orthorhombischen ξ' -Al-Pd-Mn Approxi-

manten waren Gegenstand der Experimente. Die Beugung schneller Elektronen (RHEED) diente zur Charakterisierung der Struktur und der Beobachtung von Phasenumwandlungen, während die Rasterkraftmikroskopie (SFM) und die Rastertunnelmikroskopie (STM) einen Eindruck von der topographischen Beschaffenheit der Oberfläche lieferten. Das Kapitel 4.1.1.e präsentiert die Ergebnisse eines ersten Wachstumsexperiments von Kobalt (Co) auf der zehnzähligen (0001)-Oberfläche von d-Al-Ni-Co. In Kapitel 4.2.2 werden Helium-Atomstreuexperimente (HAS) und LEED-Untersuchungen an der pseudo-zehnzähligen (010)-Oberfläche des orthorhombischen ξ' -AlPdMn Approximanten vorgestellt, auf der das epitaktische Aufwachsen einer Monolage Antimon (Sb) gelang.

4.1 Dekagonale Al-Ni-Co Quasikristalle

Wie in Kapitel 2.2 bereits beschrieben sind in Strukturen dekagonaler Quasikristalle quasiperiodische und periodische Ordnung vereint. Zweidimensionale quasiperiodische Atomlagen sind in periodischer Folge entlang der zehnzähligen Symmetrieachse gestapelt [27, 123, 124]. Senkrecht zu dieser Achse, in der quasiperiodischen Ebene, existieren zwei Sätze von je fünf äquivalenten zweizähligen Symmetrieachsen, die alle 18° im Wechsel auftreten (Abb. 4.1). Die zugehörigen Oberflächen weisen im

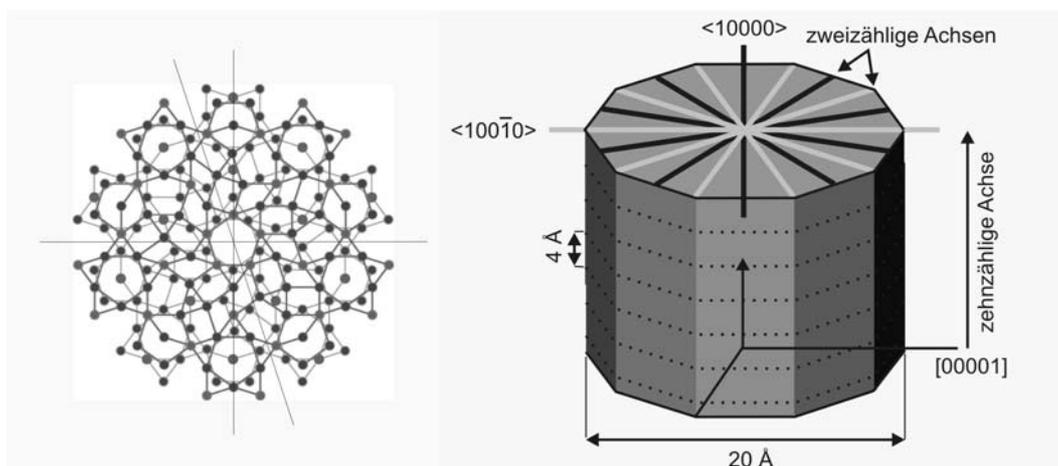


Abbildung 4.1: Projektion der Lagen einer dekagonalen Clustersäule entlang der zehnzähligen Achse [41] (links) und schematische Darstellung einer Clustersäule mit den Symmetrieachsen (rechts).

Falle der zehnzähligen [00001]-Achse dementsprechend eine in zwei Dimensionen quasiperiodische Atomanordnung auf. Im Falle der zweizähligen Achsen liegen jeweils eine periodische und eine quasiperiodische Richtung vor, die einen Winkel von 90° einschließen. Die im Rahmen dieser Arbeit neben der zehnzähligen (00001)-Fläche untersuchte zweizählige (10000)-Fläche ist diejenige der beiden zweizähligen Flächen, die bei der Züchtung der Quasikristalle als Facette auftritt (Abb. 1.1, Kap. 2.2) und eine morphologisch wichtige, atomar dichte Ebene in der Struktur repräsentiert [45, 125, 126]. Im Clustermodell (vgl. Kap. 2) entspricht die zehnzählige (00001)-Fläche einem senkrechten Schnitt durch die Clustersäulen, die Blickrichtung liegt längs der Säulenachse, man sieht also von oben auf die Säulen (vgl. Abb.4.1). Im Fall der zweizähligen (10000)-Oberfläche hingegen sieht man von der Seite auf die Säulen, der Schnitt liegt entlang der Säulenachse.

4.1.1 Die zehnzählige Fläche: d-Al-Ni-Co (00001)

Die Untersuchungen der zehnzähligen Oberfläche dekagonaler Al-Ni-Co Quasikristalle wurden an $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{13}\text{Co}_{15}$ [127] und $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{10}$ [128] durchgeführt, die nach dem Czochralski-Verfahren gezüchtet wurden [91]. Die Resultate hängen empfindlich von den Präparationsbedingungen ab, insbesondere spielt die Temperatur eine entscheidende Rolle. Sowohl die Substrattemperatur während des Sputterns als auch die Ausheiltemperatur beeinflussen Struktur und Rauigkeit der resultierenden Oberfläche. Als weniger kritisch erweisen sich die Sputterbedingungen. In den Experimenten wurden Ar^+ -Ionen mit kinetischen Energien zwischen 1.0 keV und 2.7 keV (Emissionsstrom 20 - 30 mA) zur Präparation verwendet, die Dauer des Sputtervorgangs betrug eine bis mehrere Stunden. Als kritisch erwies sich hierbei - bedingt durch die apparative Anordnung - vielmehr die Sputterposition. Um sicherzustellen, dass die gesamte Oberfläche gleichmäßig vom Ionenstrom getroffen wurde, wurden je nach Probengröße mehrere Positionswechsel während des Sputterns vorgenommen, wodurch eine Angabe der Sputterzeit an Präzision verliert.

a) Sputtern bei Raumtemperatur, Tempern bei mäßig hohen Temperaturen

Das Sputtern bei Raumtemperatur resultiert in wohldefinierten aber punktierten RHEED-Bildern (Abbildung 4.2a und b), die auf eine geordnete aber raue Oberfläche hinweisen und dreidimensionalen Charakter haben (vgl. Kap. 3.2.2). Es treten zwei verschiedene Beugungsbilder auf, die bezüglich des azimuthalen Einfallswinkels des Elektronenstrahls alle 18° im Wechsel erscheinen und eine zehnzählige Symmetrie suggerieren. Diese Bilder haben ihren Ursprung jedoch nicht in einer quasikristallinen

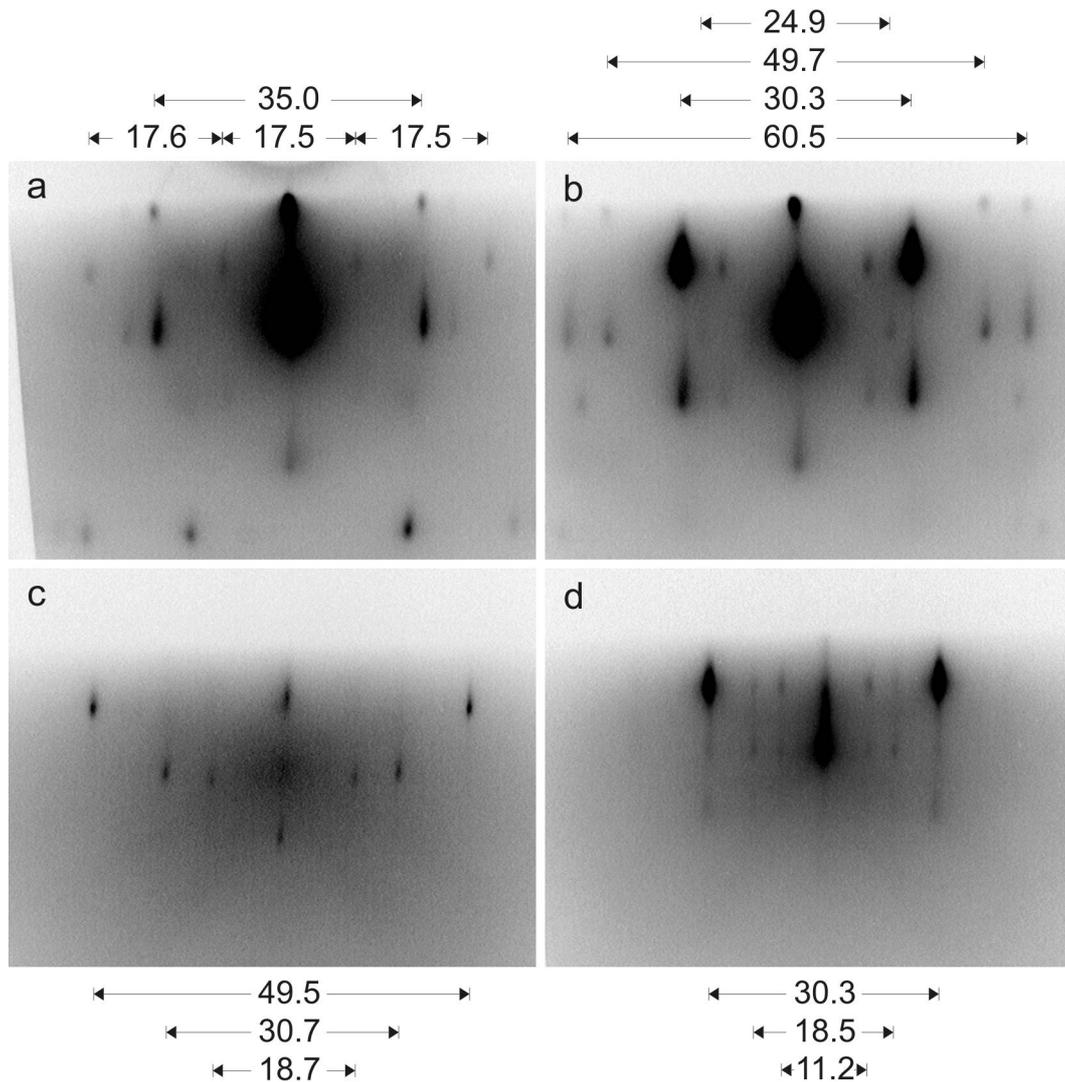


Abbildung 4.2: RHEED-Bilder der in mehreren Domänen vorliegenden kubischen (110)-Oberflächenschicht direkt nach dem Sputtern bei Raumtemperatur (a, b) und die entsprechenden Beugungsbilder der getemperten quasikristallinen Oberfläche (c, d). Die Einfallsrichtung des Elektronenstrahls ist die der $[001]$ -Richtung in a) und die der $[1\bar{1}1]$ - und $[1\bar{1}0]$ -Richtungen in b). Bezüglich der quasikristallinen Struktur entspricht die Richtung des Elektronenstrahls der $[100\bar{1}0]$ -Richtung in a) und c) und der $[10000]$ -Richtung in b) und d). Die Reflexabstände (bel. Einheiten) spiegeln die Periodizität bzw. Quasiperiodizität wider (siehe Tabelle 4.1).

Abb. 4.2a	Abb. 4.2b	Abb. 4.2c	Abb. 4.2d
kubisch (110), [001]-Richtung	kubisch (110), [1 $\bar{1}$ 1]- und [1 $\bar{1}$ 0]- Richtung	quasiperiodisch	quasiperiodisch
35.0 / 17.5 = 2.00	49.7 / 24.9 = 2.00	49.5 / 30.7 = 1.61	30.3 / 18.5 = 1.64
	60.5 / 30.3 = 2.00	30.7 / 18.7 = 1.64	18.5 / 11.2 = 1.65
17.5 · $\sqrt{2}$ = 24.75 35.0 · $\sqrt{2}$ = 49.50			
17.5 · $\sqrt{3}$ = 30.31 35.0 · $\sqrt{3}$ = 60.62			

Tabelle 4.1: Das Verhältnis der Reflexabstände in Abb. 4.2 spiegelt die Periodizität in Bild a) und b) sowie die Quasiperiodizität (ersichtlich am Verhältnis von etwa $\tau = 1.61\dots$) in Bild c) und d) wider. Das Verhältnis der Abstände der kubischen Phase skaliert mit den für kubische Strukturen typischen Werten $\sqrt{2}$ und $\sqrt{3}$.

Oberflächenstruktur. Vielmehr wird dieses Symmetrieverhalten von einer kristallinen, kubischen (110)-Deckschicht verursacht, die aus mehreren Domänen verschiedener Orientierung besteht, deren [110]-Achse jeweils parallel zur zehnzähligen Achse der quasikristallinen Volumenstruktur orientiert ist [65-68]. Eines der Beugungsbilder resultiert aus der Beugung an Domänen, die bezüglich des einfallenden Elektronenstrahls entlang der [001]-Richtung orientiert sind (Abb. 4.2a), das andere Beugungsmuster zeigt eine Überlagerung der Beugungsbilder entlang der [1 $\bar{1}$ 1]- und der [1 $\bar{1}$ 0]-Richtung (Abb. 4.2b). Das Auftreten der kubischen Phase in der Oberflächenregion wird durch präferentielles Sputtern von Aluminium und eine damit verbundene Verarmung dieses Elements in der betroffenen Schicht verursacht und ist eine wohlbekanntere Erscheinung für quasikristalline Oberflächen (vgl. Kap. 2.4). Die Zusammensetzung der Oberflächenschicht verändert sich typischerweise zu etwa $\text{Al}_{50}(\text{NiCo})_{50}$, das CsCl-Struktur besitzt [64].

Die RHEED-Bilder in Abbildung 4.2c und d dokumentieren eine starke Temperaturabhängigkeit der Oberflächenstruktur. Während des Temperns tritt oberhalb von 350°C [129] ein spontaner Phasenübergang in eine quasiperiodische Struktur auf, der sich in einer signifikanten Veränderung der Beugungsbilder zeigt. Die zehnzählige Symmetrie bleibt jedoch erhalten, in Übereinstimmung mit den Erwartungen für die

Oberflächenstruktur der zehnzähligen Fläche. Es treten nach wie vor unter denselben azimutalen Winkeln zwei verschiedene symmetrische Beugungsbilder auf, die sich alle 18° abwechseln. Diese entsprechen der Beugung entlang den zwei Sätzen von je fünf äquivalenten zweizähligen Symmetrieachsen $\langle 10000 \rangle$ und $\langle 100\bar{1}0 \rangle$ (vgl. Abb. 4.1) in der dekadagonalen, quasiperiodischen Ebene [66, 67]. Abbildung 4.2a und c entsprechen der Richtung des Elektronenstrahls entlang der $[100\bar{1}0]$ -Richtung der dekadagonalen Struktur, Abbildung 4.2b und d entsprechen der $[10000]$ -Richtung. Das Tempern führt zu erhöhter Al-Diffusion aus dem Volumen und damit zur Wiederherstellung der stöchiometrischen Zusammensetzung der quasikristallinen Phase in der Oberflächenregion. Dies induziert einen Phasenübergang von der kubischen Phase in die quasikristalline Struktur [64, 66, 67]. Eine genauere Betrachtung der Abstände der Reflexe veranschaulicht die Periodizität bzw. die Quasiperiodizität in den Beugungsbildern (Abb. 4.2, Tabelle 4.1). Während die Verhältnisse der Reflexabstände in Abbildung 4.2a und b ganzzahlig sind, ergibt sich im Falle der Quasiperiodizität (Abb. 4.2 c und d) ein Verhältnis von 1.6, was etwa dem Goldenen Schnitt $\tau = (1 + \sqrt{5})/2 = 1.618\dots$ entspricht [7] (vgl. Kap.2.1) und die Quasikristallinität der Oberfläche widerspiegelt.

Die Qualität der Oberfläche kann durch längeres Tempern bei höherer Temperatur noch verbessert werden. Abbildung 4.3 zeigt RHEED-Bilder der beiden Azimute der quasikristallinen Phase für jeweils zwei verschiedene Einfallswinkel bezüglich der Oberflächennormalen, nachdem die Oberfläche bei Raumtemperatur gesputtert und für eine Stunde bei 850°C geheizt wurde. Abbildung 4.3a und c entsprechen der Richtung von Abbildung 4.2c ($[100\bar{1}0]$), Abbildung 4.3b und d entsprechen Abbildung 4.2d ($[10000]$). Die Reflexe sind auf Laue-Kreisen angeordnet, was eine sehr glatte Oberfläche dokumentiert. Abbildung 4.2c und d zeigen hingegen eher dreidimensionalen Charakter, was auf größere Rauigkeiten hindeutet.

Topographische *contact mode* SFM-Untersuchungen unterstützen dieses im RHEED-Experiment beobachtete Verhalten. Abbildung 4.4a zeigt ein Bild der Oberfläche, die bei Raumtemperatur gesputtert und anschließend lediglich für die Dauer des Phasenübergangs in die quasikristalline Phase kurz bei etwa 350°C [129] geheizt wurde. Die stark anisotrope, streifenartige Struktur der Oberfläche (im Folgenden als Sputterstreifen bezeichnet) wird vermutlich durch die Sputtergeometrie verursacht¹: Der Ionenstrom trifft die Oberfläche unter einem Winkel von etwa 60° bezüglich der Oberflächennormalen bei unverändertem Azimutalwinkel. Derartige Strukturen wer-

¹ Die horizontalen Störungen sind Abbildungsartefakte entlang der schnellen Scanrichtung des Mikroskops.

den auch an Oberflächen anderer Materialien bei ähnlicher Präparation beobachtet [130], hierauf wird weiter unten im Text genauer eingegangen. In Abbildung 4.4a sind außerdem zahlreiche Inseln mit Durchmessern von 10 bis 40 nm und einer Höhe von bis zu 12 nm zu sehen, die Korrugation² beträgt 7.5 nm. Die rundliche Form der Inseln ist im in Abbildung 4.4b dargestellten Normalkraftbild³ eines 400x400 nm² großen Bereichs gut zu erkennen.

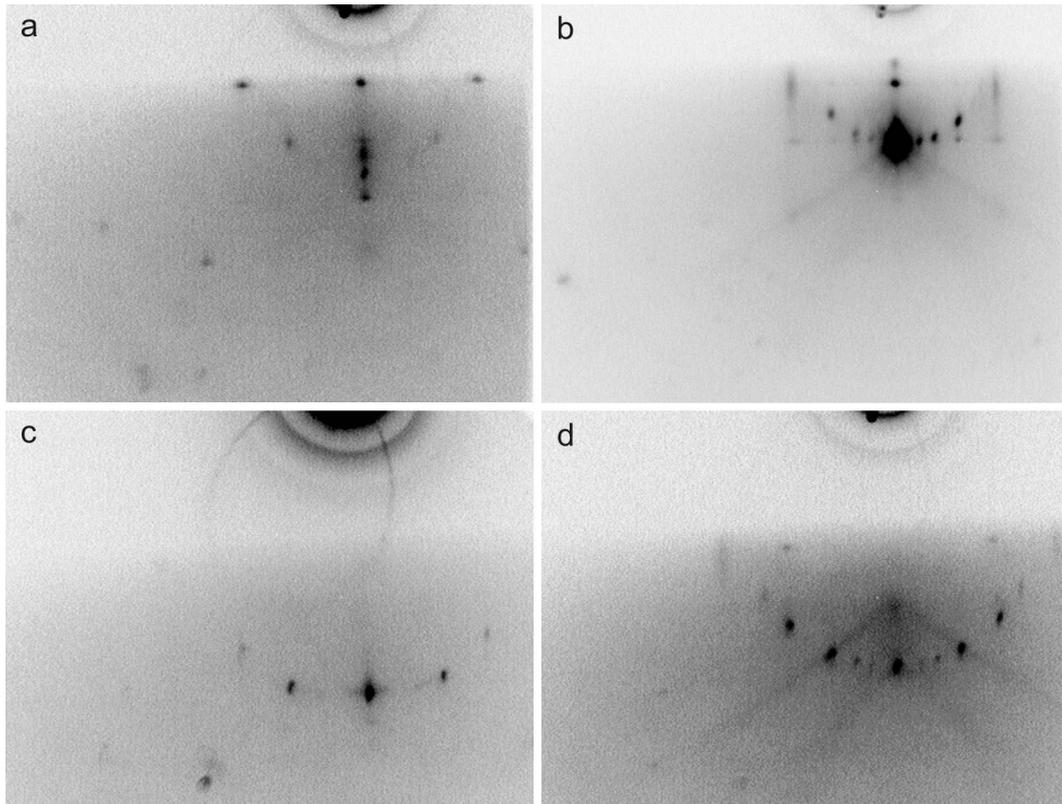


Abbildung 4.3: RHEED-Bilder der quasikristallinen Phase nach Tempern bei 850°C für eine Stunde. Die Reflexe sind auf Laue-Kreisen angeordnet und dokumentieren eine sehr glatte Oberfläche. Die Richtungen entsprechen den beiden symmetrischen azimuthalen Richtungen $[100 \bar{1}0]$ (a, c) und $[10000]$ (b, d), analog zu Abb. 4.2. a) und c) sowie b) und d) unterscheiden sich jeweils nur durch den Einfallswinkel bezüglich der Oberflächennormalen.

² Die Rauigkeit oder Korrugation wird als rms-Rauigkeit (rms: root mean square) berechnet nach

$$R = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (z_i - \bar{z})^2} \quad (\text{SCALA-Software OMICRON}).$$

³ Das Fehlersignal (Abweichung vom vorgegebenen Kraftwert) wird als Normalkraft-Signal bezeichnet (SCALA-Software OMICRON).

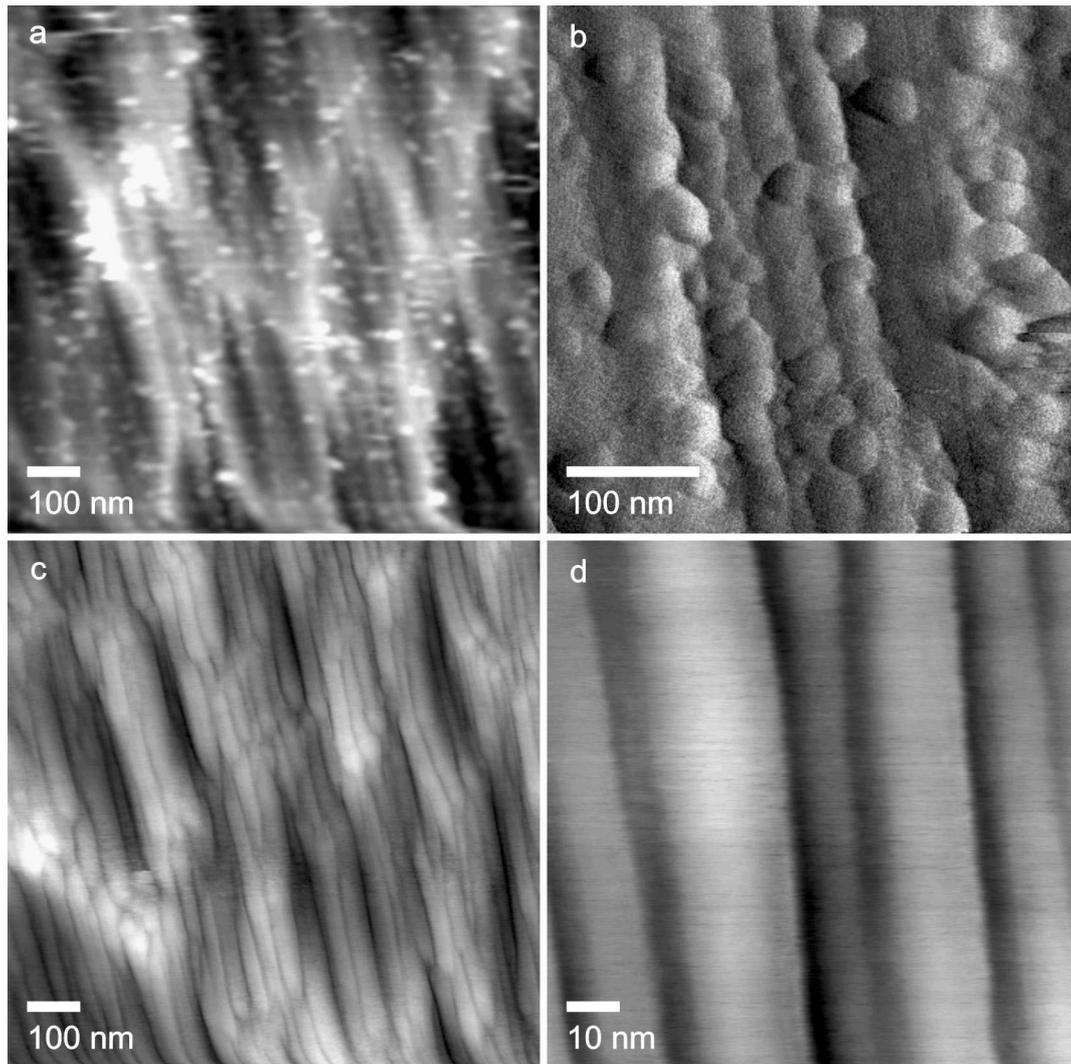


Abbildung 4.4: a) *Contact mode SFM-Aufnahme* der bei Raumtemperatur gesputterten Oberfläche nach Tempern bei 350 °C ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$). b) *Normalkraftbild (Fehlersignal)* eines Bereichs von $400 \times 400 \text{ nm}^2$ derselben Oberfläche. c) und d) zeigen die *Topographie* der Oberfläche nach Tempern bei 400 °C für 210 min und 600 °C für 10 min (c: $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, d: $100 \times 100 \text{ nm}^2$).

Im Anschluss daran wurde die Probe für 210 min bei 400°C und für weitere 10 min bei 600°C getempert. Die währenddessen beobachteten RHEED-Bilder deuten auf eine Glättung der Oberfläche hin. *Contact mode SFM-Aufnahmen* der getemperten Oberfläche zeigen noch immer Sputterstreifen, jedoch werden keine Inseln mehr beobachtet. Die Oberflächenrauigkeit ist deutlich reduziert, die Korrugation in Abbildung 4.4c beträgt lediglich 4 nm. Die Sputterstreifen sind mit bis zu 40 nm Breite deutlich breiter als in Abbildung 4.4a und in sich sehr glatt. Ihre Länge dehnt sich bis auf mehrere hundert Nanometer aus. Abbildung 4.4d zeigt einen Bereich von $100 \times 100 \text{ nm}^2$ mit einer geringen Rauigkeit von nur 1.9 nm. Die Streifenbreite beträgt

in diesem Bereich 10 - 23 nm. Die Korrugation in den Streifen beträgt nur etwa 2 - 3 Å auf 85 nm Länge.

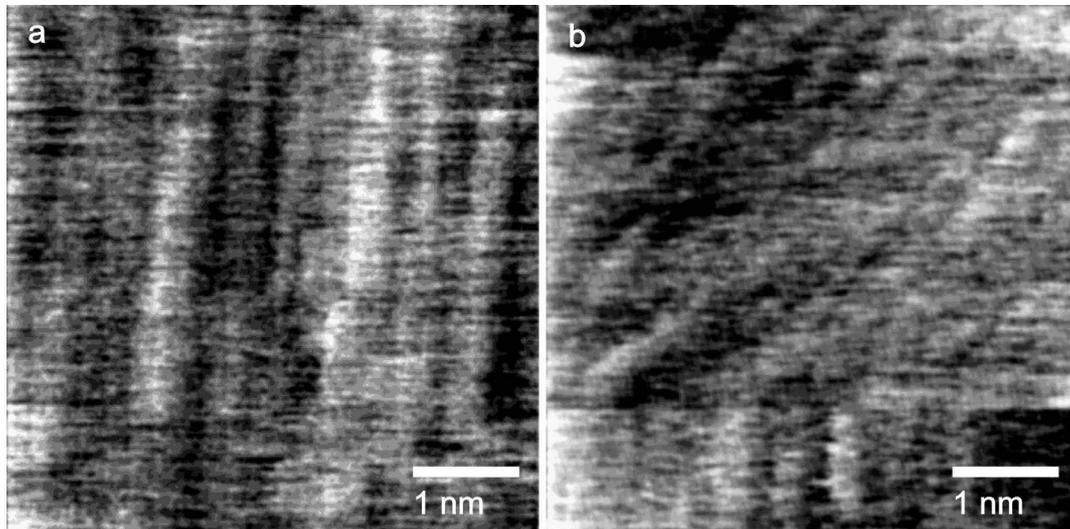


Abbildung 4.5: Hochaufgelöste contact mode SFM-Aufnahmen ($5 \times 5 \text{ nm}^2$). In b) wurde der Scanbereich während der Aufnahme gedreht, um die Echtheit der Strukturen nachzuweisen.

Auf dieser Oberfläche konnten bei Betrieb des SFM im *contact mode* Bilder mit unerwartet hoher Auflösung gewonnen werden. Abbildung 4.5a zeigt einen Bereich von nur $5 \times 5 \text{ nm}^2$ Größe mit einer Korrugation von nur 1.3 Å. Größe und Abstände der mehrfach reproduzierten Strukturen liegen bei etwa 3 - 10 Å und somit im atomaren Bereich. Auch dieses SFM-Bild deutet eine streifenartige Vorzugsrichtung an, die sich mit der Struktur der in zwei Dimensionen quasiperiodischen zehnzähligen Oberfläche nicht unmittelbar vereinbaren lässt. Um ein Artefakt auszuschließen wurde der Scanbereich während der Abbildung gedreht. Die simultane Richtungsänderung der Strukturen in Abbildung 4.5b bezeugt eindeutig deren Echtheit. Ein Vergleich mit dem Strukturmodell von Steurer *et al.* [27] zeigt, dass diese streifenartigen Strukturen möglicherweise Reihen von Atompositionen entsprechen könnten, die hauptsächlich Positionen der Übergangsmetallatome enthalten (vgl. Abb. 2.7a, schwarze Punkte). Es ist auch möglich, dass diese Strukturen von Facetten stammen, die in Kapitel 4.1.1d diskutiert werden. Eine andere Erklärungsmöglichkeit wäre, dass diese streifenartigen Strukturen mit Sauerstoff in Verbindung stehen, der während des Heizens an die Oberfläche diffundiert sein könnte. Es wurden erste AES-Untersuchungen (AES: Auger Electron Spectroscopy)

durchgeführt, die die Anwesenheit von Sauerstoff in der Oberflächenschicht nach dem Heizen der Probe andeuten. Diese Beobachtung wurde bisher jedoch nicht systematisch untersucht, sodass sich keine Aussagen über den Einfluss dieser Verunreinigungen machen lassen. Es ist ebenfalls möglich, dass eine Rekonstruktion der Oberfläche vorliegt. In der Literatur findet man jedoch für ähnliche Präparationen eine Volumen-terminierte Oberflächenstruktur dokumentiert [23, 25], und auch in den RHEED-Experimenten wurde keine Ausbildung einer Überstruktur beobachtet.

Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächentopographie zeigt sich eindrucksvoll in Abbildung 4.6a. Diese Oberfläche wurde bei Raumtemperatur gesputtert, rasch erhitzt und für 10 min bei der Maximaltemperatur von 750 °C gehalten. Sie zeigt Sputterstreifen eindrucksvoller Länge, die Korrugation beträgt 9.3 nm bei einem Bereich einer Größe von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Die Streifen sind jedoch in sich sehr glatt, die Rauigkeit beträgt entlang der Streifen auf einer Länge von einigen hundert Nanometern häufig nur wenige Ångström. Die Streifenbreite ist mit 10 - 20 nm geringer als auf der für längere Zeit bei niedrigeren Temperaturen getemperten Oberfläche (vgl. Abb. 4.4).

STM-Untersuchungen der für eine Stunde bei Raumtemperatur gesputterten und im Anschluss daran bei 850 °C getemperten Probe (korrespondierend zu den RHEED-Bildern in Abb. 4.3) zeigen keine Sputterstreifen. Hier zeichnet sich eine Terrassenstruktur ab, die Oberfläche ist sehr glatt. Abbildung 4.6b zeigt einen Bereich von $100 \times 100 \text{ nm}^2$ mit einer Korrugation von nur 2.4 nm. Der markierte Bereich weist eine Rauigkeit von nur 8 Å auf. Eine Aufnahme nach Tempern bei 850 °C für weitere 2.5 Stunden ist in Abbildung 4.6c zu sehen. Der $140 \times 140 \text{ nm}^2$ große Bereich weist glatte Terrassen beträchtlicher Größe auf. Ihre Ausdehnung beträgt mehrere zehn Nanometer in der Länge und bis zu etwa 20 nm in der Breite. Die Terrassen selbst weisen zum Teil eine Korrugation von nur 4 Å auf. Abbildung 4.6d zeigt das Profil entlang der markierten Linie.

Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit den von Cox *et al.* publizierten Daten [65] zeigt sehr gute Übereinstimmung bei ähnlicher Präparation der Oberfläche. Es werden jedoch auch bei tieferen Temperaturen keine Streifen beobachtet, was vermutlich darin begründet ist, dass in den dokumentierten Experimenten die Richtung der Sputterionen senkrecht zur Oberfläche war [131]. Im Falle der hier beschriebenen Ergebnisse kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Abwesenheit der Sputterspuren nicht in der höheren Heiztemperatur, sondern in einer veränderten azimutalen Richtung des Sputterstrahls begründet ist. Jedoch sind die in diesem Kapitel beschriebenen Oberflächentopographien und die gefundenen Temperaturabhängigkei-

ten derselben konform mit den Beobachtungen von Valbusa *et al.* [130]. Die Autoren dokumentieren eine detaillierte Untersuchung des Einflusses der Temperatur und des Sputterwinkels auf die resultierende Morphologie der Oberfläche einkristalliner Metalloberflächen. Für Sputterwinkel größer als etwa 60° bezüglich der Oberflächennormalen werden streifenartige Strukturen beobachtet, die der Richtung des Ionenstrahls entsprechend ausgerichtet sind und den in Abbildung 4.4c gezeigten Strukturen sehr ähnlich sehen. An Ag wurde darüber hinaus die Ausbildung von Facetten beobachtet. Für senkrecht Sputtern treten hingegen keine Streifen auf, die Oberflächen zeigen vielmehr terrassenartige Strukturen. Mit zunehmender Kristalltemperatur während des Sputterns gewinnt die Oberflächendiffusion an Bedeutung und der Einfluss des Sputterwinkels geht verloren. Bei höheren Substrattemperaturen während des Sputterns wird die Ausbildung glatter Terrassenstrukturen beobachtet, vergleichbar der Topographie unter senkrechtem Einfall gesputterter und anschließend zu hohen Temperaturen geheizter Oberflächen.

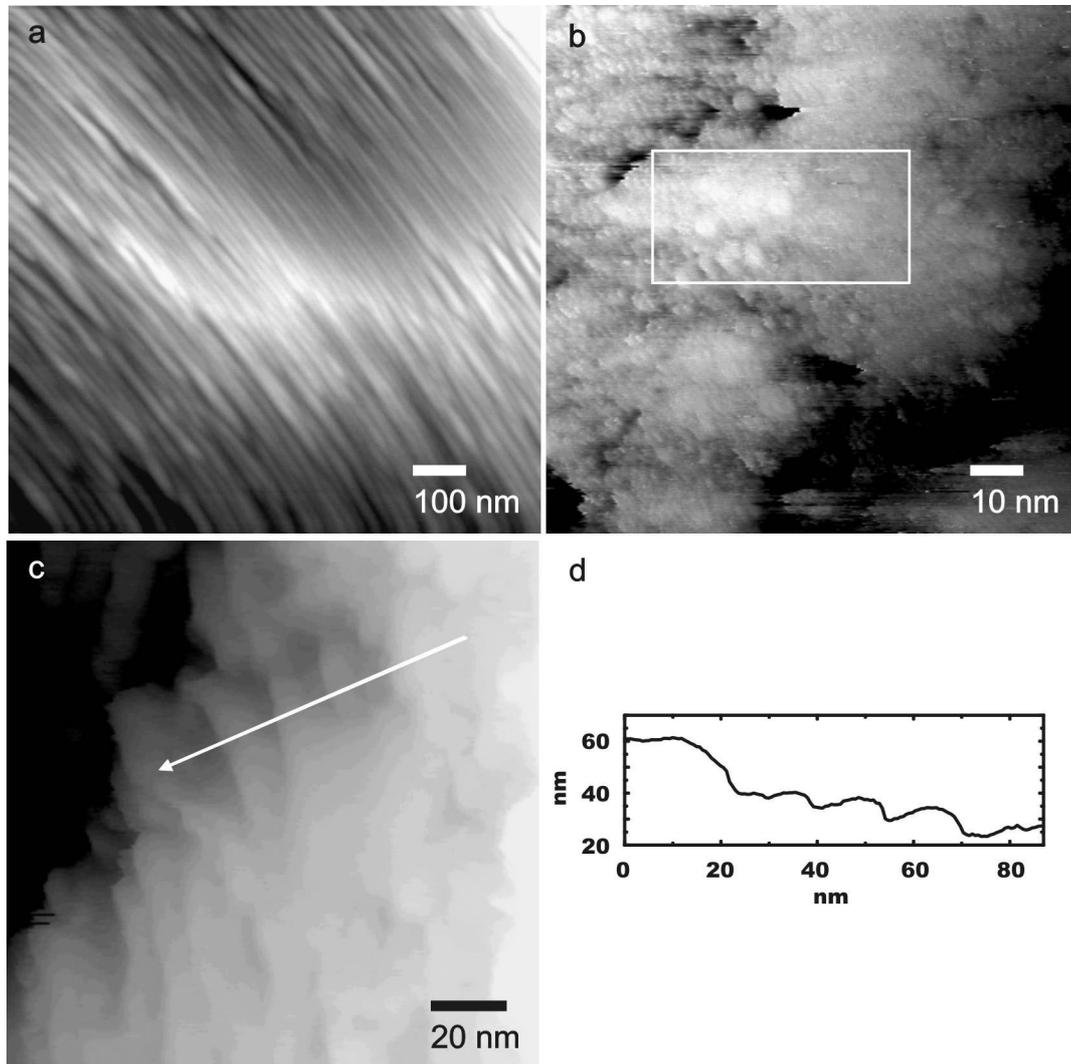


Abbildung 4.6: a) Contact mode SFM-Aufnahme der bei 750 °C getemperten Oberfläche ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$). b) STM-Aufnahme der Oberfläche nach Sputtern bei Raumtemperatur und Tempern bei 850 °C für 1 Stunde ($100 \times 100 \text{ nm}^2$), c) dieselbe Oberfläche nach Tempern für weitere 2.5 Stunden bei 850 °C ($140 \times 140 \text{ nm}^2$). Das Linienprofil entlang dem eingezeichneten Pfeil ist in (d) dargestellt.

b) Tempern bei sehr hohen Temperaturen

Das Heizen der bei Raumtemperatur gesputterten Probe über längere Zeit bei sehr hohen Temperaturen (900°C) resultiert in einem weiteren Phasenübergang. Es entsteht eine Oberflächenstruktur, die azimutunabhängige RHEED-Bilder liefert: Eine Veränderung des Azimutalwinkels lässt das Beugungsbild unverändert. Unter den üblichen azimutalen Winkeln sind dem azimutunabhängigen Bild Reflexe überlagert, die den symmetrischen Azimuten der quasikristallinen Phase entsprechen und die Zehnzähligkeit des Beugungsbildes erhalten. Abbildung 4.7 zeigt das unveränderliche Beugungsbild der azimutunabhängigen Phase in c) und d), sowie die Azimute, in

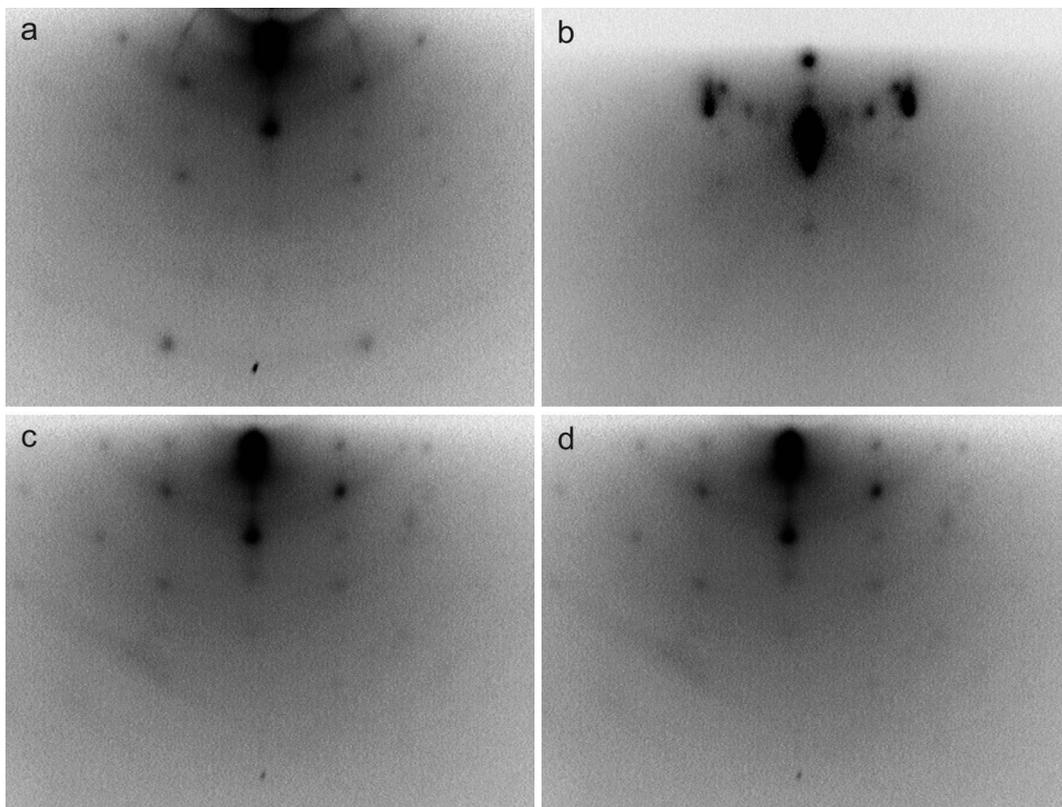


Abbildung 4.7: RHEED-Bilder nach Tempern bei 900°C für 45 Minuten ($650\text{ °C} < T < 820\text{ °C}$ für mehrere Stunden). a) und b) zeigen die Bilder, in denen die von der quasikristallinen Oberfläche bekannten azimutalen Bilder (Abb. 4.3c und d) dem azimutunabhängigen Bild überlagert sind. c) und d) zeigen das azimutunabhängige Bild (zum Vergleich der Reflexpositionen zweimal dargestellt).

denen die winkelabhängigen Bilder überlagert sind (a, b). Bild a) zeigt die Überlagerung des $[100\bar{1}0]$ -Azimuts, der leider nur schwer zu erkennen ist, Bild b) entspricht dem um 18° veränderten Azimut der $[10000]$ -Richtung. Ein azimutunabhängiges Beugungsbild scheint zunächst sehr ungewöhnlich. Es kann jedoch verstanden werden im Sinne einer polykristallinen Oberfläche. Liegen Domänen vor, die in der Oberflächenebene um die Oberflächennormale verdreht sind („Polykristallinität in der Oberflächenebene“), während senkrecht zur Oberfläche keine Abweichung von der Einkristallinität auftritt, können azimutunabhängige Bilder zustande kommen. In der Konstruktion des reziproken Raumes entspricht dies dem Vorliegen von Zylindern, deren Achse senkrecht zur Oberfläche angeordnet ist. Ein Vergleich mit den RHEED-Bildern der Oberfläche direkt nach dem Sputtern (Abb. 4.2a und b) legt die Vermutung nahe, dass die beim Heizen entstandene Struktur wiederum die B2-Phase ist, die CsCl-Struktur besitzt. Das Heizen bei sehr hohen Temperaturen könnte zum Abdampfen von Al von der Oberfläche und damit wiederum zu einer Al-Verarmung führen, oder die Segregation von Ni und Co an die Oberfläche bewirken. In der Literatur ist dieser Effekt für Oberflächen von d-Al-Ni-Co bisher nicht dokumentiert, für i-Al-Pd-Mn Quasikristalle wurde jedoch ein solches Verhalten beobachtet [60, 80, 88]. Es ist nahe liegend, für d-Al-Ni-Co Quasikristalle ein ähnliches Verhalten anzunehmen.

Die Topographie dieser Oberfläche erweist sich in STM-Untersuchungen als sehr inhomogen. Abbildung 4.8a zeigt Aufnahmen eines Bereichs der Probenmitte, der terrassenähnliche Strukturen mit einer Ausdehnung von bis zu 15 nm Breite und bis zu 40 nm Länge aufweist. Lokal weisen Bereiche von $10 \times 10 \text{ nm}^2$ eine Rauigkeit von nur 5 bis 7 \AA auf. Eine Vorzugsrichtung oder Sputterstreifen sind nicht erkennbar. Eine andere Position auf der Probe zeigt Abbildung 4.8b. Die Korrugation des gesamten Bildes liegt hier bei 2.2 nm, auf kleinerer Skala betragen die Rauigkeiten jedoch 5 bis 15 \AA und eine Vorzugsrichtung lässt sich erahnen. In Abbildung 4.8c sind schließlich deutliche Sputterspuren mit Breiten von 7 bis 15 nm zu sehen. Die Korrugation beträgt 3 nm und liegt hier auch auf kleinerer Skala mit 1.5 bis 1.7 nm deutlich höher. Diese in den STM-Bildern beobachtete Inhomogenität ist konform mit der Beobachtung überlagerter Beugungsbilder. Das Zustandekommen dieser topographischen Unterschiede könnte darin begründet sein, dass die Probe beim Tempern nicht gleichmäßig heiß ist. Man beobachtet, dass die Mitte der Probe optisch heller erscheint als die Randbereiche und dort somit deutlich höhere Temperaturen herrschen müssen.

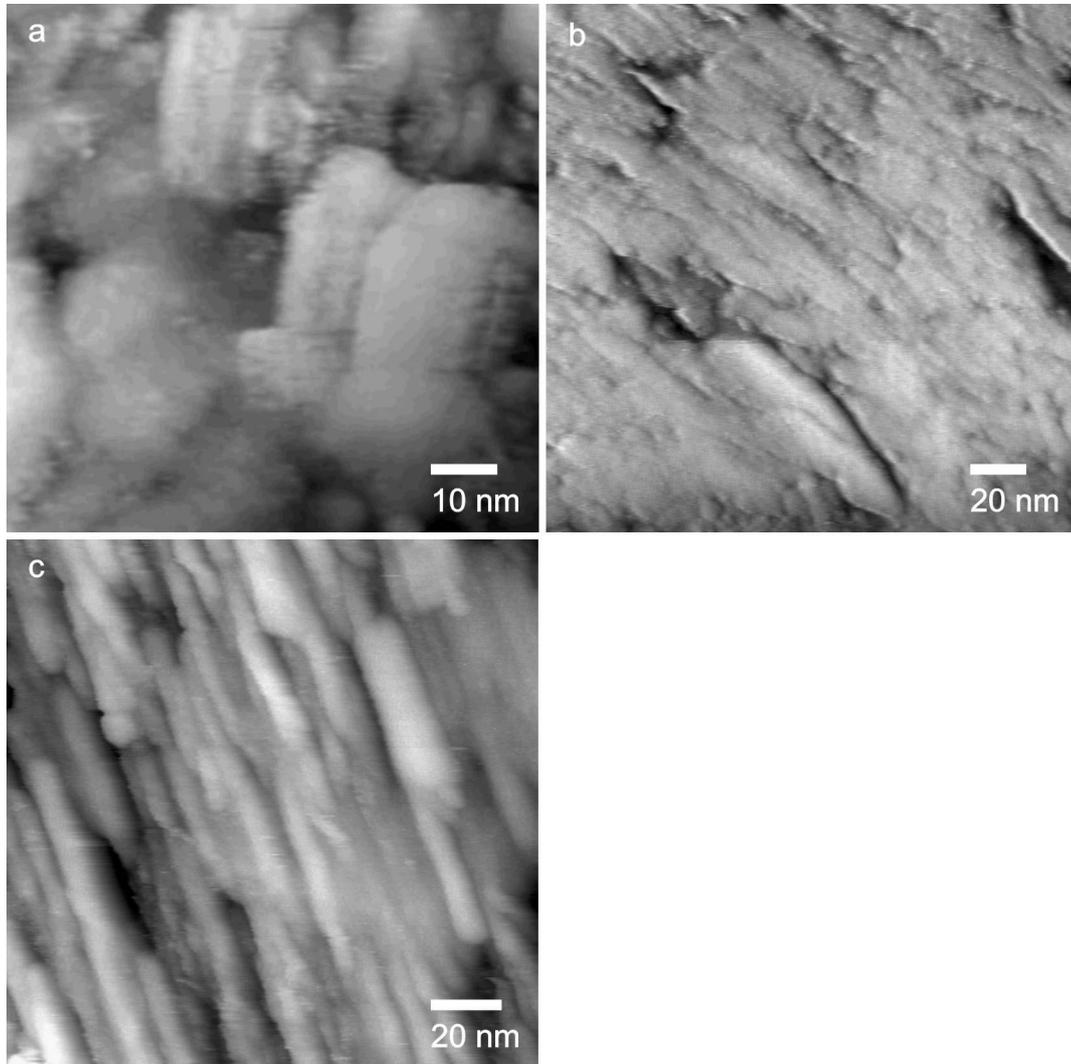


Abbildung 4.8: STM-Aufnahmen der bei 900 °C getemperten Probe an drei verschiedenen Positionen der Oberfläche.

c) Sputtern bei erhöhter Temperatur

Präpariert man die Oberfläche durch Sputtern bei erhöhter Temperatur, etwa bei 400°C , so zeigen die RHEED-Bilder ebenfalls eine zehnzählige Symmetrie. Wiederum existieren zwei verschiedene azimutale Beugungsbilder, die alle 18° wechselweise auftreten (Abb. 4.9). Ein Vergleich mit Abbildung 4.2 zeigt jedoch, dass das Sputtern bei erhöhter Temperatur direkt in einer quasikristallinen Oberflächenstruktur resultiert, eine kristalline Deckschicht wird nicht beobachtet. Diese Beobachtung legt nahe, dass aufgrund der erhöhten Temperatur das präferentielle Sputtern von Aluminium instantan durch Al-Diffusion aus dem Volumen kompensiert wird und daher ein Phasenübergang aufgrund einer

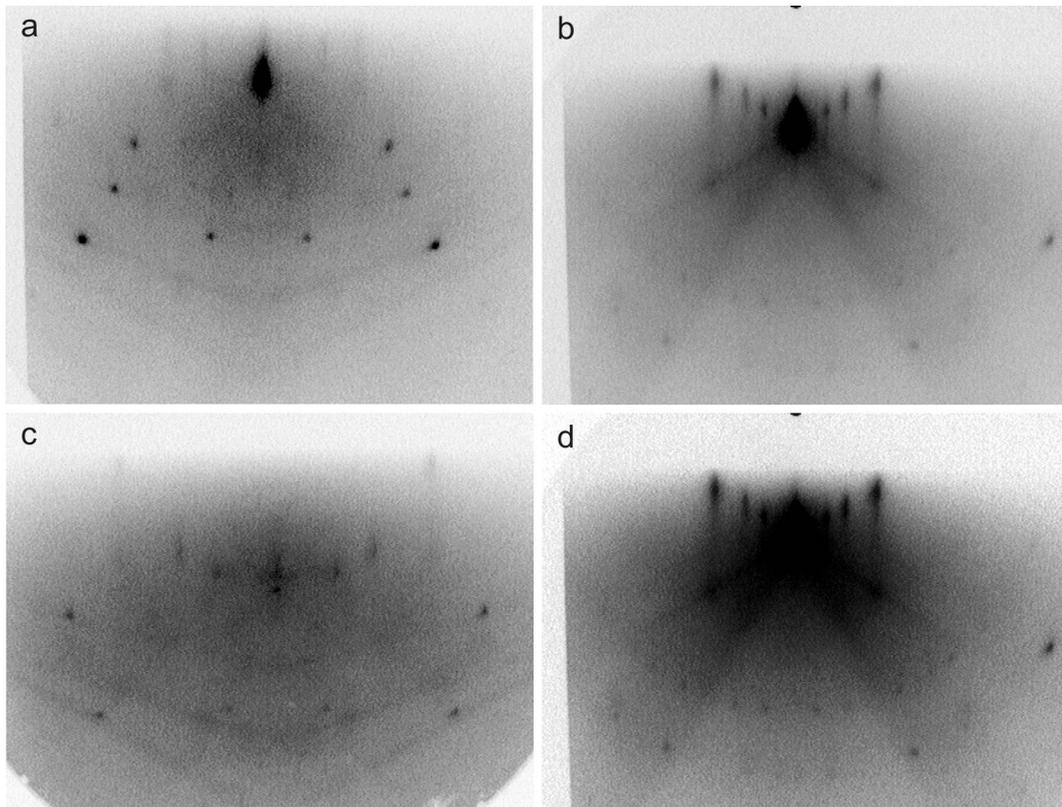


Abbildung 4.9: RHEED-Bilder der (00001)-Oberfläche nach der Präparation durch Sputtern bei 400°C . a) und c) zeigen den symmetrischen Azimut in der $[100\bar{1}0]$ -Richtung, b) und d) entsprechen der Einstrahlrichtung $[10000]$.

Veränderung der Oberflächenzusammensetzung vermieden wird. Das RHEED-Bild in Abbildung 4.9b zeigt sehr lange, streifenartige Beugungsintensitäten mit punkartigen, auf Laue-Kreisen positionierten Strukturen, was auf eine sehr glatte Oberfläche hinweist. Im Kontrast hierzu zeigt Abbildung 4.2d Beugungsreflexe, die auf horizontalen Linien angeordnet sind, was den dreidimensionalen Charakter dieses Beugungsbildes widerspiegelt. Im unteren Bereich von Abbildung 4.9b sind deutlich Kikuchi-Linien sichtbar, die eine sehr gute strukturelle Qualität der quasikristallinen Oberfläche dokumentieren. Außerdem sind im unteren Bildbereich zahlreiche Reflexe höherer Beugungsordnungen auf Laue-Kreisen angeordnet, die in Abbildung 4.9d bei verstärktem Kontrast deutlich zu sehen sind und auf eine sehr glatte Oberfläche schließen lassen. Das andere azimutale Beugungsbild (Abb. 4.9a und c) zeigt ebenfalls Kikuchi-Linien und auf Laue-Kreisen angeordnete Reflexe höherer Beugungsordnungen im unteren Bereich, wiederum ein Zeichen für die sehr gute quasikristalline Qualität der Oberfläche und eine sehr glatte Topographie im Vergleich zu Abbildung 4.2c. Die Bilder Abbildung 4.9a und c unterscheiden sich nur durch einen veränderten Einfallswinkel bezüglich der Oberflächennormalen.

Non-contact mode SFM-Untersuchungen zeigen eine sehr glatte Oberfläche. In Abbildung 4.10a ist ein Bereich von $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ zu sehen, der eine Korrugation von nur 1.9 nm aufweist. Eine Vorzugsrichtung ist nicht zu erkennen. Das eingezeichnete Linienprofil ist in Abbildung 4.10b dargestellt. Es zeigt minimale Höhenunterschiede und sehr große Terrassen von über 100 nm Ausdehnung. Man beachte, dass die auftretenden Steigungen jeweils nur etwa 0.5° entsprechen⁴.

Ein Vergleich dieser sehr glatten Topographie mit der in Abbildung 4.4 gezeigten Streifenstruktur macht den Einfluss der erhöhten Temperatur der Probe während des Sputterns deutlich. Nach Valbusa *et al.* dominiert unter diesen Bedingungen die Oberflächendiffusion den Einfluss der Sputterrichtung, was in der Ausbildung einer Terrassenstruktur resultiert [130].

⁴ Die Darstellung ist durch den Abzug eines Hintergrundes in Form einer Ebene beeinflusst, der jedoch die relativen Orientierungen der Terrassen bezüglich einander nicht verfälscht (*background subtraction: plane*, SCALA-Software OMICRON).

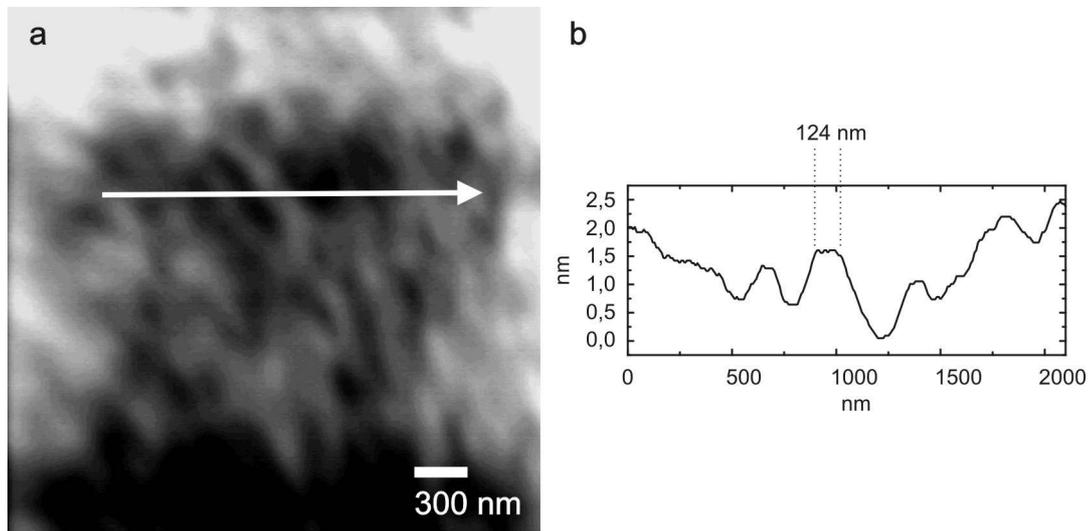


Abbildung 4.10: Non-contact mode SFM-Bild der bei 400 °C gesputterten Oberfläche. Die Rauigkeit beträgt in diesem $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ großen Bereich lediglich 1.9 nm. Das Linienprofil (b) zeigt sehr glatte und sehr große Terrassen.

d) *inclined netplanes*

Eine genauere Betrachtung der in den Abschnitten 4.1.1a und 4.1.1b beobachteten Strukturen zeigt eine bisher nicht diskutierte Besonderheit: Linienprofile in den SFM- und STM-Bildern deuten auf wohldefinierte Neigungswinkel der Strukturen bezüglich der Orientierung der zehnzähligen Oberflächenebene hin. Dies gilt sowohl für diejenigen Aufnahmen, die Sputterstreifen zeigen, als auch für die Terrassenstrukturen. Einzig die bei 400°C gesputterte, sehr glatte Oberfläche (Kap. 4.1.1c) zeigt kein derartiges Verhalten. Im Falle der Sputterstreifen (Abb. 4.4, Abb. 4.6a, Abb. 4.8c) liegen zwischen den (00001)-orientierten Streifen häufig wohldefinierte Flächen, die bezüglich der zehnzähligen Achse um ganz bestimmte, wohldefinierte Winkel geneigt sind. Die Übergänge erfolgen also nicht abrupt oder undefiniert, sondern über definierte Flächen anderer Orientierungen. Ebenso findet man in den Terrassenstruktur aufweisenden Bildern (Abb. 4.6b, Abb. 4.8a) geneigte Terrassen, die nicht senkrecht zur [00001]-Achse orientiert sind.

In Abbildung 4.11a ist ein Bereich von 100 x 100 nm² der bei Raumtemperatur gesputterten und bei 400 °C und 600 °C getemperten Probe abgebildet (vgl. Kap. 4.1.1a). Die Linienprofile (im unbearbeiteten Originalbild) entlang der eingezeichneten Linien sind im rechten Teil der Abbildung dargestellt. Es treten Neigungswinkel von etwa 0°, 18°, 28°, 36°, 39°, 46°, 54° und 60° in Erscheinung. Im Falle der Terrassenstrukturen zeigen sich ebenfalls wohldefinierte Neigungen einiger Terrassen. Abbildung 4.11b zeigt dies am Beispiel des Bildes der bei 900°C getemperten Oberfläche (vgl. Kap. 4.1.1b). Die beiden Terrassen weisen bezüglich der zehnzähligen Oberfläche Neigungswinkel von 18° bzw. 36° auf. Diese Winkel sind in der Quasikristallphysik wohlbekannt. Sie entsprechen mit recht guter Genauigkeit den Neigungswinkeln der von Steurer und Cervellino [45] postulierten *inclined netplanes*, die unter anderem unter den Neigungswinkeln 28.5°, 30.4°, 39.9°, 46.0°, 54.9°, 59.1° und 60.4° bezüglich der zehnzähligen Achse zu erwarten sind (vgl. Kap. 2.2.2). Dies ist der erstmalige Nachweis der spontanen Ausbildung dieser Netzebenen als stabile Begrenzungsflächen bei einer Oberflächenpräparation, die einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand ermöglicht. Das Ergebnis deutet auf eine energetische Begünstigung dieser Oberflächenstruktur hin und dokumentiert deren Stabilität und morphologische Bedeutung. Das ist ein sehr interessantes Ergebnis, das eine genauere Untersuchung der geneigten Begrenzungsflächen motiviert. Ein Nachweis der Oberflächenstruktur dieser Facetten mit Rastersondentechniken, idealerweise mit atomarer Auflösung, sowie in Beugungsexperimenten wäre äußerst wünschenswert.

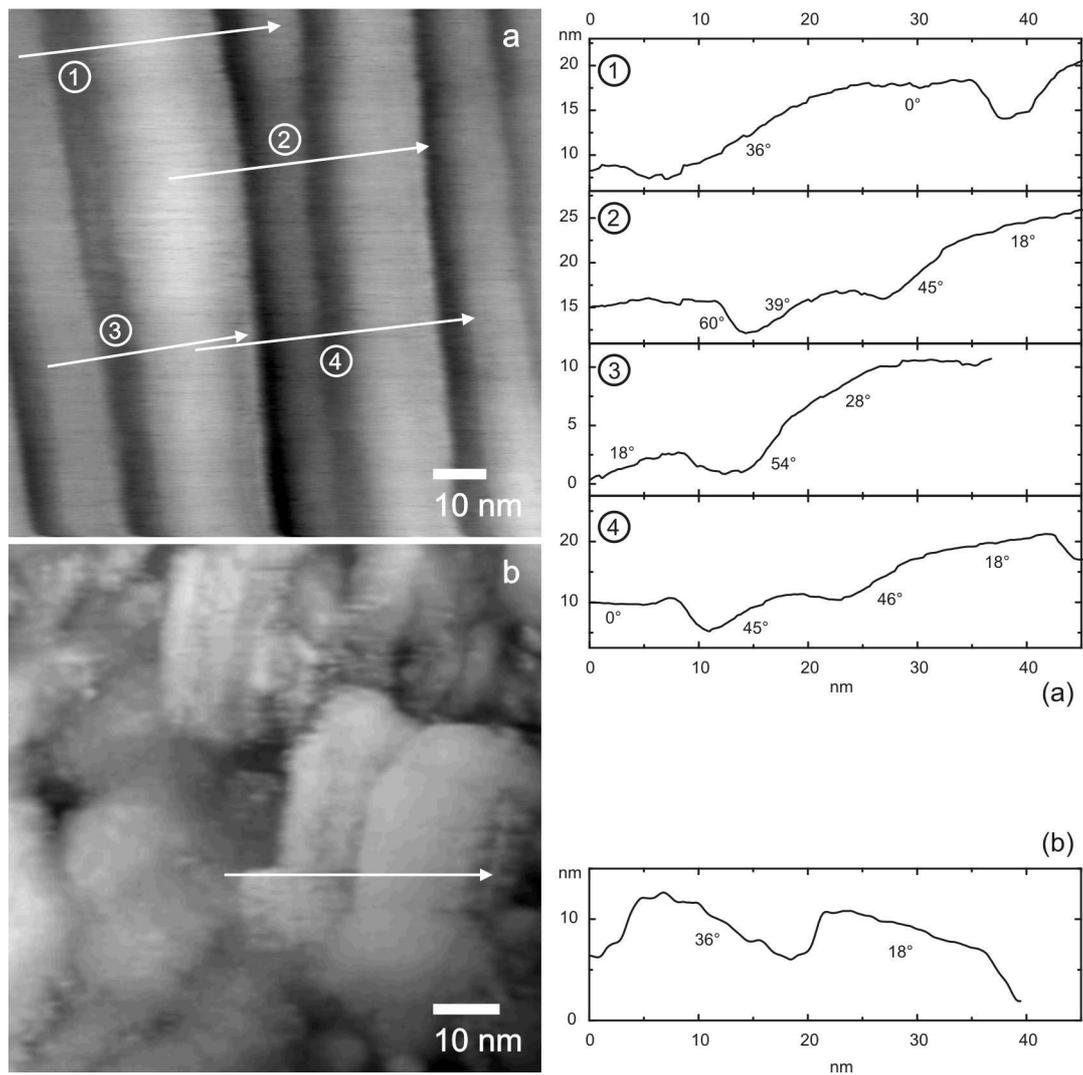


Abbildung 4.11: *Linienprofile zeigen wohldefinierte Neigungswinkel zwischen den Oberflächenebenen. Das ist hier am Beispiel der bei mäßigen Temperaturen getemperten Probe in a) und der bei 900 °C getemperten Oberfläche in b) gezeigt.*

Beim Wachstum dekadogaler Quasikristalle werden in der Morphologie Facetten beobachtet, die anhand ihrer Orientierung als *inclined netplanes* gedeutet werden können [45]. Abbildung 2.11 zeigt Elektronenmikroskopie-Aufnahmen einer deka-prismatischen Nadel, die derartige Begrenzungsflächen aufweist. In jüngster Zeit werden auch Experimente an Quasikristalloberflächen durchgeführt, die in ihrer Orientierung so geschnitten sind, dass sie eine *inclined netplane* als Oberflächenebene aufweisen [132, 133].

e) Aufdampfen von Kobalt

Während bis vor kurzem die Präparation, die Charakterisierung und das Verständnis von Struktur und Eigenschaften reiner Quasikristalloberflächen im Hauptinteresse der Quasikristall-Oberflächenforschung standen, konzentriert sich das Feld zur Zeit vermehrt auf Wachstumsexperimente, in denen quasikristalline Oberflächen als Substrate dienen. Im Bereich der reinen Oberflächen sind während der vergangenen Jahre beträchtliche Fortschritte zu verzeichnen (vgl. Kap. 2.4), die Kenntnisse auf dem Gebiet der Adsorption auf Quasikristalloberflächen sind bisher hingegen sehr begrenzt. Seit einiger Zeit werden jedoch vermehrt Versuche unternommen, Adsorbate und ultradünne Filme in quasikristalliner Struktur auf einer Quasikristalloberfläche zu stabilisieren [25, 134-144]. Von besonderem Interesse ist die Herstellung einelementiger metallischer Filme mit quasikristalliner Struktur. Diese würden die Untersuchung des Einflusses der Quasikristallinität unabhängig von der komplexen Zusammensetzung einer Legierung ermöglichen. Das Verständnis der Nukleation und des Wachstums könnte weitere Einblicke in die Entstehung und die Struktur der Quasikristalle liefern. Bisher konnte jedoch kein pseudomorphes Filmwachstum erreicht werden, einzig die Präparation quasikristallin geordneter, epitaktischer Monolagen von Bismut (Bi) und Antimon (Sb) gelang, eine höhere Bedeckung wurde jedoch nicht erreicht [145] (vgl. auch Kap. 4.2.2). Andere Experimente zeigen, dass bei Bedeckungen im sub-Monolagen-Bereich bestimmte Adsorptionsplätze bevorzugt auftreten und die Symmetrie des Substrats erhalten bleibt [23, 134, 135]. Höhere Bedeckungen führen zu Legierungsbildung mit Al-Atomen der Substratoberfläche und zur Ausbildung polykristalliner Filme [139-144]. Quasikristalline Phasen mit langreichweitiger Ordnung wurden bisher nicht gefunden, das Filmwachstum erfolgt amorph oder polykristallin mit Domänen üblicher Volumenstrukturen, die häufig entlang der hochsymmetrischen Substratrichtungen ausgerichtet sind und pseudo-Symmetrien in den Beugungsbildern erzeugen [139-144]. Die einzigen bisher dokumentierten quasikristallinen Schichten⁵ sind durch Sputtern und Tempern induzierte dekagonale epitaktische Schichten auf i-AlPdMn Quasikristalloberflächen [81, 83].

Von besonderem Interesse ist das Wachstum von Co auf quasikristallinen Oberflächen. Co als ferromagnetisches Material bringt neben dem Wachstumsverhalten an sich weitere sehr interessante Aspekte ins Spiel. Co weist in sehr dünnen Filmen eine starke magnetische Anisotropie auf, die stark von der Schichtdicke abhängt [122, 146]. In Co-Filmen mit hexagonal dicht gepackter Struktur (hcp: hexagonal close

⁵ Dies bezieht sich nicht auf poly-quasikristalline Filme auf nicht-quasikristallinen Substraten, deren Herstellung z. B. in [147] beschrieben wird.

packed) wird der Oberflächenbeitrag zur magnetischen Anisotropieenergie oberhalb einer Schichtdicke von 7 Monolagen (ML) von der magnetischen Formanisotropieenergie (dünner Film) überkompensiert und die Magnetisierungsrichtung wechselt von senkrecht zur Filmebene in parallel zur Filmebene. Bei einer Schichtdicke von etwa 30 nm tritt ein erneuter Wechsel der Magnetisierungsrichtung zurück in die Orientierung entlang der Oberflächennormalen auf, die in der Dominanz der magnetokristallinen Formanisotropie begründet ist. Höchst interessant ist die Frage, wie sich die magnetokristalline Anisotropie mit einer quasiperiodischen Symmetrie arrangiert. Zunächst ist jedoch das strukturelle Verhalten auf einer quasikristallinen Substratoberfläche zu klären: Wächst Co in der bei Raumtemperatur üblicherweise stabilen hcp-Struktur auf oder, wie z.B. auf Cu (100) beobachtet, in einer kubisch-flächenzentrierten Struktur (fcc: face centered cubic), die mit zunehmender Filmdicke in eine hcp-Struktur übergeht [148-151]?

In einem ersten Experiment wurde Co auf die zehnzählige (00001)-Oberfläche des d-Al-Ni-Co Quasikristalls aufgebracht. Die Herstellung des Filmes erfolgte in der MBE-Anlage an der Universität Konstanz (vgl. Kap. 3.4.1), wo die *in situ*-Beobachtung des RHEED-Bildes während des Wachstumsprozesses möglich ist (vgl. Kapitel 3.2.4). Das d-Al-Ni-Co (00001)-Substrat wurde in einem üblichen Sputter-Heiz-Zyklus präpariert ($E_{Ar^+} = 1.5$ kV, $I_{Emission} = 20$ mA, $t_{Sputter} = 2$ h, $T_{Heiz} = 650$ °C, $t_{Heiz} = 2.5$ h) und bei einer Substrattemperatur von 64 °C mit einer Aufdampftrate von 1 ML/min bedampft. Eine Monolage effektive Bedeckung entspricht einer Co-Schichtdicke von 2,036 Å (Co in hcp-Struktur: $a = 2.51$ Å, $c = 4.07$ Å). Abbildung 4.12 zeigt die RHEED-Bilder für verschiedene Bedeckungen bei Einstrahlrichtung des Elektronenstrahls entlang der [10000]-Richtung (entspricht Abb. 4.2d). Abbildung 4.12a zeigt das Beugungsbild der unbedeckten, quasikristallinen Oberfläche. Die Quasikristallinität der Oberflächenstruktur ist anhand der Reflexpositionen und dem Verhältnis der Reflexabstände ersichtlich (vgl. auch Abb.4.2d). Die Reflexe sind eher punktförmig, die Intensitäten insbesondere der Zwischenreflexe sind schwach. Im Beugungsbild bei einer effektiven Co-Bedeckung von 1 ML (Abb. 4.12b) sind die Substratreflexe und auch die Zwischenreflexe nach wie vor sichtbar. Bei einer höheren Bedeckung von 2.5 ML (Abb. 4.12c und d) zeichnet sich die Entstehung breiter Beugungsringe ab, was auf ein polykristallines Wachstum schließen lässt. Die Substratreflexe treten nach wie vor an denselben Positionen auf (vgl. Abb. 4.12b). Dem Beugungsbild sind jedoch Beugungsringe überlagert, die Zwischenreflexe sind bereits nicht mehr zu erkennen. Mit weiter zunehmender Bedeckung verlieren die Substratreflexe kontinuierlich an Intensität und die Ringstruktur wird ausgeprägter. Bei einer Schichtdicke von 7 ML sind die

Substratreflexe schließlich nicht mehr zu erkennen, nur der Spiegelreflex ist noch schwach sichtbar (Abb. 4.12e). Abbildung 4.12f zeigt das Bild bei einer Bedeckung von 10 ML. Die ausgeprägte Ringstruktur dokumentiert einen polykristallin gewachsenen Co-Film. Aufgrund der Ringabstände kann auf das Vorliegen eines fcc-Strukturgitters geschlossen werden, das polykristallin auftritt [152]. Während für Bedeckungen mehrerer ML eindeutig polykristallines Wachstum erkennbar ist, lässt sich das Wachstum der ersten ML nicht eindeutig identifizieren. Es besteht die Möglichkeit, dass das Co bereits bei Bedeckungen unterhalb einer Monolage polykristallin aufwächst, dies aber wegen der erhöhten Eindringtiefe des Elektronenstrahls aufgrund der verhältnismäßig rauen Oberflächenstruktur nicht zu erkennen ist. (Sowohl das Beugungsbild der reinen Oberfläche als auch die SFM- und STM-Untersuchungen zeigen Rauigkeiten.) In diesem Fall hätten die Reflexe in Abb. 4.12b ihren Ursprung einzig in der Beugung an der Substratstruktur. Es ist jedoch auch möglich, dass die erste Monolage pseudomorph aufwächst und erst mit der zweiten Monolage polykristallines Wachstum eintritt.

Shimoda *et al.* berichten über die Bildung eines polykristallinen Au- bzw. Pt-Films auf der (00001)-Oberfläche eines d-Al-Ni-Co Quasikristalls [141-143]. Eine Bedeckung von 0.8 ML Au führt zur Bildung einer Au-Al-Legierung ohne Orientierungsordnung, Tempern bewirkt die Ausbildung eines mehrfach verzwilligten AuAl₂-Films [142]. Die Deposition von 10 ML Au bei Raumtemperatur resultiert in einem polykristallinen Film, in dem durch Heizen jedoch keine strukturelle Veränderung induziert werden kann [141]. Aufgrund der Tatsache, dass bei Bedeckungen unterhalb einer Monolage durch Heizen eine Transformation in eine kristalline AuAl₂-Schicht bewirkt werden kann, schließen die Autoren auf ein anfänglich zweidimensionales Wachstum, das erst mit zunehmender Bedeckung in eine dreidimensionale Wachstumsform übergeht. Erst die vorhergehende Deposition von In im Sub-Monolagen-Bereich und anschließendes Tempern führt im Falle einer Bedeckung von 10 ML zur Ausbildung einer epitaktischen Schicht mehrfach verzwilligter fcc (110) AuAl₂-Kristalle [141]. Für die Deposition einer Pt-Schicht ergaben sich entsprechende Ergebnisse [143]. Eine Legierungsbildung mit dem in der Substratoberfläche vorhandenen Al, wie es für Au und Pt gefunden wird, kann auch im Falle des hier untersuchten Co-Films nicht ausgeschlossen werden. Zur Klärung sind intensivere Messungen erforderlich. Magnetische Messungen zur Untersuchung der Anisotropieeigenschaften von Co-Filmen auf Quasikristalloberflächen sind ebenfalls geplant, konnten jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.

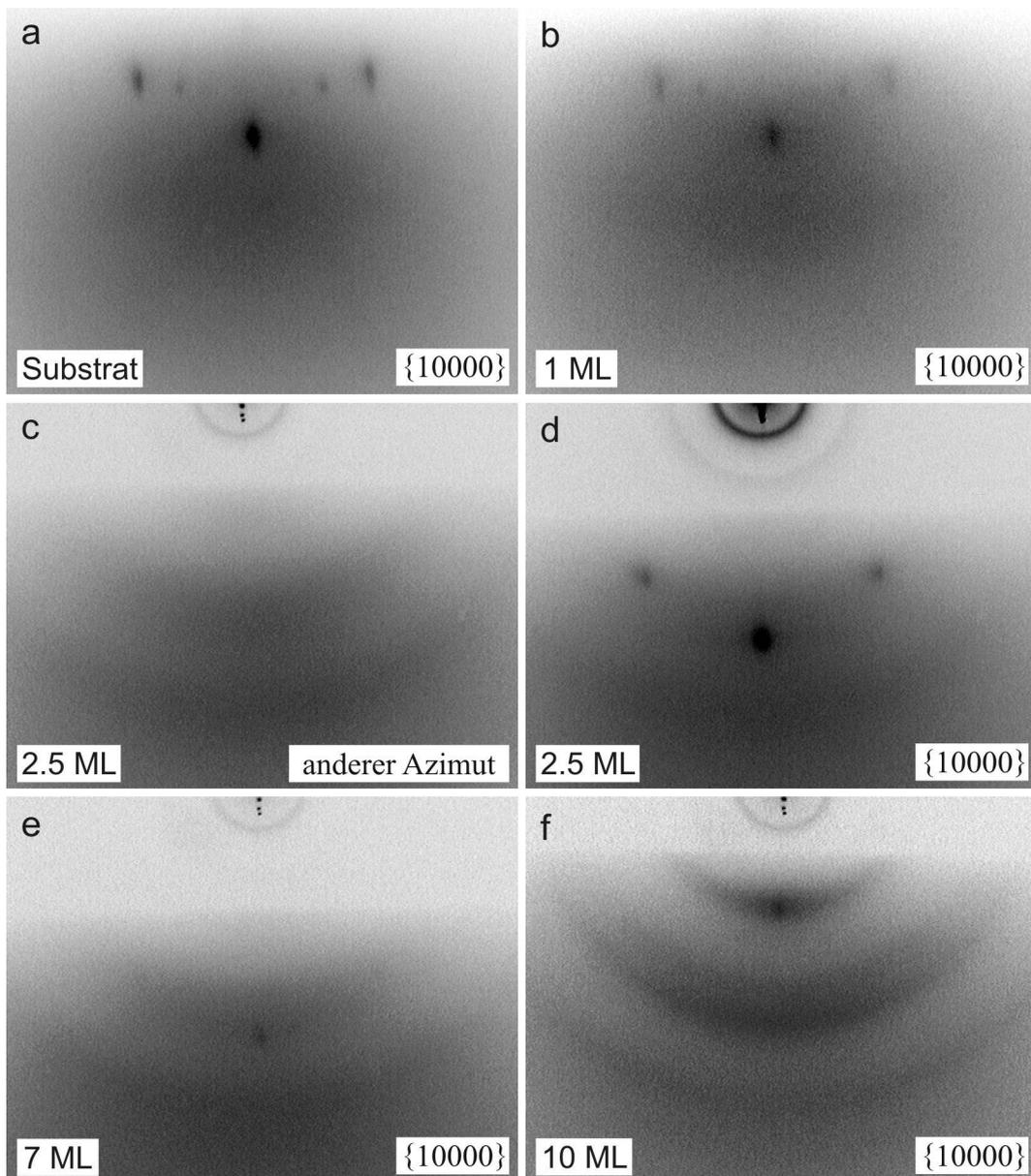


Abbildung 4.12: RHEED-Bilder aufgenommen während der Co-Deposition auf der $\{10000\}$ -Oberfläche von $d\text{-AlNiCo}$ bei verschiedenen Bedeckungen. Die Richtung des Elektronenstrahls entspricht mit Ausnahme von c) der $[10000]$ -Richtung, in Bild c) wurde der Azimut aus der symmetrischen Richtung herausgedreht. Bild f) zeigt einen größeren Bereich als die Bilder a) bis e).

4.1.2 Die zweizählige Fläche: d-Al-Ni-Co (10000)

Die zweizähligen Oberflächen dekagonaler Al-Ni-Co Quasikristalle lassen interessante Einblicke erhoffen. An diesen Oberflächen sind eine quasiperiodische und eine periodische Richtung experimentell zugänglich. Beide Ordnungsprinzipien liegen somit in einer Oberfläche gleichzeitig vor. Jedoch fanden die zweizähligen Oberflächen bisher kaum Beachtung in der Quasikristall-Oberflächenforschung. Die Literatur beschränkt sich auf wenige Untersuchungen: Sharma *et al.* berichten über

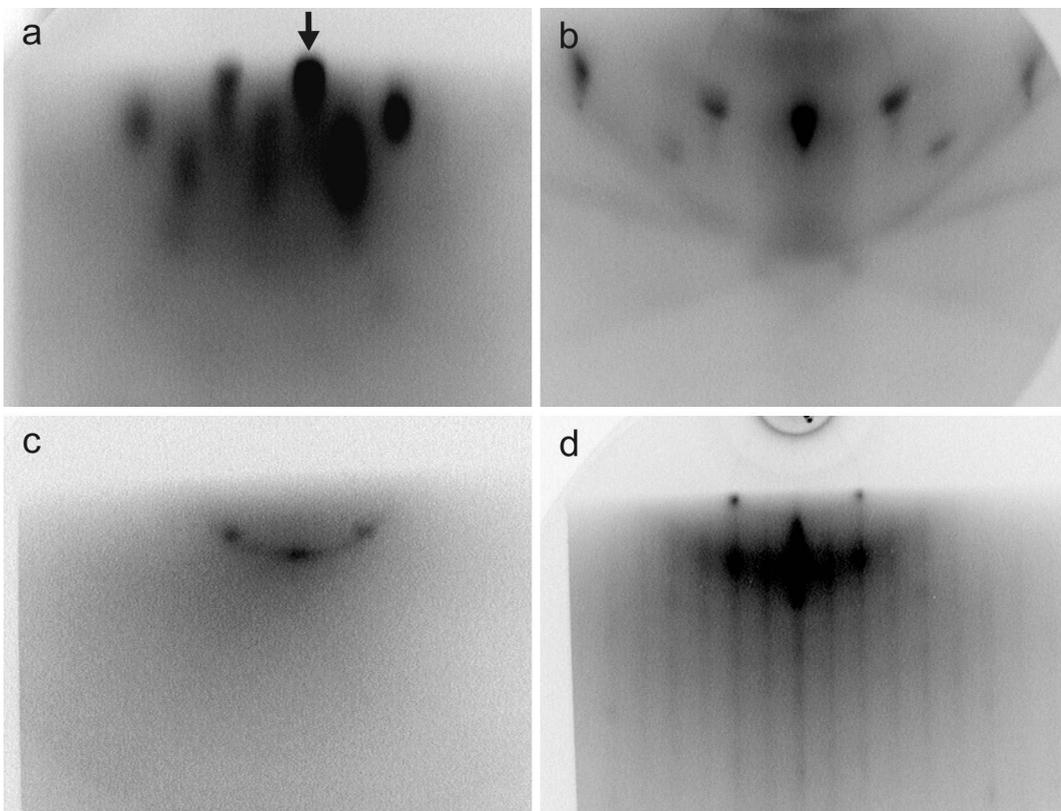


Abbildung 4.13: RHEED-Bilder der (10000)-Oberfläche von d-Al-Ni-Co direkt nach dem Sputtern (a, b) und nach dem Phasenübergang (c, d). Die Richtung des Elektronenstrahls ist die der zehnzähligen Achse des Kristalls in a) und c) ($\Phi = 0^\circ$), die der zweizähligen Achse in b) ($\Phi = 270^\circ$) und d) ($\Phi = 90^\circ$). Der Pfeil in Bild a) zeigt die Position des Spiegelreflexes an. Die Bilder c) und d) wurden bei veränderter Kameraposition (geringerer Abstand zum Schirm) aufgenommen und sind daher etwa um einen Faktor 1.3 vergrößert.

He-Streuexperimente an der $(001\bar{1}0)$ -Oberfläche (ist äquivalent zu $(100\bar{1}0)$), die die Ausbildung von (10000) -Facetten während der Präparation ergaben [126]. Kishida *et al.* präsentieren STM-Aufnahmen mit Auflösung auf atomarer Skala, die Periodizitäten und eine klare Vorzugsrichtung entlang der zehnzähligen Achse zeigen [23]. Daneben sind die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Spaltexperimente (Kap. 5) zur Veröffentlichung angenommen [90].

Im Folgenden werden erste RHEED-Untersuchungen an der zweizähligen (10000) -Oberfläche dokumentiert. Die hier untersuchte senkrecht zur $[10000]$ -Richtung orientierte Probe [153] wurde aus einer Ausgangsschmelze der Zusammensetzung $\text{Al}_{77}\text{Ni}_{17}\text{Co}_6$ im Czochralski-Verfahren gezüchtet [91] und weist laut Züchter eine Volumenzusammensetzung von $\text{Al}_{70,0}\text{Ni}_{20,5}\text{Co}_{9,5}$ auf. Die Präparation an Luft und die Vorpräparation im UHV erfolgten wie in Kap. 3.1.1 beschrieben.

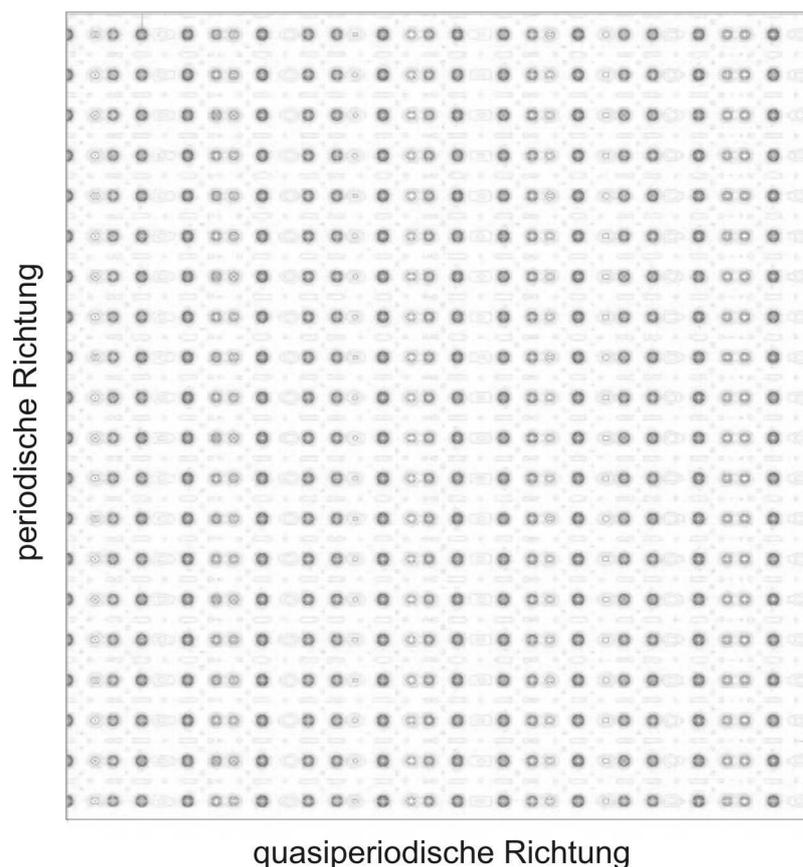


Abbildung 4.14: Projektion der Struktur von d-Al-Ni-Co entlang der $[10000]$ -Achse [41]. Die Periodizität in vertikaler und die Quasiperiodizität in horizontaler Richtung sind leicht zu erkennen.

Abbildung 4.13a und b zeigen RHEED-Bilder der Oberfläche direkt nach dem Sputtern bei Raumtemperatur mit Ar^+ -Ionen ($E_{\text{kin}} = 2.5 \text{ keV}$; $I_{\text{emission}} = 25 \text{ mA}$; $\alpha \approx 60^\circ$). Es treten zwei verschiedene symmetrische Beugungsbilder auf, die sich im Azimut um einen Winkel von 90° unterscheiden. Dieser für das Verständnis der folgenden Ergebnisse und Interpretationen wichtige Zusammenhang zwischen den Richtungen in dieser Oberfläche und im Experiment ist in Abbildung 4.14 veranschaulicht. Sie zeigt die Projektion der Struktur entlang der $[10000]$ -Richtung. Die Periodizität in vertikaler Richtung und die Quasiperiodizität in horizontaler Richtung sind deutlich zu erkennen. Um die geometrischen Zusammenhänge der im Folgenden dokumentierten Ergebnisse möglichst anschaulich darzustellen, sind die azimutalen Winkel zum einen relativ zu den symmetrischen Azimuten angegeben, zum anderen

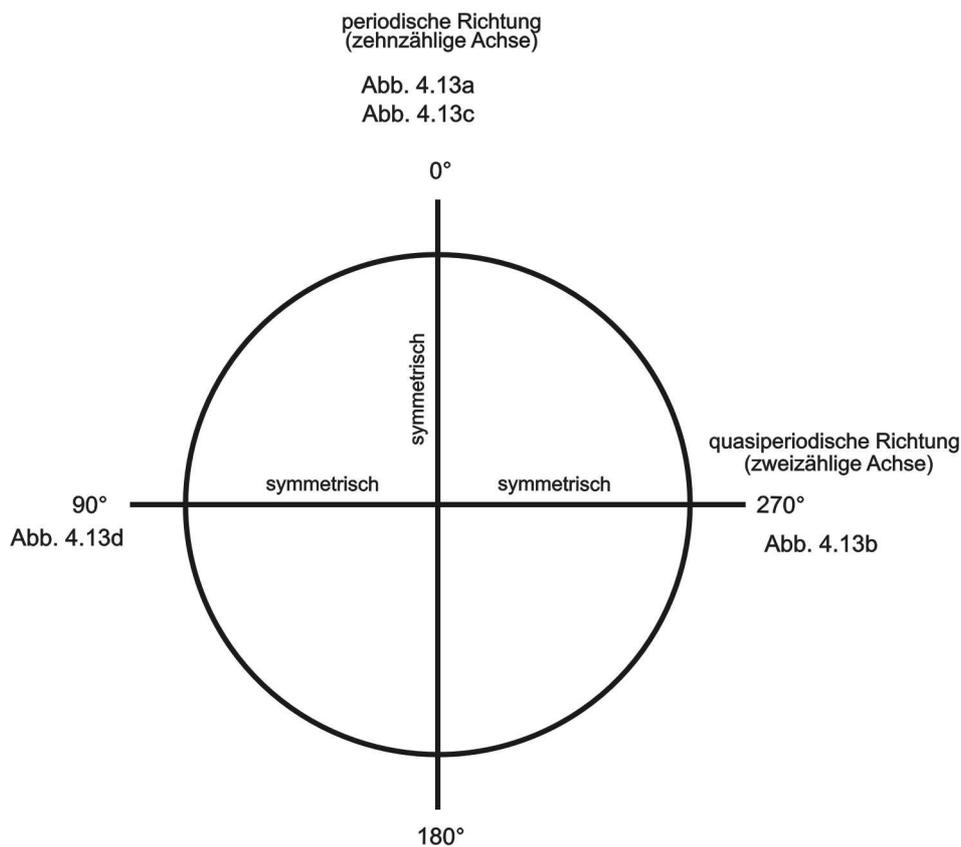


Abbildung 4.15: Schematische Darstellung der geometrischen Zusammenhänge zwischen den Beugungsbildern, den azimutalen Winkeln und den Richtungen der Struktur. Der periodischen Richtung der zehnzähligen Achse wird der absolute Azimut $\Phi = 0^\circ$ zugeordnet, entsprechend liegt die quasiperiodische Richtung der zweizähligen Achse bei den Azimuten $\Phi = 90^\circ$ bzw. $\Phi = 270^\circ$.

als Winkel Φ einer absoluten Skala angepasst, die die vollen 360° der azimuthalen Richtungen der Oberfläche umfasst. $\Phi=0$ wird der Richtung der zehnzähligen $[00001]$ -Achse zugeordnet, somit entsprechen die Azimute $\Phi=90^\circ$ und $\Phi=270^\circ$ der Richtung der zweizähligen $[100\bar{1}0]$ -Achse. Der Nutzen dieser Notation, die in Abbildung 4.15 veranschaulicht ist, wird im Folgenden deutlich werden. Abbildung 4.13a entspricht der Einstrahlrichtung des Elektronenstrahls entlang der zehnzähligen Achse ($\Phi=0^\circ$), also senkrecht zur quasiperiodischen Richtung, Abbildung 4.13b entspricht einer Einstrahlung entlang der zweizähligen Achse ($\Phi=270^\circ$).



Abbildung 4.16: RHEED-Bild der (10000)-Oberfläche von d-Al-Ni-Co während des Phasenübergangs. Das vertikale Kikuchi-Band nimmt durch das Auftreten zusätzlicher Streifen die Form eines Pfeils an. Die Richtung des Elektronenstrahls ist die der zweizähligen Achse, die Kameraposition entspricht derjenigen in Abb. 4.13a und b.

Aussagen über die Oberflächenstruktur sind anhand dieser Bilder nicht eindeutig möglich, zur Klärung sind weitere Experimente notwendig. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass auch hier durch das Sputtern eine kristalline Deckschicht erzeugt wurde, die vermutlich in einer kubischen Struktur vorliegt, wie es auch im Falle der zehnzähligen Fläche des d-Al-Ni-Co der Fall ist (Kapitel 4.1.1) und für zweizählige Flächen von i-Al-Pd-Mn berichtet wird [58]. Die Anordnung der Reflexe in Abbildung 4.13a deutet stark auf eine derartige Struktur hin. Die in Abbildung 4.13b deutlich sichtbaren Kikuchi-Linien sprechen für eine sehr gute strukturelle Qualität der Oberflächenschicht. Die keilartige Form der Reflexe deutet eine Facettierung der Oberfläche an, also eine Verkipfung von Bereichen in der vertikalen Achse.

Das Tempern dieser Oberfläche induziert einen Phasenübergang, der bei etwa 500°C einsetzt. Zunächst scheint eine „Defacettierung“ abzulaufen, das vertikale Kikuchi-Band in Abbildung 4.13b (entspricht der Richtung der zweizähligen Achse, $\Phi = 270^\circ$) nimmt die Gestalt eines Pfeils an, die Reflexe erscheinen schärfer und rund, wie in Abbildung 4.16 bei 750°C schön zu sehen ist. Abbildung 4.13c und d zeigen die entsprechenden azimutalen Beugungsbilder nach dem Phasenübergang. Abbildung 4.13c entspricht analog zu Bild a) der zehnzähligen Achse ($\Phi = 0^\circ$), Abbildung 4.13d entsprechend Bild b) der zweizähligen Achse ($\Phi = 90^\circ$), wie an der periodischen Anordnung der Beugungstreifen gut zu erkennen ist. Die Interpretation dieser Beugungsbilder wird im Folgenden ausführlich erläutert. Eine wichtige Rolle spielt hierbei das Verhalten der Beugungsmuster bei azimuthaler Drehung des Kristalls.

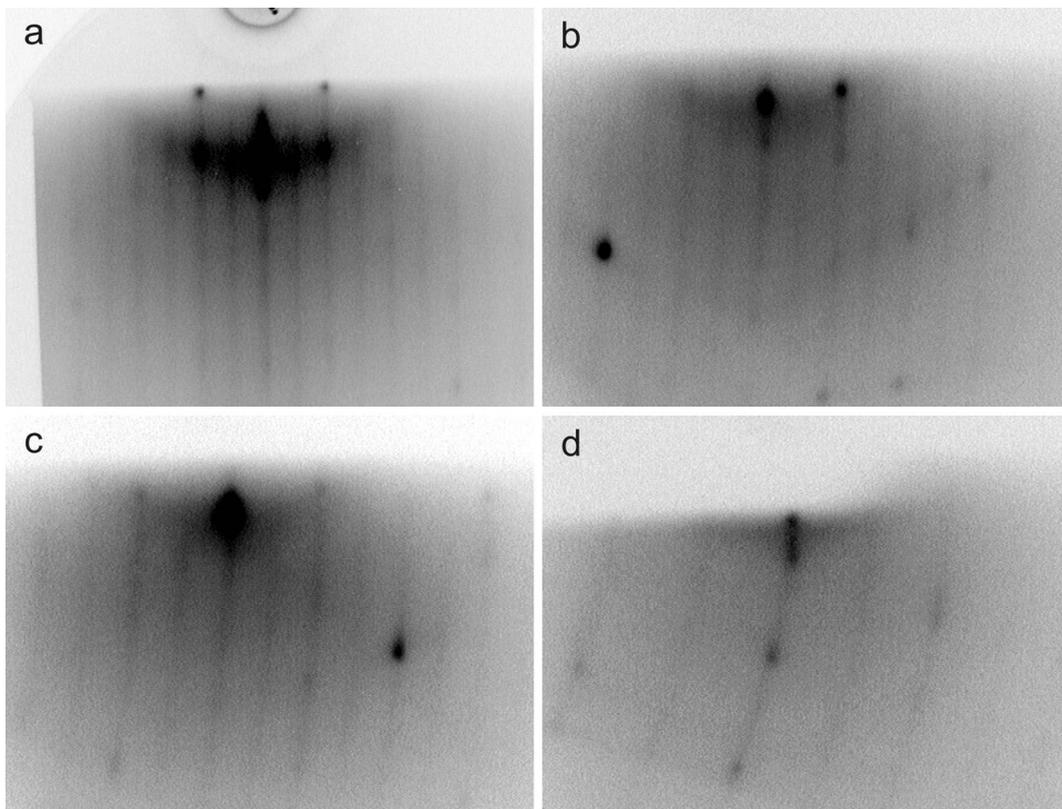


Abbildung 4.17: RHEED-Bilder der (10000)-Oberfläche von *d*-Al-Ni-Co nach dem Phasenübergang (Position I). Die Aufnahmen zeigen den symmetrischen Azimut unter $\Phi = 90^\circ$ in Richtung der zweizähligen Achse (a) sowie die um $14,5^\circ$ ($\Phi = 104,5^\circ$) (b), $26,5^\circ$ ($\Phi = 116,5^\circ$) (c) und $48,5^\circ$ ($\Phi = 138,5^\circ$) (d) relativ dazu gedrehten Richtungen.

Ausgehend von Abbildung 4.13d bewirkt eine Änderung der Einfallrichtung nicht wie erwartet das Verschwinden der Beugungstreifen, sondern eine kontinuierliche Krümmung derselben. Abbildung 4.17 zeigt dies anhand einer Folge von Bildern, die dem symmetrischen Azimut unter $\Phi = 90^\circ$ (a) sowie einer azimuthalen Drehung um $14,5^\circ$ ($\Phi = 104,5^\circ$) (b), $26,5^\circ$ ($\Phi = 116,5^\circ$) (c) und $48,5^\circ$ ($\Phi = 138,5^\circ$) (d) aus der symmetrischen Position entsprechen. Die Beugungstreifen sind während des Drehens kontinuierlich sichtbar, erfahren zum einen eine zunehmende Krümmung und verändern zum anderen ihre Abstände nichtproportional. Am besten ist das in Bild d) zu erkennen: von links nach rechts nimmt der Abstand zwischen den gekrümmten Beugungstreifen ab, es liegt keine Symmetrie zur Bildmitte vor.

Dieses Verhalten ist mit einem reziproken Raum erklärbar, der aus senkrecht stehenden, periodisch angeordneten Platten besteht. Dies ist in Abbildung 4.18 veranschaulicht. Der Schnitt mit der Ewald-Kugel erzeugt im Falle senkrechten Einstrahlens parallel zu den Platten periodisch angeordnete, senkrechte Beugungstreifen.

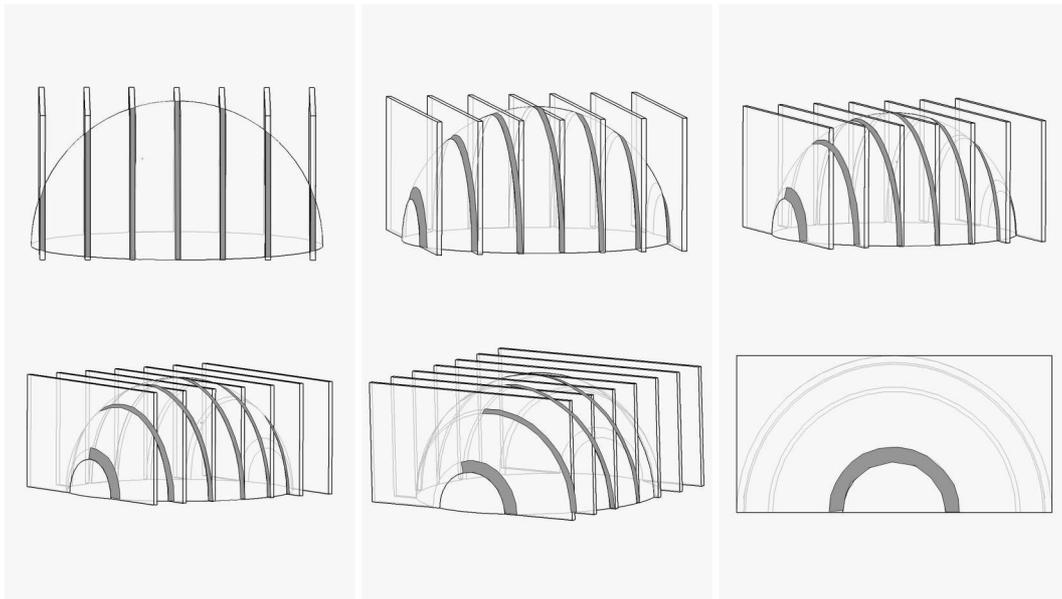


Abbildung 4.18: Veranschaulichung des Zustandekommens sich krümmender Beugungstreifen durch den Schnitt eines aus Platten bestehenden reziproken Raumes mit der Ewald-Kugel. Die Richtung der Krümmung hängt von der Drehrichtung der Platten ab, die Stärke der Krümmung vom azimuthalen Drehwinkel. Eine Drehung um 90° resultiert im beobachteten Halbkreis als symmetrisches Beugungsbild.

Eine Veränderung des Azimuts kann man sich als eine Drehung der Platten vorstellen. Dies führt zu gekrümmten Schnittlinien und einer Veränderung der Abstände in der beobachteten Weise. Abbildung 4.19 zeigt das Verhalten im Falle des zweiten

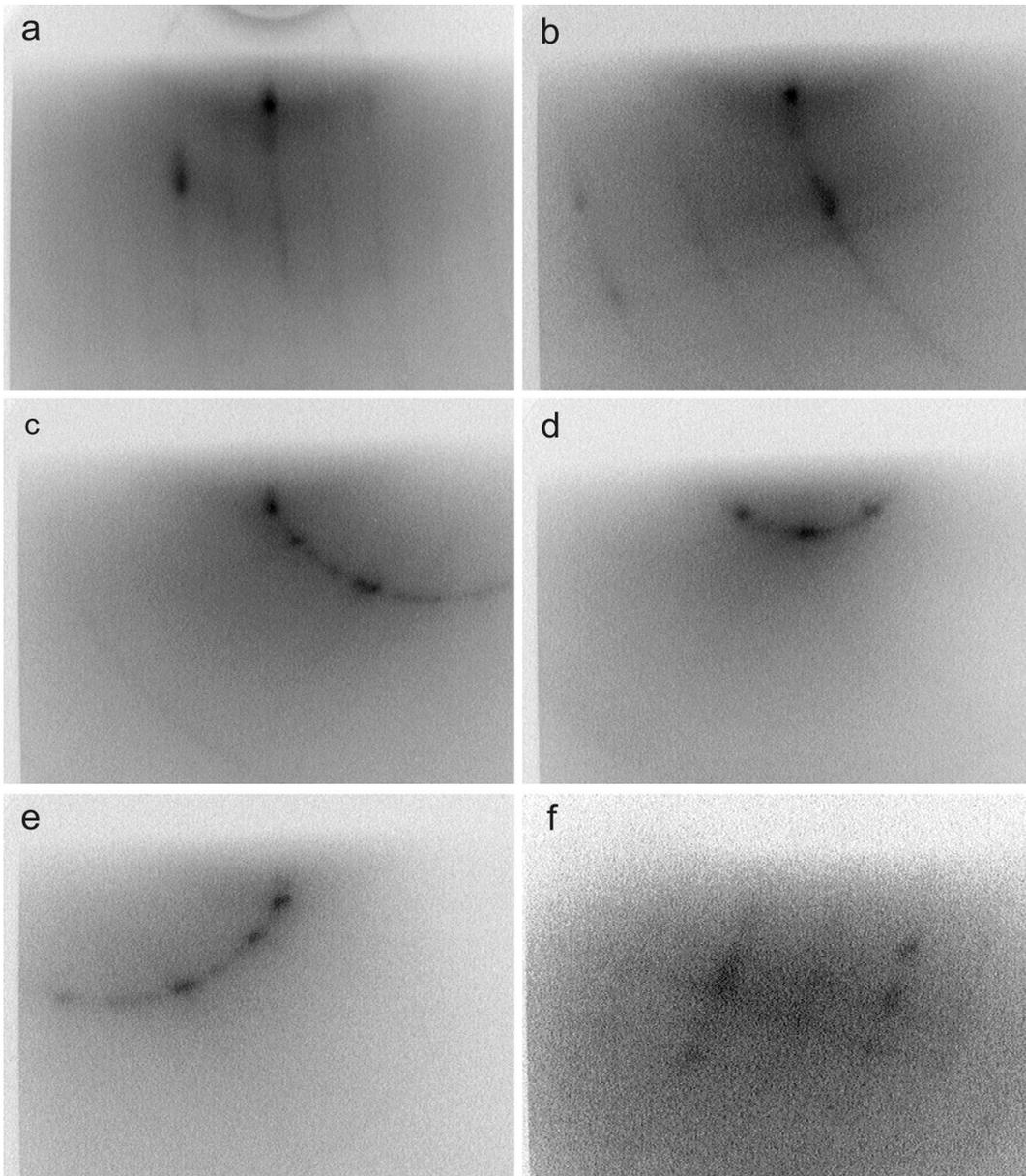


Abbildung 4.19: RHEED-Bilder der (10000)-Oberfläche von *d*-Al-Ni-Co nach dem Phasenübergang (Position I). Die Aufnahmen zeigen das Verhalten der Beugungslinien um den symmetrischen Azimut in Richtung der zehnzähligen Achse ($\Phi = 0^\circ$) (d) sowie die Azimute um 38° ($\Phi = 38^\circ$) (a), 11° ($\Phi = 11^\circ$) (b), 4° ($\Phi = 4^\circ$) (c), $-5,5^\circ$ ($\Phi = 354,5^\circ$) (e) und -21° ($\Phi = 339^\circ$) (f) gedreht bezüglich der symmetrischen Richtung.

symmetrischen Azimuts in der zu Abbildung 4.17a senkrechten Richtung der zehnzähligen Achse ($\Phi = 0^\circ$). Die Veränderung des Linienabstandes und insbesondere die Abhängigkeit der Krümmungsrichtung für die Abweichung vom symmetrischen Azimut in die verschiedenen Drehrichtungen kann eindrucksvoll verfolgt werden. Anhand von Abbildung 4.18 lässt sich anschaulich verstehen, wie es zur Ausbildung des Halbkreises in diesem symmetrischen Azimut kommt. Diese Richtung entspricht der Blickrichtung senkrecht auf die Platten (Abb. 4.19d). Der Linienabstand (Plattenabstand) scheint unendlich geworden zu sein (die höheren Beugungsordnungen sind nicht sichtbar!), eine Platte scheint ein Stück von der Ewald-Kugel abzuschneiden, was in einem Halbkreis als Schnittlinie resultiert.

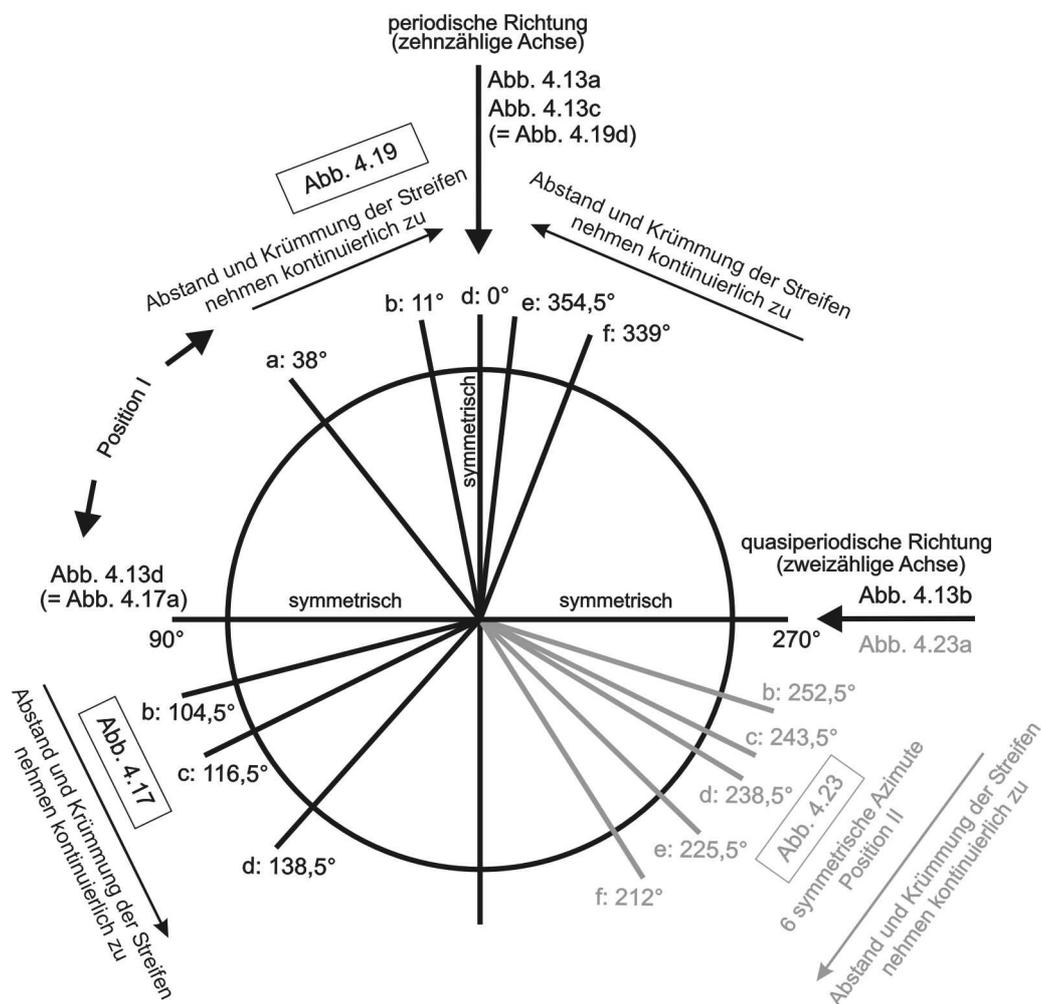


Abbildung 4.20: Schematische Darstellung der geometrischen Anordnung der RHEED-Experimente. Die Winkelangaben bezeichnen die absoluten Azimute Φ . Die Bedeutung des in grau dargestellten Bereichs wird im Abschnitt „inclined netplanes“ erklärt. Tabelle 4.2 zeigt die Winkelentsprechungen zwischen den absoluten Azimutangaben Φ und den Angaben relativ zu den jeweiligen symmetrischen Azimuten.

	Abb. 4.17		Abb. 4.19		Abb. 4.23	
	Φ	rel. Azimut	Φ	rel. Azimut	Φ	rel. Azimut
a	90°	0°	38°	38°	270°	0°
b	104,5°	14,5°	11°	11°	252,5°	17,5°
c	116,5°	26,5°	4°	4°	243,5°	26,5°
d	138,5°	48,5°	0°	0°	238,5°	31,5°
e	-	-	354,5°	-5,5°	225,5°	44,5°
f	-	-	339°	-21°	212°	58°

Tabelle 4.2: Zusammenhang zwischen den absoluten Azimuten Φ und den relativen Abweichungen vom jeweiligen symmetrischen Azimut.

In Abbildung 4.20 sind der Übersichtlichkeit halber die jeweiligen Richtungen mit den zugehörigen absoluten azimutalen Winkeln schematisch veranschaulicht. Die Winkelentsprechungen zwischen den absoluten Azimutangaben Φ und den Angaben relativ zu den jeweiligen symmetrischen Azimuten sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Abbildung 4.21 zeigt das Verhalten des Linienabstandes in Abhängigkeit vom azimutalen Winkel. Der in dunkelgrau gehaltene Teil der Abbildungen wird im folgenden Abschnitt *inclined netplanes* erläutert werden. Das systematische Verhalten der Abstände und der Krümmung der Beugungsstreifen ist leicht zu erkennen, was die Interpretation der Phänomene auf der Basis eines aus Platten bestehenden reziproken Raumes eindrucksvoll bestätigt. Ausgehend von der Richtung der zehnzähligen Achse, in der man den Linienabstand als unendlich betrachten kann, nehmen der Abstand und die Krümmung der Beugungsstreifen mit der Änderung des Azimuts ab (Abb. 4.19). In der Richtung der zweizähligen Achse (periodisches Beugungsbild) erreichen beide Parameter ein Minimum, und nehmen bei der erneuten Zubewegung auf die zehnzählige Achse wieder zu (Abb. 4.17). Hierbei erfolgt die Krümmung der Beugungsstreifen in spiegelverkehrter Weise verglichen mit der Zubewegung auf die zweizählige Achse (vgl. Abb. 4.18).

Neben diesem geometrischen Verständnis der Beugungsbilder blieb bislang die Frage der zugrunde liegenden Struktur gänzlich unbeachtet: Wie kommt ein reziproker Raum zustande, der aus Platten besteht? Hierfür ist die Quasiperiodizität verantwortlich: Die Struktur besteht aus quasiperiodischen Ebenen, die periodisch angeordnet sind und im Falle der zweizähligen Flächen senkrecht zur Oberfläche orientiert sind (vgl. Abb. 4.1). Während in der periodischen Richtung eine klare Beugungsbedingung besteht, ist das in der quasiperiodischen Richtung der Oberfläche nicht der Fall, die

Translationsperiode kann als unendlich betrachtet werden. Dies führt zu einer „Ausschmierung“ des reziproken Raumes in dieser Richtung. Die sonst für eine Oberfläche üblichen Stäbe des reziproken Raumes sind zu Ebenen entartet. Wichtig ist hierbei, dass in senkrechter Richtung zur Oberfläche (im Gegensatz zur zehnzähligen Fläche) *Quasiperiodizität* und nicht *Periodizität* vorliegt. So führen geringe, stets vorhandene Rauigkeiten dazu, dass die Beugung von verschiedenen Terrassen nicht korreliert erscheint. Die Stangen des reziproken Raumes sind nicht scharf definiert und entarten zu einer Ebene. Dies darf jedoch nicht als eine Art Unordnung missverstanden werden. Die quasiperiodischen Richtungen sind ebenso

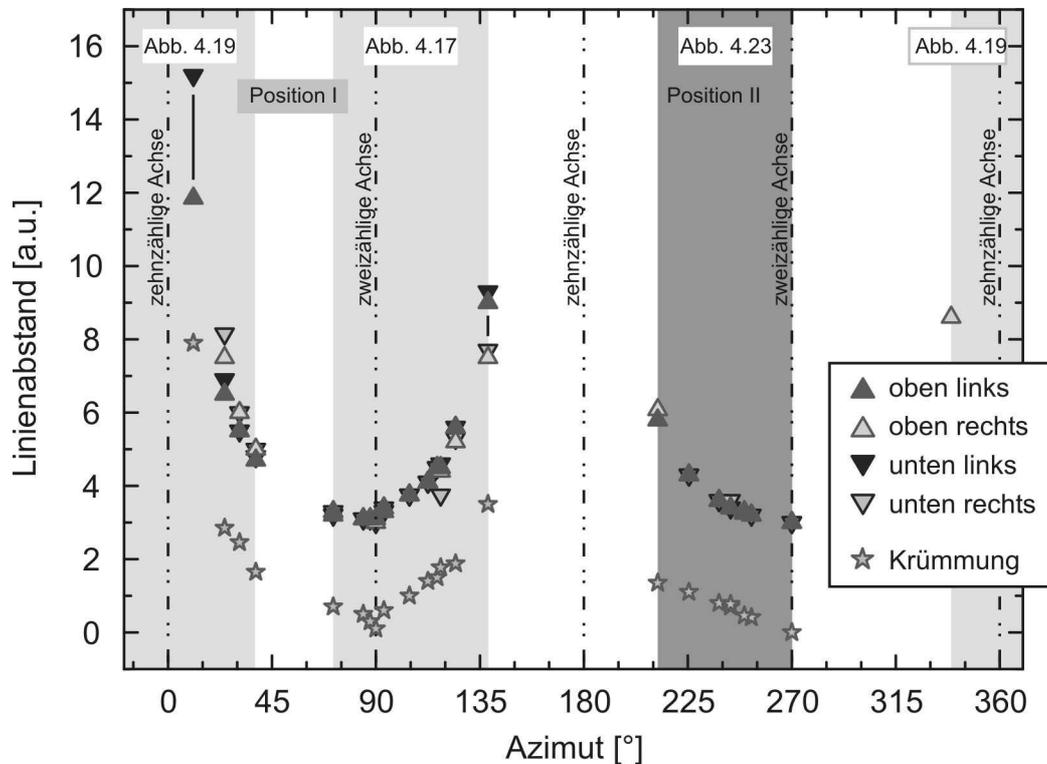


Abbildung 4.21: Verhalten der Linienabstände bei azimuthaler Drehung. Angegeben sind die Abstände der jeweils zweiten Linie von der Mitte des Beugungsbildes aus gesehen (also derjenigen, die im symmetrischen Azimut die Reflexe enthält) von der mittleren Linie. Die Angaben „oben/unten links/rechts“ bezeichnen die jeweilige Position im Bild. Die „Krümmung“ bezeichnet die laterale Verschiebung der Position der mittleren Linie oben und unten im Bild. Die Bedeutung des in dunkelgrau dargestellten Bereichs (Position II) wird im Abschnitt „inclined netplanes“ erklärt. (Nicht alle im Diagramm enthaltenen Daten sind als Bilder in den Abbildungen enthalten.)

wohlgeordnet wie die periodische, nur ist diese Ordnung aufgrund der im Verhältnis kleinen Kohärenzlänge der Beugungsmethode nicht zu erkennen. Während die Struktur in der periodischen Richtung (zehnzählige Achse) eine Periodizität von 4 Å aufweist und somit viele Perioden innerhalb der Kohärenzlänge von etwa 100 Å zur Beugung beitragen, ist dies in der quasiperiodischen Richtung (zweizählige Achse) nicht der Fall, hier ist die Ordnung der Struktur (obwohl vorhanden) bei einer Kohärenzlänge dieser Größenordnung kaum erkennbar (vgl. Abb. 4.14). Abbildung 4.22 soll dies anhand eines Vergleichs mit einem Approximanten (vgl. Kap. 2.3.1) veranschaulichen: Während die Periodizität einer Struktur mit im Verhältnis zur Kohärenzlänge kleiner Einheitszelle „LS“ im Kohärenzbereich leicht erkennbar ist, ist die Periodizität des Approximanten (repräsentiert durch das 5. Glied der Fibonacci-Kette) mit wesentlich größerer Einheitszelle („LSLLSLSL“) im Kohärenzbereich nicht ersichtlich. Es tragen weit weniger Einheitszellen zur kohärenten Beugung bei, was zu einer Reflexverbreiterung führt und aufgrund der

a) kleine Einheitszelle



b) grosse Einheitszelle

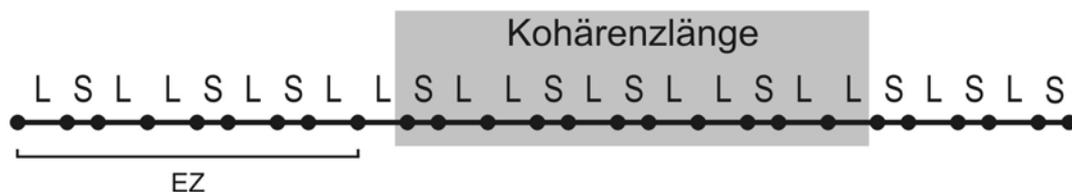


Abbildung 4.22: Eindimensionales Beispiel zur Veranschaulichung des Zusammenhangs zwischen der Periodizität der Struktur und der Kohärenzlänge der Beugungsmethode. Während bei kleiner Einheitszelle (EZ) (a) die Periodizität im dargestellten Fall leicht erkennbar ist, da die Kohärenzlänge viele EZ umfasst, ist die Periodizität im Falle einer großen EZ (b) (repräsentiert durch das 5. Glied der Fibonacci-Kette) kaum erkennbar, da nur wenige EZ zur kohärenten Beugung beitragen.

großen Anzahl von Reflexen zum Überlapp und somit zur „Ausschmierung“ in dieser Richtung. Im Fall quasiperiodischer Strukturen gilt dies umso mehr, da hier der reziproke Raum praktisch dicht ist.

Eine andere mögliche Erklärung für das Zustandekommen eines aus Platten bestehenden reziproken Raumes könnte anhand des z. B. aus der Röntgenbeugung bekannten Phänomens der Diffusen Streuung aufgrund von Unordnung in den quasiperiodischen Ebenen gegeben werden [164].

Das Auftreten sich krümmender Beugungsstreifen und das angeführte Konzept eines aus Platten bestehenden reziproken Raumes mag zunächst ungewohnt erscheinen und Aufladungseffekte als mögliche Ursache für dieses Phänomen suggerieren. Man beachte jedoch, dass in Abbildung 4.17 und Abbildung 4.19 sowohl stets scharfe Schattenkanten zu sehen sind als auch scharfe Reflexe auftreten, die unter der azimuthalen Drehung sichtbar bleiben. Des Weiteren sind teilweise Kikuchi-Linien sichtbar (vgl. Abb. 4.19f). Es kann daher ausgeschlossen werden, dass die wohldefinierten Beugungsbilder und das Krümmungsverhalten der Beugungsstreifen ein durch Aufladungseffekte bedingtes Artefakt sind.

inclined netplanes

Im selben Experiment ergab sich an einer anderen Stelle [154] der Probe (im Folgenden: Position II) ein anderes Verhalten der Beugungsbilder bei Variation des Azimuts als im oben beschriebenen Fall (im Folgenden: Position I). Auch hier sind durchgängig Beugungsstreifen zu sehen, jedoch treten im azimutal zugänglichen Winkelbereich von etwa 60° dicht gefolgt mehrere Azimute in Erscheinung, in denen den Beugungsstreifen Reflexe in symmetrischer Anordnung koinzident überlagert sind. Abbildung 4.23 zeigt den symmetrischen Azimut bei Einstrahlung entlang der zweizähligen Achse ($\Phi = 270^\circ$) in Bild a) (entspricht Abb. 4.13d) sowie fünf weitere bei von dieser Richtung um $17,5^\circ$ ($\Phi = 252,5^\circ$) (b), $26,5^\circ$ ($\Phi = 243,5^\circ$) (c), $31,5^\circ$ ($\Phi = 238,5^\circ$) (d), $44,5^\circ$ ($\Phi = 225,5^\circ$) (e) und 58° ($\Phi = 212^\circ$) (f) abweichendem Azimutalwinkel. Die geometrische Anordnung dieser Richtungen ist in Abbildung 4.20 in grau dargestellt und deckt den absoluten Winkelbereich von 212° bis 270° ab (vgl. auch Tabelle 4.2). Der Abstand der Beugungslinien verhält sich ähnlich wie in Position I (siehe Abb. 4.21, dunkelgrauer Bereich).

Das Auftreten symmetrischer Beugungsbilder ist mit der oben dargestellten Vorstellung periodisch angeordneter Platten im reziproken Raum allein nicht erklärbar. Unter den Winkeln, die den symmetrischen Beugungsbildern entsprechen, muss der Strahl jeweils senkrecht auf eine weitere periodische Richtung treffen. Es müssen also weitere periodisch angeordnete Netzebenen existieren, die bezüglich derjenigen der zehnzähligen und der zweizähligen Richtung, die die sich krümmenden Beugungsstreifen verursachen, im Azimut geneigt sind. Die periodische Anordnung dieser Netzebenen zeigt sich bei Einstrahlrichtung parallel zu den Ebenen in symmetrisch angeordneten Reflexen im Beugungsbild. Wie in Kapitel 2.2.2 und Kapitel 4.1.1d beschrieben existieren in dekagonalen Quasikristallen tatsächlich so genannte *inclined netplanes* [45], die unter bestimmten Winkeln bezüglich der zehnzähligen Achse geneigt sind. Diese leicht welligen Netzebenen sind periodisch angeordnet und in der Ebene quasiperiodisch geordnet. Im Falle der hier diskutierten Ergebnisse sind jene *inclined netplanes* von Interesse, die senkrecht zur untersuchten (10000)-Oberfläche orientiert sind.

In der Tat können Netzebenenscharen unter annähernd den experimentell bestimmten Winkeln gefunden werden, sodass die symmetrisch angeordneten Reflexe in den Beugungsbildern in Abb. 4.23 ihren Ursprung in der Beugung an *inclined netplanes* haben. Abbildung 4.24 zeigt die Projektion der Struktur entlang der [10000]-Achse und die möglichen *inclined netplanes*, die den Daten zugeordnet werden können. Die

verschiedenen symmetrischen Beugungsbilder entsprechen somit der Beugung an verschiedenen Scharen von *inclined netplanes*.

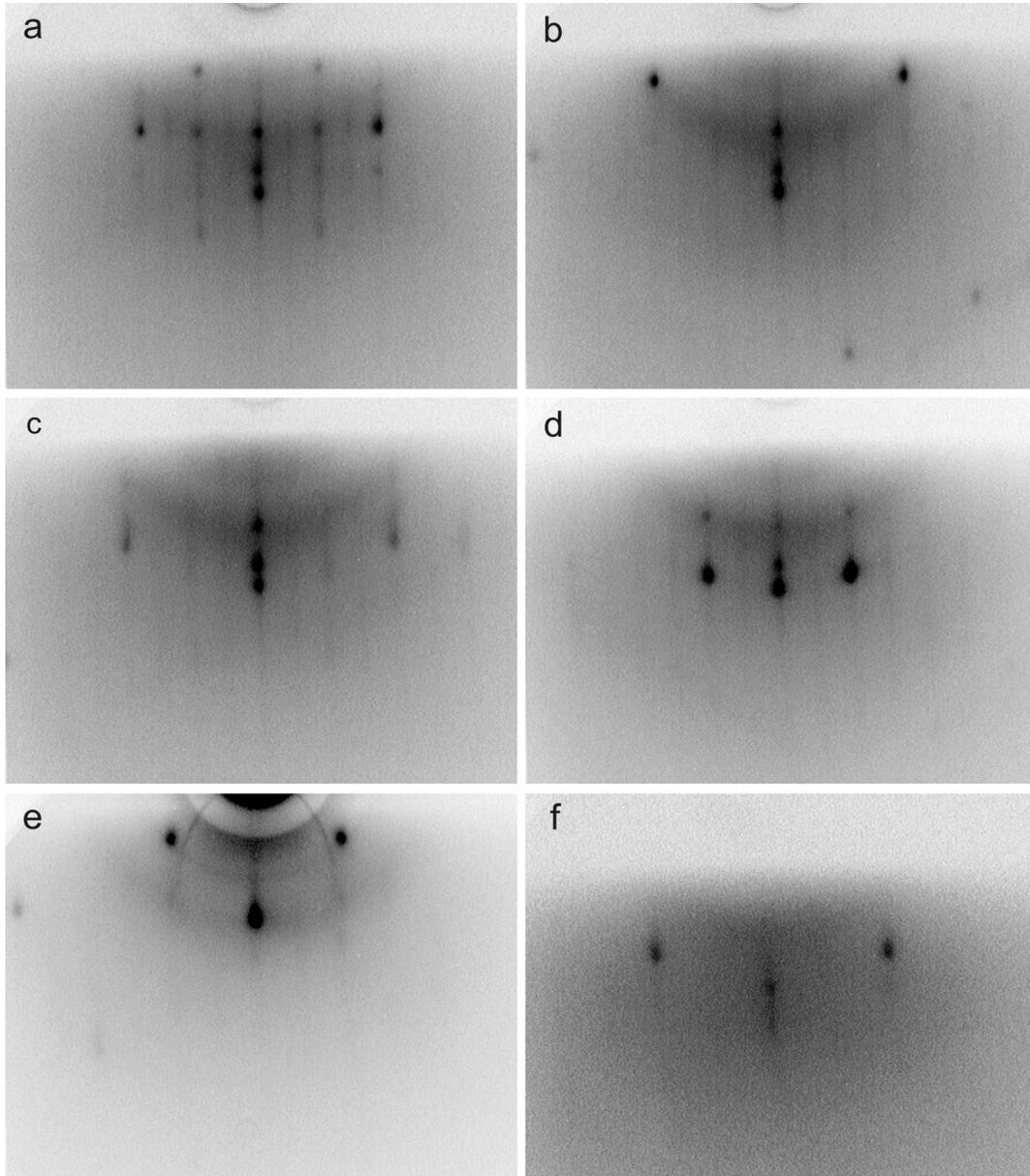


Abbildung 4.23: RHEED-Bilder der (10000)-Oberfläche von *d*-Al-Ni-Co nach dem Phasenübergang für verschiedene Azimute an einer anderen Stelle der Probenoberfläche (Position II). Die Aufnahmen zeigen sechs verschiedene Azimute mit symmetrisch angeordneten Reflexen, die den sich bei azimuthaler Drehung krümmenden Beugungsstreifen koinzident überlagert sind. Die Richtung der zweizähligen Achse ($\Phi = 270^\circ$) (a) sowie die relativ dazu im Azimut um $17,5^\circ$ ($\Phi = 252,5^\circ$) (b), $26,5^\circ$ ($\Phi = 243,5^\circ$) (c), $31,5^\circ$ ($\Phi = 238,5^\circ$) (d), $44,5^\circ$ ($\Phi = 225,5^\circ$) (e) und 58° ($\Phi = 212^\circ$) (f) gedrehten Positionen sind abgebildet.

Das Konzept der *inclined netplanes* wird manchem mit der Quasikristallphysik weniger vertrauten Leser sehr ungewöhnlich erscheinen und dazu verleiten, die Erklärung der beobachteten Phänomene in der Welt der herkömmlichen Kristallographie zu suchen. Nahe liegend ist hier der Gedanke, es könnten verschieden orientierte Domänen an der Oberfläche vorliegen. Die Tatsache, dass die überlagerten Reflexe stets exakt mit den Beugungstreifen zusammenfallen, das Krümmungs- und Abstandsverhalten der Beugungstreifen sowie deren Existenz an sich ist jedoch nicht vereinbar mit einer Domänenstruktur. Selbst bei Krümmung der Beugungstreifen treten symmetrisch angeordnete Reflexe auf, die exakt auf den Beugungstreifen liegen (vgl. z. B. Abb. 4.23d und f).

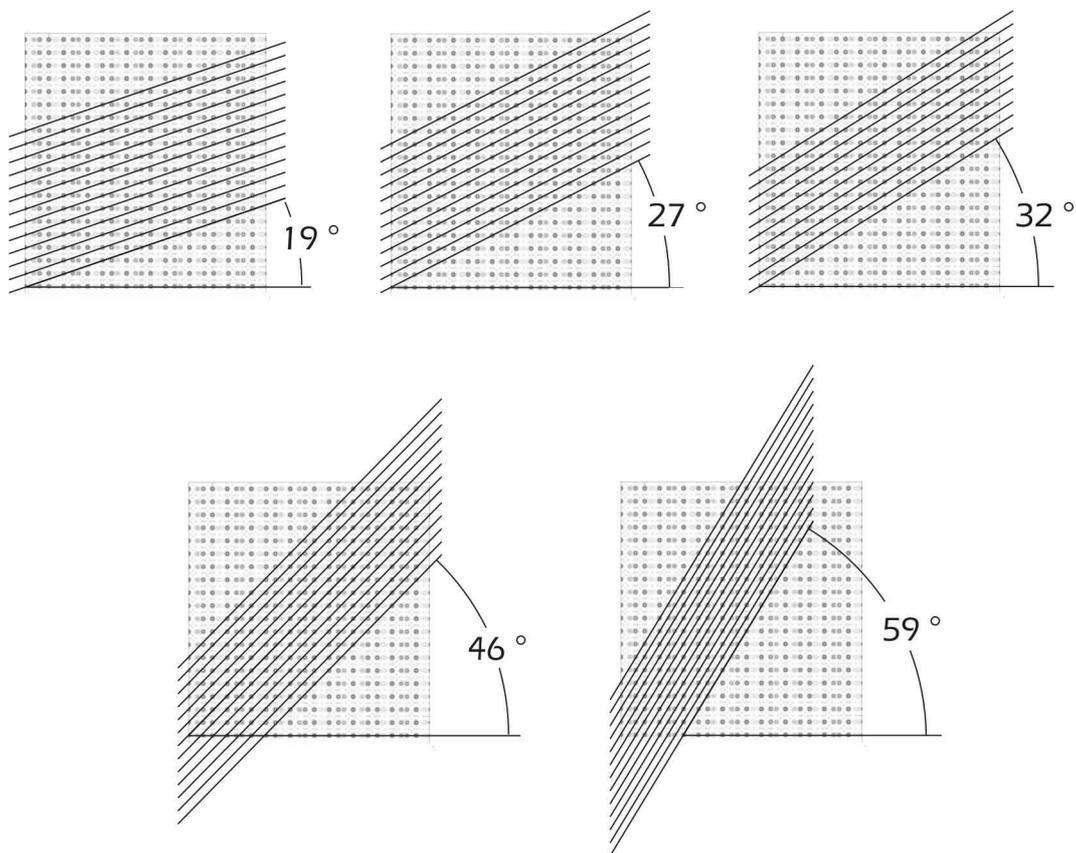


Abbildung 4.24: Projektion der Struktur von d-Al-Ni-Co entlang der [10000]-Achse [41]. Die eingezeichneten Winkel zeigen mögliche inclined netplanes, die den Daten zugeordnet werden können.

Beide in diesem Kapitel diskutierten Effekte lassen sich erklären. Sie sind in ihrer Natur unterschiedlich, treten aber dennoch an derselben Oberfläche in Erscheinung. Abbildung 4.25 zeigt das Beugungsbild bei Elektronenstrahlrichtung längs der zwei-zähligen Achse unter den Azimuten $\Phi = 90^\circ$ und $\Phi = 270^\circ$ im direkten Vergleich. Während in Abbildung 4.25a ($\Phi = 90^\circ$, entspricht Abb. 4.17a) fast die gesamte Beugungsintensität in der nullten und ersten Beugungsordnung liegt, sind in Abbildung 4.25b ($\Phi = 270^\circ$, entspricht Abb. 4.23a) mehr Reflexe sichtbar. Lateral tritt die zweite Beugungsordnung auf, höhere Ordnungen haben bedeutende Intensität.

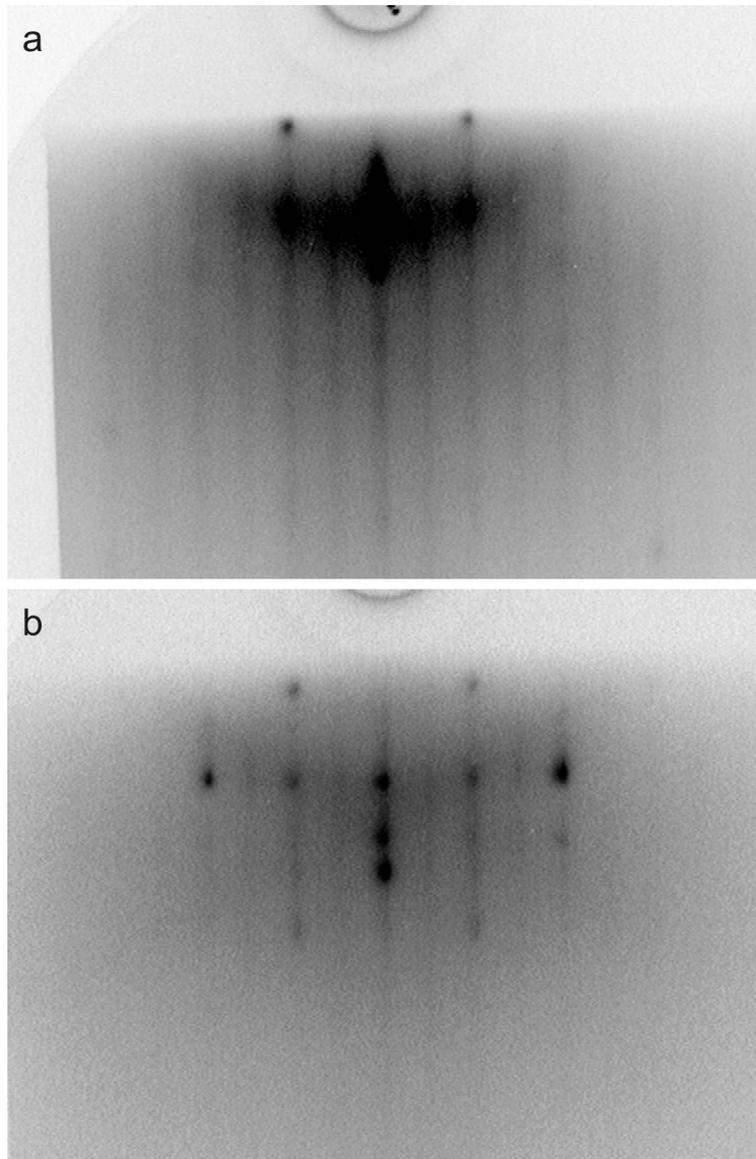


Abbildung 4.25: Beugungsbilder bei Elektronenstrahl in Richtung der zweizähligen Achse. Direkter Vergleich der symmetrischen Richtung in Position I ($\Phi = 90^\circ$) (a) und Position II ($\Phi = 270^\circ$) (b).

Die Reflexe liegen auf horizontalen Linien, weisen also dreidimensionalen Charakter auf. Ein Vergleich mit dem berechneten Beugungsbild der projizierten Struktur (Abb. 4.26) zeigt Übereinstimmung der Reflexpositionen. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass es sich bei Position I um eine wesentlich glattere Stelle der Oberfläche handelt als bei Position II. Erfahrungswerte lassen die Eindringtiefe im Falle von Position I auf wenige Ångström schätzen, während die Beugungsbilder von Position II auf eine wesentlich größere Informationstiefe von etwa 10 bis 15 Å schließen lassen, was einem enormen Unterschied von etwa einem Faktor fünf in der Rauigkeit entspricht. Diese wesentlich höhere Austrittstiefe der Elektronen bringt einen stärkeren Einfluss der Richtung senkrecht zur Oberfläche mit sich, wodurch die *inclined netplanes* in der Beugung zum Tragen kommen und sich in den Beugungsbildern auswirken.

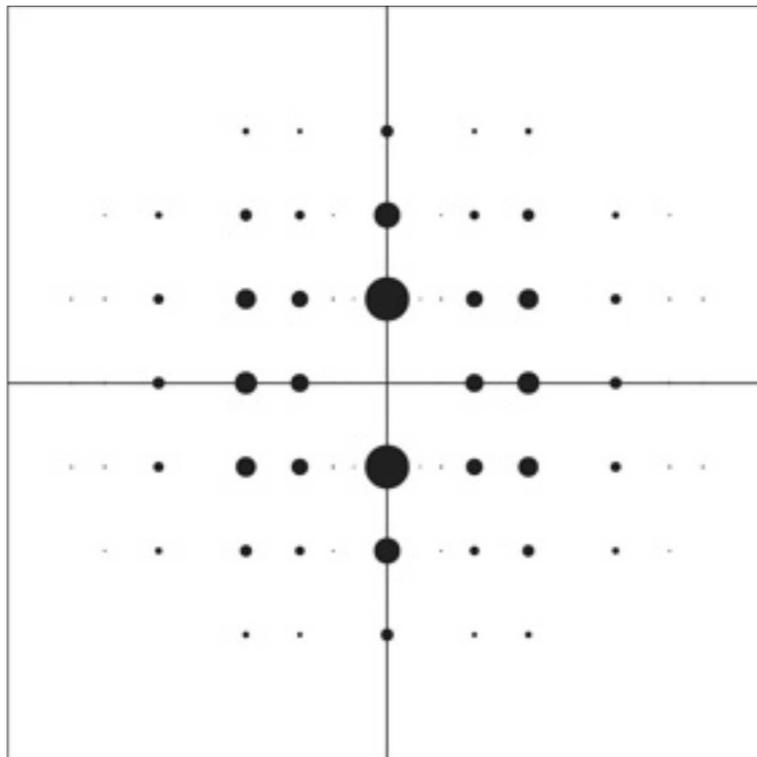


Abbildung 4.26: Berechnetes Beugungsbild entsprechend der Strukturprojektion entlang der $[10000]$ -Achse [41]. Die Größe der Punkte spiegelt die experimentell beobachtete Röntgenintensität proportional wider.

Noch zu erklären bleiben die Beugungstreifen, die zwischen denjenigen mit den Hauptreflexen liegen. Diese Halbierung des Abstandes im Beugungsbild entspricht in der Realstruktur einer Ordnung mit der doppelten Periode, die im gegebenen Fall des

d-Al-Ni-Co Quasikristalls als chemische Überstruktur mit einer Periode von 8 Å vorliegt (vgl. Kap. 2). Die Atompositionen sind hier etwa teilweise mit Übergangsmetallen (Co, Ni) anstelle von Al-Atomen besetzt [27].

STM-Untersuchungen dieser Oberfläche zeigen eine recht glatte Topographie mit terrassenartiger Struktur. Abbildung 4.27a zeigt einen Bereich von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, der eine Korrugation von 11.8 nm aufweist. Der in Abbildung 4.27b dargestellte Bereich von $100 \times 65 \text{ nm}^2$ Größe zeigt Terrassen von bis zu 20 nm Breite und über 50 nm Länge. Die Rauigkeit beträgt 8.3 nm und liegt in dem kleineren markierten Bereich bei 8.1 Å.

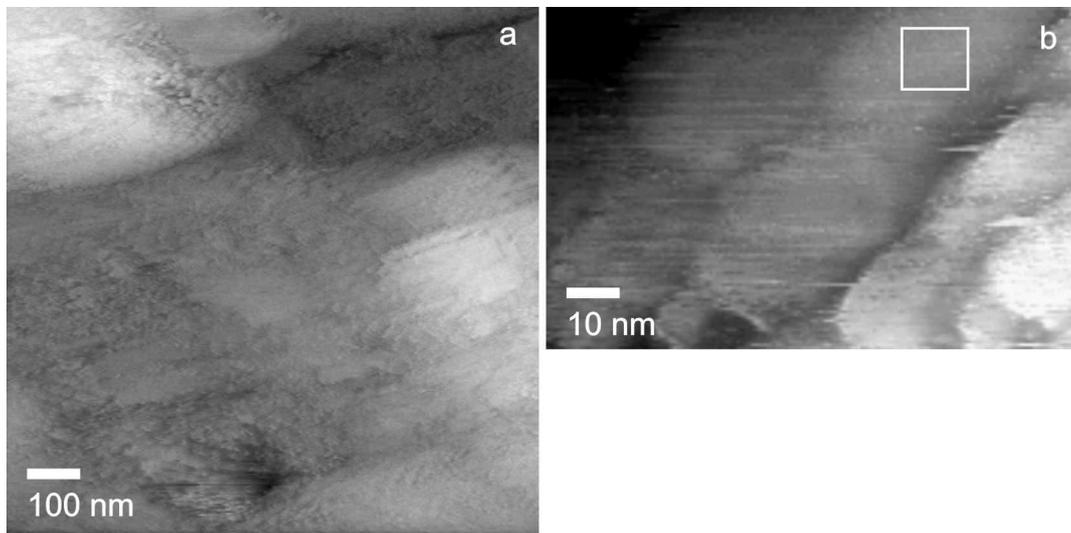


Abbildung 4.27: STM-Aufnahmen der zweizähligen Oberfläche.

4.2 ξ' -Al-Pd-Mn Approximant

Neben den Oberflächen dekadonaler Al-Ni-Co Quasikristalle wurde die durch Sputtern und Heizen präparierte (010)-Oberfläche des ξ' -Al-Pd-Mn Approximanten untersucht. Diese orthorhombische, kristalline Struktur besitzt eine große Einheitszelle mit 316 Atomen. Die Gitterparameter betragen $a = 23.541 \text{ \AA}$, $b = 16.566 \text{ \AA}$ und $c = 12.339 \text{ \AA}$ [51] (vgl. Kap. 2.3.1). Die Struktur ist aus partiellen Pseudo-Mackay Ikosaedern aufgebaut, die Atomebenen senkrecht zur b-Achse weisen strukturelle Einheiten auf, die eine pseudo-zehnzählige Symmetrie im Beugungsexperiment verursachen. Gegenstand der Untersuchungen war ein Kristall der Zusammensetzung ξ' -Al₇₄Pd₂₂Mn₄, der nach der Bridgman-Methode gezüchtet wurde [155].

4.2.1 RHEED und STM

Die Präparation der Oberfläche des ξ' -Al-Pd-Mn Approximanten erfolgte durch Sputtern bei Raumtemperatur mit Ar⁺-Ionen einer Energie von 1.5 keV bei einem Emissionsstrom von 20 mA für insgesamt etwa 3 Stunden. Auch hier wurde die Sputterposition aufgrund der Probengröße von ca. $5 \times 10 \text{ mm}^2$ variiert, um sicherzustellen, dass die gesamte Oberfläche vom Ionenstrom getroffen wurde.

Das Sputtern bei Raumtemperatur resultiert in wohldefinierten RHEED-Bildern mit länglichen, streifenartigen Reflexen, die auf eine glatte Oberfläche hindeuten (Abbildung 4.28a und b). Auch hier treten zwei unterschiedliche symmetrische azimutale Beugungsbilder auf, die alle 18° im Wechsel erscheinen und eine zehnzählige Symmetrie suggerieren. Dies deutet darauf hin, dass auch im Falle dieses orthorhombischen Materials, das eigentlich nur zwei symmetrische azimutale Richtungen unter einem azimutalen Winkel von 90° erwarten lässt, durch den Sputterprozess die Ausbildung einer in mehreren Domänen angeordneten Deckschicht induziert wird. Offensichtlich führt die pseudo-zehnzählige Symmetrie des Materials hierbei zu einer Anordnung von Domänen, die in einer zehnzähligen Symmetrie des reziproken Raumes resultiert. Die Anordnung der Reflexe ist mit jener einer fcc (111)-Struktur in Übereinstimmung, das Verhältnis der Reflexabstände in a) und b) entspricht einem Wert von 1.71, was in guter Übereinstimmung mit dem für kubische Strukturen typischen Wert $\sqrt{3} = 1.73\dots$ ist.

Auch hier zeigt die Struktur der Oberfläche eine starke Temperaturabhängigkeit. Das Tempern der Oberfläche führt zu einem strukturellen Phasenübergang, der bei etwa 600 °C einsetzt. Abbildung 4.28c und d zeigen RHEED-Aufnahmen der Oberfläche nach Tempern bis zu einer Temperatur von 650 °C. Nun treten - wie für die orthorhombische Struktur des Kristalls erwartet - zwei symmetrische, periodische Beugungsbilder auf, die sich in der azimutalen Richtung um 90° unterscheiden. Das Verhältnis der Reflexabstände im linken Bild zu jenen im rechten Bild beträgt etwa 1.03, was in guter Näherung dem Verhältnis der reziproken Gittervektoren in dieser Ebene entspricht:

$$\frac{2 a^*}{c^*} = \frac{2 \cdot 2 \pi / a}{2 \pi / c} = \frac{2 \cdot 2 \pi / 23.541 \text{ \AA}}{2 \pi / 12.339 \text{ \AA}} = \frac{2 \cdot 0.2669 \text{ \AA}^{-1}}{0.5092 \text{ \AA}^{-1}} = 1.048$$

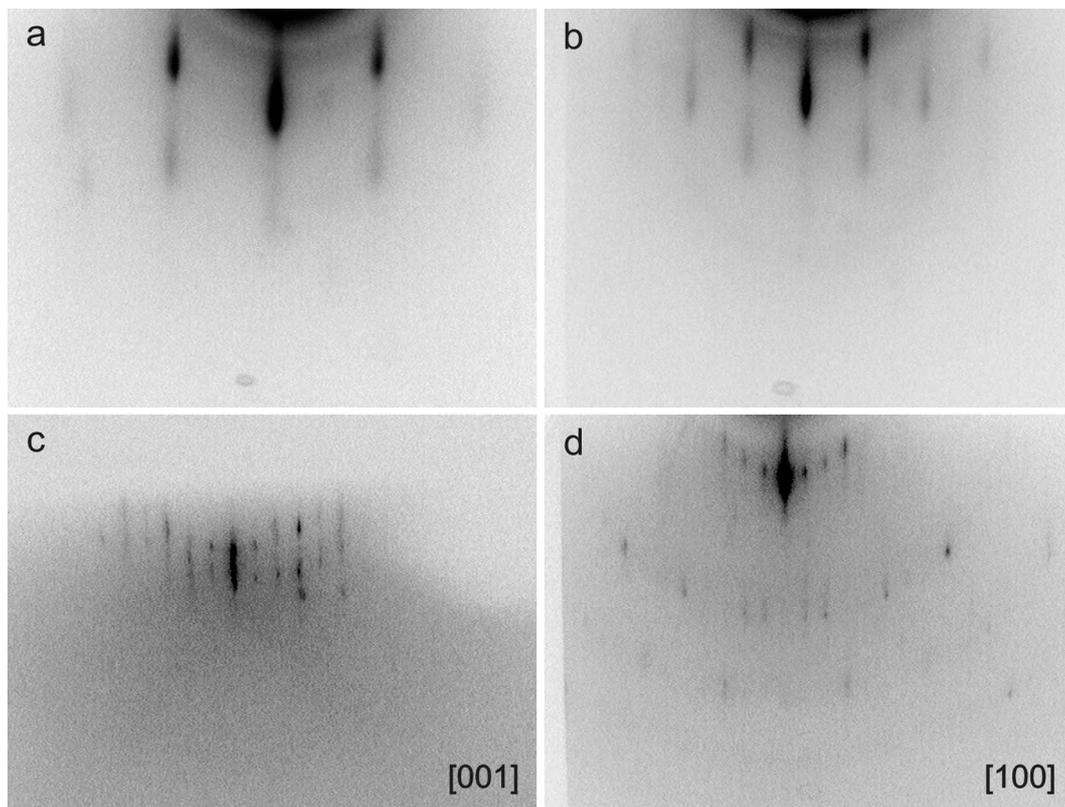


Abbildung 4.28: RHEED-Aufnahmen der (010)-Oberfläche des ξ' -Al-Pd-Mn Approximanten. a) und b) zeigen die beiden symmetrischen azimutalen Beugungsbilder direkt nach dem Sputterprozess, die bei azimutaler Drehung alle 18° im Wechsel auftreten. c) und d) zeigen die Beugungsbilder nach dem durch das Tempern induzierten Phasenübergang. Die Azimutalwinkel unterscheiden sich hier um 90°.

Anhand dessen lässt sich Bild c) der [001]-Richtung als Einstrahlrichtung zuordnen, Bild d) entsprechend der [100]-Richtung der orthorhombischen Struktur⁶.

Das Auftreten eines durch Sputtern induzierten Phasenüberganges an der pseudo-zehnzähligen Oberfläche des ξ' -Al-Pd-Mn Approximanten in eine fcc-Struktur wird hier erstmals dokumentiert. Aufgrund der engen kompositionellen und strukturellen Verwandtschaft des ξ' -Al-Pd-Mn Approximanten würde man ein ähnliches Verhalten erwarten, wie es der ikosaedrische Al-Pd-Mn Quasikristall zeigt. Jedoch ist für dieses Material die Ausbildung von (110)-Domänen mit CsCl-Struktur in mehreren Orientierungen an der fünfzähligen und auch der zweizähligen Oberfläche als Folge des Sputterprozesses bekannt (vgl. Kap. 2.4), das Auftreten einer fcc-Struktur wurde bisher nicht dokumentiert. Fournèe *et al.* vermuten vielmehr auch an der pseudo-zehnzähligen Oberfläche des ξ' -Al-Pd-Mn eine (110)-Schicht mit CsCl-Struktur [84].

STM-Untersuchungen dieser Oberfläche zeigen sehr glatte Bereiche, die auf mehreren zehn Nanometern Rauigkeiten von nur einigen Ångström aufweisen (Abb. 4.29).

⁶ Ein direkter Vergleich der Reflexabstände ist nicht möglich, da in Abb. 4.28c und d die Kameraposition gegenüber Abb. 4.28a und b verändert wurde.

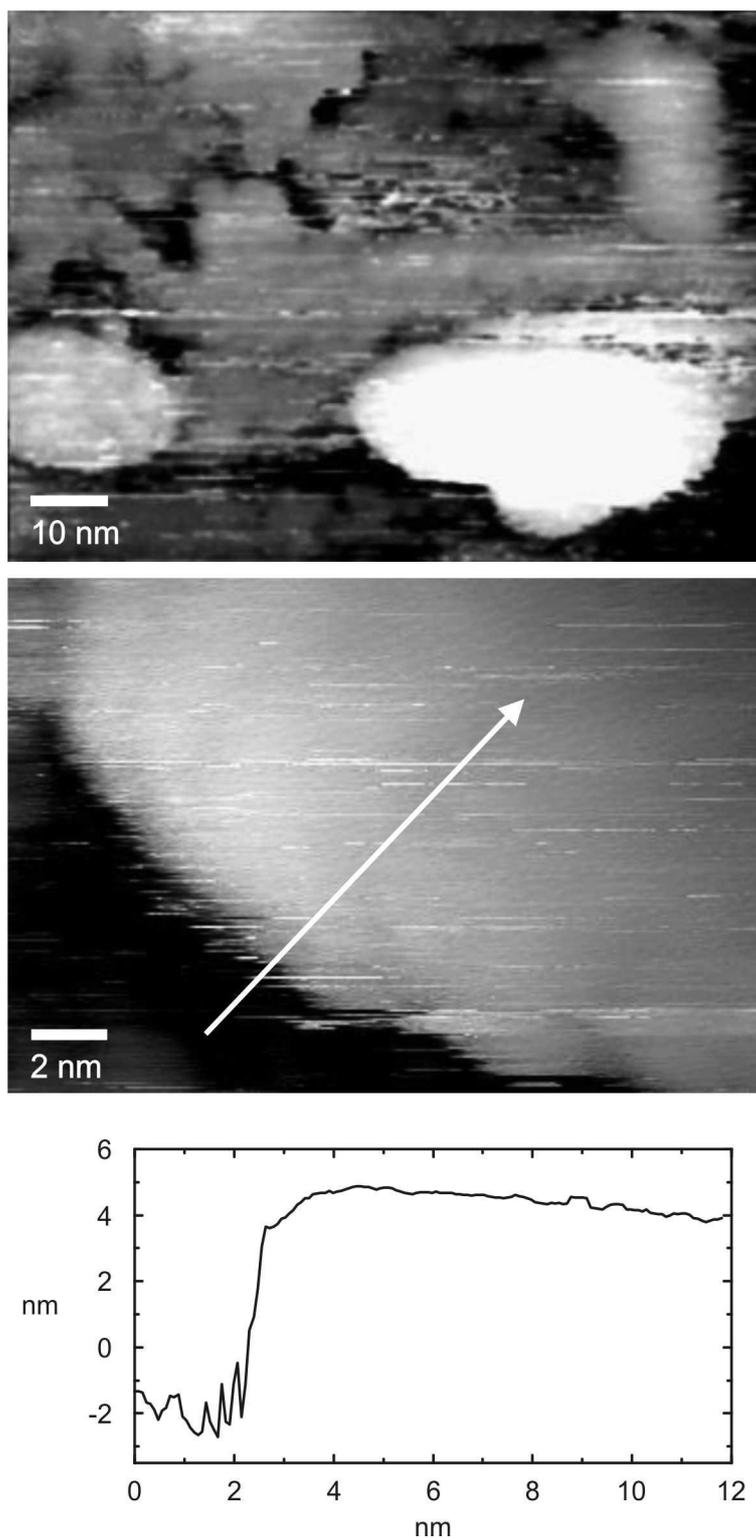


Abbildung 4.29: STM-Aufnahmen der pseudo-zehnzähligen (010)-Oberfläche des ξ' -Al-Pd-Mn Approximanten. Die Oberfläche weist große Terrassen mit geringer Rauigkeit auf.

4.2.2 LEED und HAS

Die durch Sputtern und Heizen präparierte pseudo-zehnzählige (010)-Oberfläche des ξ' -Al-Pd-Mn Approximanten wurde mit LEED (Low Energy Electron Diffraction, vgl. Kap. 3.2.1) und erstmals auch mit der Methode der HAS (Helium Atom Scattering, vgl. Kap. 3.2.3) untersucht. Die Experimente wurden in Berlin an der HAS-Apparatur der AG Prof. Rieder durchgeführt (vgl. Kap. 3.4.2). Die Oberfläche wurde durch Sputtern mit Ne^+ -Ionen einer Energie von 5 keV bei senkrechtem Einfall und anschließendes Heizen bei etwa 700 °C für einige Minuten präpariert.

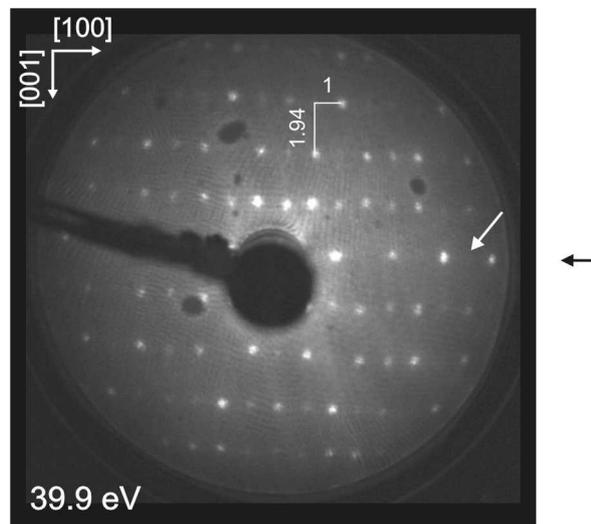


Abbildung 4.30: LEED-Aufnahme der reinen ξ' -Al-Pd-Mn (010)-Oberfläche. Die Auslöschung von Reflexen aufgrund der Gleitspiegelsymmetrie der Einheitszelle ist deutlich zu erkennen (siehe Pfeile).

Abbildung 4.30 und 4.31a-c zeigen LEED Aufnahmen dieser Oberfläche für verschiedene Elektronenenergien. Die Symmetrie der Beugungsbilder ist in Übereinstimmung mit einer Volumen-terminierten Oberflächenstruktur. Während die Beugungsbilder für niedrige Elektronenenergien deutlich die orthorhombische Struktur des Materials widerspiegeln (Abb. 4.30, Abb. 4.31a), zeigen jene Bilder, die höheren Elektronenenergien und damit Wellenvektoren im Bereich typischer atomarer Abstände nächster Nachbarn entsprechen, deutlich die pseudo-zehnzählige Symmetrie der Struktur (Abb. 4.31b und c). Es sei bemerkt, dass aufgrund der Symmetrie der

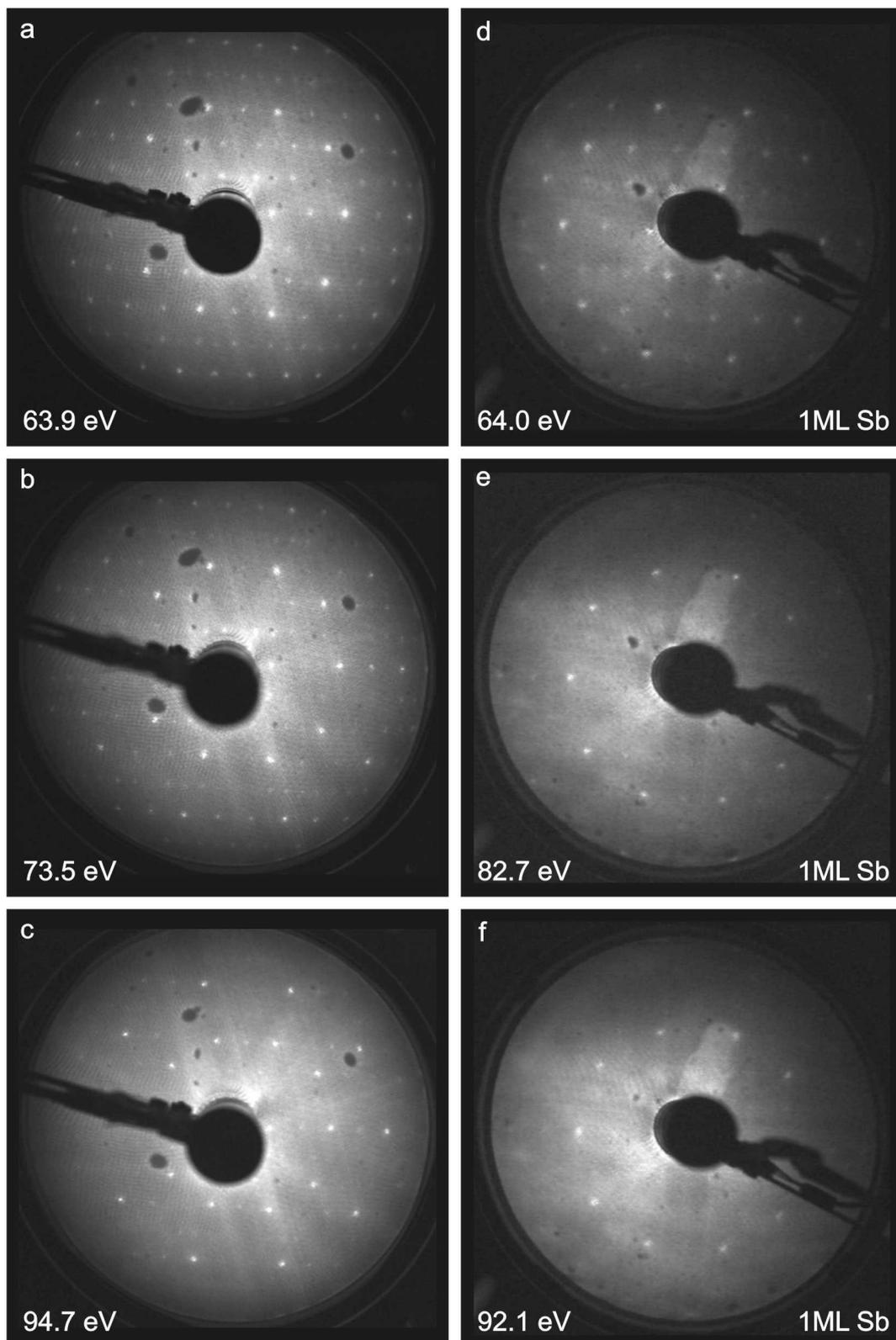


Abbildung 4.31: LEED-Aufnahmen der reinen Oberfläche (a - c) und der Oberfläche nach Deposition einer Monolage Sb (d - f).

Einheitszelle eine Auslöschung von Reflexen auftritt, die in Abbildung 4.30 durch den Pfeil angedeutet ist. Die Kristallrichtungen können anhand der Abstände der Reflexe und der Auslöschung der Reflexe in Abbildung 4.30 identifiziert werden. Die horizontale Richtung im Beugungsbild entspricht jener Kristallrichtung der (010)-Ebene mit dem größeren Gitterparameter $a = 23.541 \text{ \AA}$ ($a^* = 2\pi / a = 0.2669 \text{ \AA}^{-1}$) ([100]-Richtung), in vertikaler Richtung beträgt der Gitterparameter $c = 12.339 \text{ \AA}$ ($c^* = 2\pi/c = 0.5092 \text{ \AA}^{-1}$) ([001]-Richtung). Das Verhältnis der Reflexabstände in vertikaler Richtung zu jenem in horizontaler Richtung beträgt etwa 1.94 und spiegelt das Verhältnis $a / c = 1.908$ mit guter Genauigkeit wider.

Während die LEED-Methode eine Eindring- und Informationstiefe der Elektronen von einigen Atomlagen besitzt, liefert die HAS nur Information über die oberste Atomlage (vgl. Kap. 3.2.3). Abbildung 4.32a und b zeigen HAS-Spektren der wie oben beschrieben präparierten Oberfläche entlang der [100]-Richtung für verschiedene kinetische Energien der He-Atome. Allein die Tatsache, dass die HAS-Spektren in der gezeigten Qualität erhältlich sind, zeugt von einer Oberfläche hoher struktureller Qualität und niedriger Defektdichte. Auch hier sind die Reflexpositionen in Übereinstimmung mit den Erwartungen für die orthorhombische Volumenstruktur. Die starke Dominanz des Spiegelreflexes deutet auf eine geringe Korrugation der Oberfläche hin. Die Spektren zeigen, dass mehrere Körner mit leicht unterschiedlicher Orientierung vorliegen, was an den teilweise sichtbaren Zusatzreflexen dicht neben den Reflexen großer Intensität zu erkennen ist. Wiederum sind aufgrund der Symmetrie der Einheitszelle in der untersuchten Beugungsebene (die der horizontalen Richtung in den LEED-Aufnahmen entspricht) nur Reflexe mit geradzahligem Indizierung sichtbar. Aufgrund dieser Auslöschung der Reflexe in der [100]-Richtung entsprechen die in den HAS-Spektren auftretenden Peaks den geradzahligem Beugungsreflexen. Die zugehörigen reziproken Gittervektoren betragen Vielfache von etwa 0.53 \AA^{-1} . Die in den Spektren der reinen Oberfläche auftretenden Reflexe hoher Intensität sind dementsprechend als 20- und $\bar{2}0$ -Reflexe zu identifizieren, höhere Beugungsordnungen haben kaum Intensität.

Epitaktische Sb-Monolage

Bereits in Kapitel 4.1.1e wurde das Interesse an der Herstellung einelementiger epitaktischer Schichten in quasikristalliner Struktur motiviert. Hier wird die Herstellung einer epitaktischen Monolage auf der pseudo-zehnzähligen (010)-Oberfläche des dem i-Al-Pd-Mn Quasikristall in der lokalen Struktur sehr ähnlichen ξ' -Al-Pd-Mn Approximanten beschrieben. Da diese Materialien selbst eine sehr

geringe Oberflächenenergie aufweisen [18], ist es vonnöten, ein Element als Aufdampfmaterial zu verwenden, das eine sehr niedrige Oberflächenenergie besitzt, um Inselwachstum zu vermeiden. Hier bietet sich die Verwendung von Antimon (Sb) an.

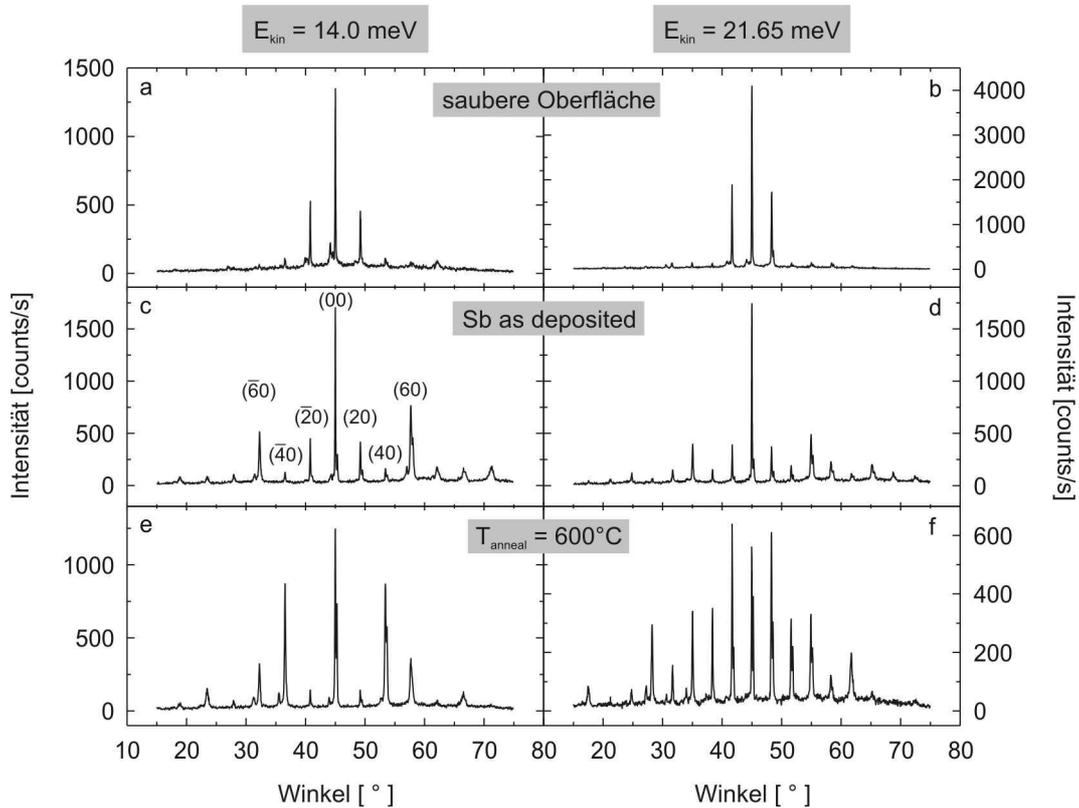


Abbildung 4.32: HAS-Spektren für zwei verschiedene kinetische Energien der He-Atome. a) und b) zeigen die reine Oberfläche, c) und d) die Spektren nach Deposition von 1 ML Sb, e) und f) diejenigen nach Tempern der Sb-Monolage bei 600 °C für 25 Minuten.

Auf die reine Oberfläche wurde Sb aufgebracht. Das Material wird aus einer Tantal-Tasche über eine Widerstandsheizung bei einer Temperatur von etwa 530 °C verdampft und bei einer Substrattemperatur von etwa 300 °C auf der pseudo-zehnzähligen Oberfläche deponiert. Die während der Deposition aufgezeichnete Intensität des HAS-Spiegelreflexes zeigt einen exponentiellen Abfall der Intensität, der eine Zunahme der Rauigkeit widerspiegelt (Abb. 4.33). Die Adsorption erfolgt in zufälliger Anordnung, der Intensitätsverlauf der Aufdampfkurve weist nicht auf die Ausbildung von Inseln hin [107, 156] (vgl. Kap. 3.2.4). Die im Anschluss an den Intensitätsabfall eintretende Intensitätszunahme zeigt die Ausbildung einer geordneten

Lage an. Jedoch erreicht die Intensität ein Maximum und behält dann diesen konstanten Wert bei, was als Sättigung der Bedeckung interpretiert wird [145]. Es kann davon ausgegangen werden, dass analog zu an i-AlPdMn durchgeführten Experimenten [145] eine einzelne Monolage Sb adsorbiert und keine höhere Bedeckung erreicht wird.

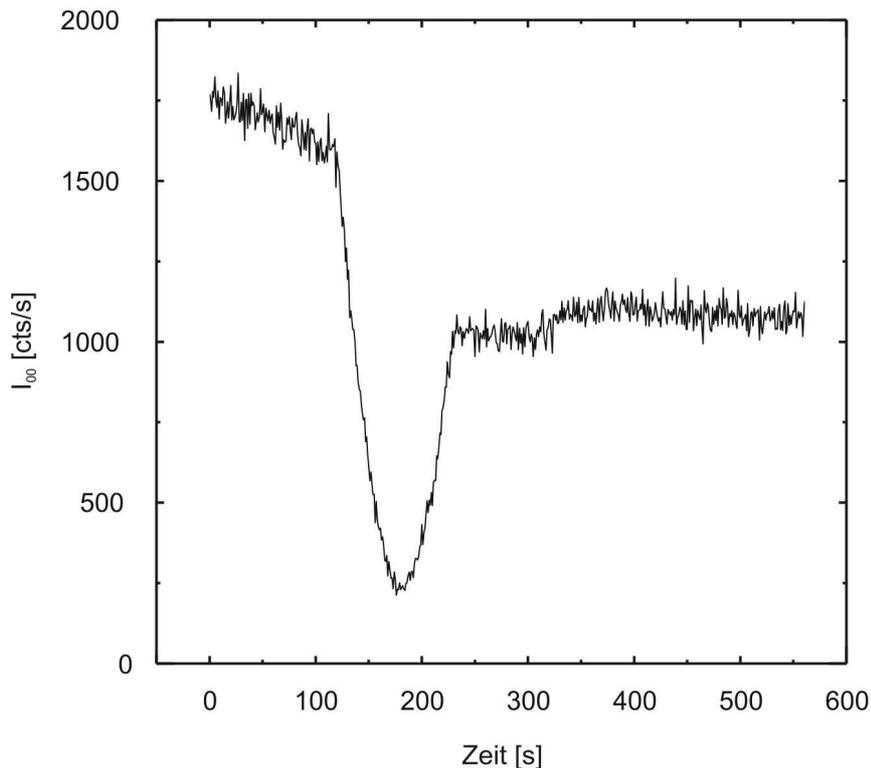


Abbildung 4.33: Intensitätsverlauf des Spiegelreflexes während der Sb-Deposition.

LEED Untersuchungen der Sb-bedeckten Oberfläche (Abb. 4.31d - f) zeigen dieselbe Symmetrie wie jene der reinen Oberfläche, die Reflexpositionen stimmen ebenfalls überein. Dies bezeugt erneut die Ausbildung einer epitaktischen Monolage. Die LEED-Beugungsbilder sind aufgrund des höheren Streuquerschnittes von Sb durch die Streuung an der adsorbierten Lage dominiert. Es sei bemerkt, dass Kontrast und Auflösung dadurch beeinflusst wurden, dass die Experimente an der reinen und jene an der Sb-bedeckten Oberfläche mit zwei verschiedenen LEED-Optiken durchgeführt wurden. Der Grad der strukturellen Ordnung der Oberfläche scheint vergleichbar mit

jenem der reinen Oberfläche, genauere Aussagen sind anhand der LEED-Daten jedoch nicht möglich.

Die in Abbildung 4.32c und d gezeigten HAS Spektren der Sb-bedeckten Oberfläche lassen im Vergleich zur reinen Oberfläche (Abb. 4.32a und b) eine deutliche Veränderung der Beugungsintensitäten erkennen, jedoch liegen die Beugungsreflexe an denselben Positionen wie diejenigen der reinen Oberfläche. Dies deutet die Ausbildung einer epitaktischen Monolage an. Die Zunahme von Beugungsintensitäten höherer Ordnung weist auf eine Erhöhung der Oberflächenkorrugation hin. Insbesondere die sechste Beugungsordnung gewinnt an Intensität.

Das Tempern der Sb-bedeckten Oberfläche bewirkt im Temperaturbereich unterhalb etwa 600 °C keine signifikante Veränderung der HAS-Spektren. Bei einer Anlass-temperatur von etwa 600 °C jedoch tritt eine qualitative Veränderung der Spektren in Erscheinung (Abb. 4.32e und f). Signifikante Veränderungen in den Beugungsintensitäten insbesondere hoher Beugungsordnungen deuten eine strukturelle Veränderung der Oberfläche an, die sich anhand der vorhandenen Daten nicht näher spezifizieren lässt. Es kann jedoch gefolgert werden, dass die Struktur der adsorbierten Monolage erst nach diesem Prozess des Temporns bei 600 °C vollständig ausgebildet ist. HAS-Spektren nach Tempern bei noch höheren Temperaturen deuten hingegen bereits eine zumindest teilweise Desorption des Sb an, was an der erneuten Annäherung an die Intensitätsverteilung der Spektren der reinen Oberfläche zu erkennen ist.

4.3 Diskussion

Die in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse zeigen eine empfindliche Abhängigkeit der resultierenden Oberflächenstruktur von den Präparationsbedingungen, insbesondere von der Temperatur.

Alle drei Oberflächen erfahren einen durch das Sputtern induzierten Phasenübergang in eine wohl kubische Struktur. Dies ist für die zehnzählige Oberfläche des d-Al-Ni-Co bekannt und wird hier für die zweizählige Oberfläche desselben Materials und für die pseudo-zehnzählige Oberfläche des ξ' -Al-Pd-Mn Approximanten erstmals dokumentiert. Das Auftreten einer fcc(111)-Struktur an der Oberfläche des ξ' -Al-Pd-Mn ist bisher nicht verstanden. Hier sind weitere Experimente erforderlich, die etwa über die stöchiometrische Zusammensetzung eine Identifizierung dieser Phase ermöglichen könnten. Gleiches gilt für die an der zweizähligen Oberfläche des d-Al-Ni-Co gemachten Beobachtungen.

Das Heizen dieser kristallinen Oberflächen führt in allen drei Fällen in eine Struktur, die der jeweiligen Volumenstruktur zugeordnet werden kann. Die Temperatur während des Heizens erweist sich als maßgebend sowohl für die Struktur als auch für die Topographie der resultierenden Oberfläche.

Die d-Al-Ni-Co (00001)-Oberfläche zeigt bei nicht zu hohen Heiztemperaturen eine streifenartige Struktur, die durch einen stark anisotropen Sputterprozess bedingt ist. Heizen bei höheren Temperaturen führt in Übereinstimmung mit der Literatur zur Ausbildung großer, glatter Terrassen. Sehr bemerkenswert ist jedoch das Auftreten der Sputterstreifen. Sie entsprechen großen Terrassen, die in ihrer Orientierung der (00001)-Fläche entsprechen oder aber bezüglich dieser um definierte Winkel geneigt sind. Sie lassen sich *inclined netplanes* zuordnen und dokumentieren die erstmalige Beobachtung der spontanen Ausbildung dieser Oberflächen als Resultat einer Präparation durch Sputtern und Heizen. Ein Ergebnis, das die viel diskutierte Bedeutung und Stabilität der *inclined netplanes* in der Struktur dekadonaler Quasikristalle bekräftigt. Es ist bemerkenswert in welcher Größe diese Terrassen auftreten. Sie scheinen gegenüber jenen Terrassen mit (00001)-Orientierung in keinsten Weise von untergeordneter Bedeutung zu sein. Diese interessante Thematik bedarf einer intensiveren Untersuchung als es im Rahmen dieser Arbeit möglich war. Der Einfluss der Präparationsparameter wie Sputterrichtung, Sputterwinkel oder

Temperatur und Dauer des Heizprozesses bieten Ansatzpunkte für eine systematische Untersuchung [130].

Weder an der d-Al-Ni-Co (10000)-Oberfläche noch an der (010)-Oberfläche des ξ' -Al-Pd-Mn wurde eine vergleichbare Anisotropie in der Oberflächenstruktur beobachtet. Das könnte jedoch darin begründet sein, dass die Heiztemperatur in beiden Fällen zu hoch gewählt wurde und motiviert intensivere Untersuchungen. Besonders die zweizählige Oberfläche des d-Al-Ni-Co lässt angesichts ihrer Struktur interessante Ergebnisse erhoffen: Die unterschiedlichen Ordnungsprinzipien in der quasiperiodischen und der periodischen Richtung könnten eine Abhängigkeit der resultierenden Oberflächentopographie von der Sputterrichtung bewirken.

Kapitel 5

Spaltexperimente

Dieses Kapitel befasst sich mit der Untersuchung von Oberflächen, die durch einen Spaltprozess erzeugt wurden. Sowohl der Spaltprozess als auch die Untersuchung der resultierenden Oberflächen mit der Methode der dynamischen Rasterkraftmikroskopie (SFM) erfolgten im Ultrahochvakuum (UHV). Während das vorangehende Kapitel 4 Experimente an Oberflächen umfasst, denen in verhältnismäßig langwierigen Präparationsschritten der Übergang in einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand ermöglicht wurde, kann die hier beschriebene Präparationsmethode als „Einfrieren eines Nichtgleichgewichtszustandes“ betrachtet werden. Der Spaltprozess und die damit verbundene Ausbildung einer Oberfläche bedeuten einen Symmetriebruch, der eine Veränderung der strukturellen und energetischen Bedingungen mit sich bringt. Die Mobilität der Atome in der Oberfläche ist bei Raumtemperatur jedoch viel zu gering, um diesen Nichtgleichgewichtszustand auf der Zeitskala des Experimentes zu verlassen.

Zur Beschreibung quasikristalliner Strukturen werden neben der höherdimensionalen Beschreibung auch Clustermodelle herangezogen (vgl. Kap. 2). Die quasikristallinen Strukturen werden hierbei als aus Baueinheiten von Clustern aufgebaut betrachtet, die entsprechend zugrunde liegenden Tilings quasiperiodisch angeordnet sind oder Skalierungssymmetrie aufweisen [12, 157]. Im Falle zweidimensionaler dekagonaler Quasikristalle besteht die Struktur aus säulenförmigen Clustern von etwa 2 nm Durchmesser, die entlang der Säulenachse, also der zehnzähligen Achse, periodisch geschichtet sind und sich in der Struktur in quasiperiodischer Anordnung wiederholen, je nach Modell auch überlappen können [38, 44, 158-160] (Abb. 5.1a). Im Falle der dreidimensionalen ikosaedrischen Quasikristalle sind in der Struktur Pseudo-Mackay Cluster oder Bergman Cluster enthalten [75, 161-163] (Abb. 5.1b).

Diese dreidimensionalen Cluster von etwa 1.2 nm Durchmesser weisen Inflationssymmetrie auf und sind ebenfalls quasiperiodisch angeordnet.

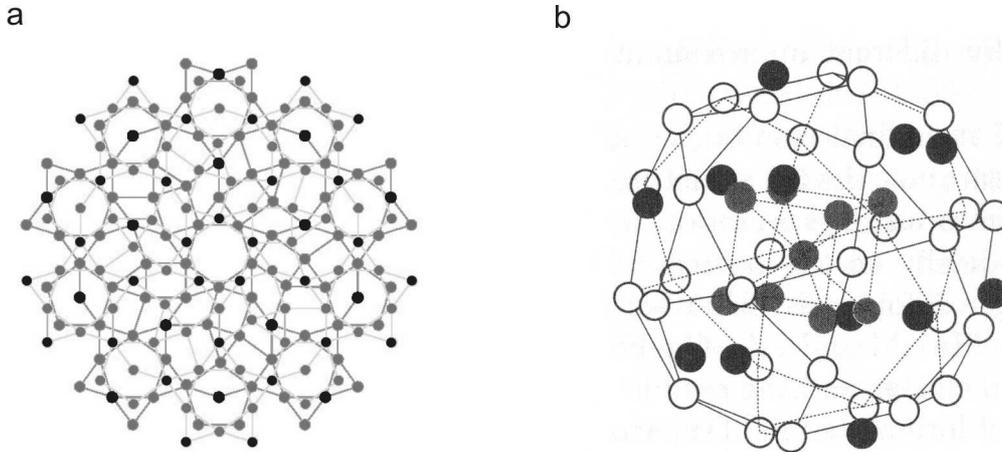


Abbildung 5.1: a) Projektion der Lagen einer dekadagonalen Clustersäule entlang der zehnzähligen Achse [41]. b) Pseudo-Mackay Ikosaeder [164].

Motiviert wird die Untersuchung von Spaltflächen durch diesen nach wie vor kritisch diskutierten Ansatz der Beschreibung quasikristalliner Strukturen mit Hilfe von Clustermodellen. In Frage steht hierbei nicht die Methode der Strukturbeschreibung an sich, sondern die Bedeutung, die diese Cluster in der Realstruktur haben, insbesondere hinsichtlich ihrer Stabilität. Einerseits wurde die elektronische Stabilisierung der Quasikristalle durch die Cluster-Struktur intensiv diskutiert und kann als bestätigt betrachtet werden [165-167]. Andererseits ist nach wie vor umstritten, ob die Cluster tatsächlich Baueinheiten darstellen, die sich durch eine außergewöhnlich hohe mechanische oder strukturelle Stabilität auszeichnen, oder ob sie lediglich für die Beschreibung quasikristalliner Strukturen äußerst nützliche theoretische Gebilde sind [158, 165, 168]. Es ist eine nahe liegende Annahme, dass die Untersuchung von Spaltflächen zur Beantwortung dieser Frage beitragen könnte. Im Falle einer außergewöhnlichen Stabilität der Cluster könnten diese während des Spaltprozesses erhalten bleiben und es könnte möglich sein, sie als quasiperiodisch angeordnete Korrugationen an der Spaltfläche mit dem SFM abzubilden. Dies könnte Informationen hinsichtlich der Existenz stabiler Cluster, deren Größe und Anordnung sowie charakteristischer Struktur motive liefern.

In der Literatur sind bislang nur sehr wenige experimentelle Arbeiten zu finden, die sich mit Spaltflächen von Quasikristallen befassen. Neben den zur Veröffentlichung angenommenen Ergebnissen dieser Arbeit [90] wurden STM-Untersuchungen an ikosaedrischen Al-Pd-Mn Quasikristallen beschrieben [85-88, 169]. Hinzu kommen die erst kürzlich veröffentlichten Ergebnisse von Spaltexperimenten an der zehnzähligen Oberfläche dekagonaler Al-Ni-Co Quasikristalle [89]. In beiden Fällen dokumentieren die Autoren Oberflächen, die Rauigkeiten im Bereich der Nanometer-Skala aufweisen und eine „Cluster-Subcluster“ Struktur zeigen. Die kleinsten auftretenden „Cluster“ werden als grundlegende Struktureinheiten der untersuchten Quasikristalle interpretiert [85, 89]. Eine quasiperiodische Anordnung dieser Strukturen wird nicht dokumentiert, was jedoch eine ganz grundlegende Voraussetzung dafür ist, diese in den Bildern beobachteten Strukturen mit den in quasikristallinen Strukturen enthaltenen Clustern in Verbindung bringen zu können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Spaltflächen dekagonaler Al-Ni-Co Quasikristalle und des ξ' -Al-Pd-Mn Approximanten [51] mit der Methode der dynamischen Rasterkraftmikroskopie (SFM) im UHV untersucht. Aus großen d-Al-Ni-Co Quasikristallen [91, 170] und ξ' -Al-Pd-Mn Approximanten [155] wurden Proben von etwa $4 \times 4 \times 10 \text{ mm}^3$ gesägt, deren interessierende Kristallachse entlang der langen Quaderachse orientiert ist. Im Falle von d-Al-Ni-Co sind dies die zehnzählige [00001]-Achse und diejenige der zweizähligen Achsen, die senkrecht zur natürlich wachsenden zweizähligen Fläche orientiert ist ($\{10000\}$). Die Quaderachse ist im Falle des ξ' -Al-Pd-Mn Approximanten entlang der pseudo-zehnzähligen [010]-Achse orientiert [51]. Die Experimente wurden an der SFM-Apparatur des AK Prof. Reichling in München durchgeführt. Das Spalten der Proben erfolgte im UHV mit Hilfe einer scharfen, an einem Wobble-Stick montierten Klinge (vgl. Kap. 3.4.3).

5.1 d-Al-Ni-Co Quasikristalle

Die Struktur dekadogaler Quasikristalle kann, wie bereits mehrfach erwähnt, durch säulenförmige Cluster mit zehnzähliger Symmetrie in quasiperiodischer Anordnung beschrieben werden (vgl. Kap. 2). Im Falle einer ausgezeichneten mechanischen Stabilität dieser Baueinheiten könnte man an der Spaltfläche Strukturen erwarten, die diese Ordnung in irgendeiner Weise widerspiegeln. An der zehnzähligen Fläche könnten dies etwa quasiperiodisch angeordnete Erhebungen vom typischen Durchmesser der Clustersäulen von etwa 2 nm sein, in der dazu senkrechten Richtung (zweizählige Achse) könnten die „liegenden“ Säulen in Form von streifenartigen Erhebungen, vielleicht sogar Periodizitäten von 4 Å oder 8 Å entlang der Säulen, erkennbar sein. Im Folgenden werden die tatsächlich an den untersuchten Spaltflächen erhaltenen Ergebnisse dokumentiert und diskutiert.

5.1.1 Zehnzählige [00001]-Achse

Die durch Spalten senkrecht zur zehnzähligen Achse des dekadogalen AlNiCo Quasikristalls erzeugte Oberfläche weist große glatte Bereiche auf, deren Orientierung parallel zu den quasiperiodischen Ebenen der Struktur ist. Abbildung 5.2a zeigt einen Bereich von etwa 880 x 880 nm² Größe, der eine Rauigkeit¹ von nur 1.5 nm aufweist. Das Linienprofil durch die körnige Struktur der Oberfläche zeigt kleinste Elemente von 2 - 3 nm lateraler Ausdehnung und einigen Ångström bis wenigen Nanometern Höhe. In Abbildung 5.2b ist ein kleinerer Bereich von 117 x 117 nm² zu sehen. Linienprofile im Originalbild (vor Anwendung von Hintergrund-Abzugsverfahren) zeigen Rauigkeiten im Nanometer-Bereich und große, sehr glatte Terrassen. Abbildung 5.2c zeigt dasselbe Bild nach reihenweiser Subtraktion einer Geraden².

Um folgern zu können, dass diese Strukturen mit der zugrunde liegenden quasikristallinen Struktur des Materials korreliert sind, bedürfte es im hier diskutierten

¹ Die Rauigkeit oder Korrgation wird als rms-Rauigkeit (rms: root mean square) berechnet nach

$$R = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (z_i - \bar{z})^2} \quad (\text{SCALA-Software OMICRON}).$$

² Subtrahiert wird zeilenweise eine Gerade angepasster Steigung (*Background subtraction: slope*, SCALA-Software OMICRON).

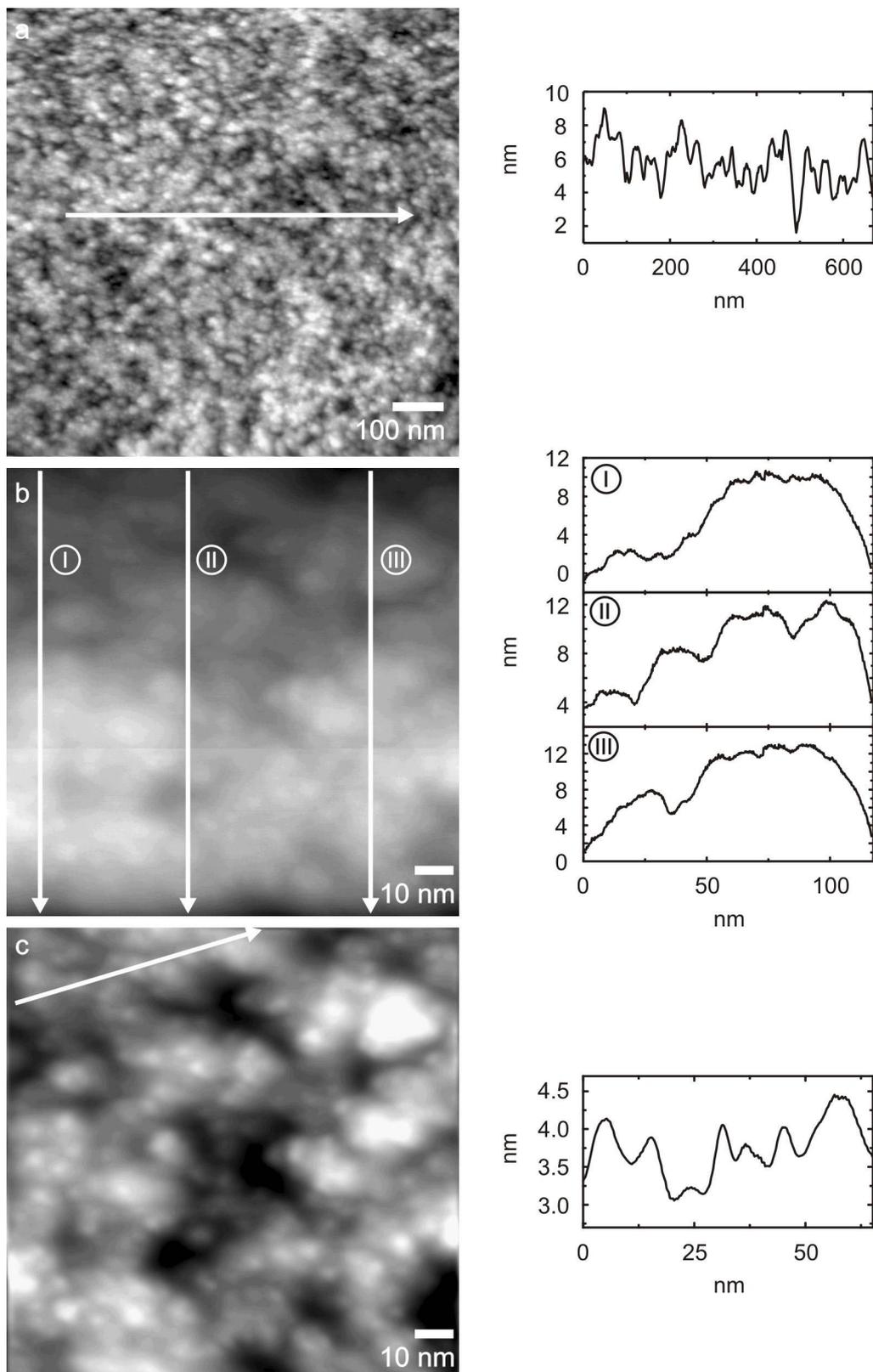


Abbildung 5.2: Dynamische SFM-Aufnahmen der Spaltfläche senkrecht zur zehnzähligen Achse des *d*-Al-Ni-Co Quasikristalls. Die Diagramme zeigen die Linienprofile entlang den Pfeilen in den Bildern (siehe Text), die Rauigkeiten liegen im Bereich von einigen Ångström bis wenigen Nanometern.

Fall der zehnzähligen Ebene einer quasiperiodischen Anordnung der in Abbildung 5.2 sichtbaren Erhebungen. Nur wenn diese Ordnung vorhanden wäre, könnten die beobachteten Strukturelemente mit den Clustern der Strukturmodelle von Quasikristallen in Verbindung gebracht werden. Andernfalls ist eine Differenzierung zwischen Clustern und andersartigen, etwa zufälligen Rauigkeiten der Spaltfläche nicht möglich, und es macht keinen Sinn, von Clustern im Sinne von Struktureinheiten der Quasikristalle zu sprechen. Die an dieser Oberfläche erhaltenen SFM-Aufnahmen zeigen jedoch keine Merkmale, die eine Korrelation zur Struktur der zehnzähligen Fläche von d-Al-Ni-Co nahe legen. Gleiches gilt für Berechnungen der Autokorrelationsfunktion der SFM-Aufnahmen (Abbildung 5.3), die im Falle einer bestehenden Korrelation mit der quasikristallinen Struktur unbedingt eine zehnzählige Symmetrie aufweisen müsste. Dies bedeutet, dass kein Zusammenhang der in den SFM-Bildern beobachteten Strukturen mit der Struktur der zehnzähligen, quasiperiodischen Fläche nachgewiesen werden kann. Somit kann die Existenz von Clustern als stabile Struktureinheiten an dieser Spaltfläche nicht belegt werden.

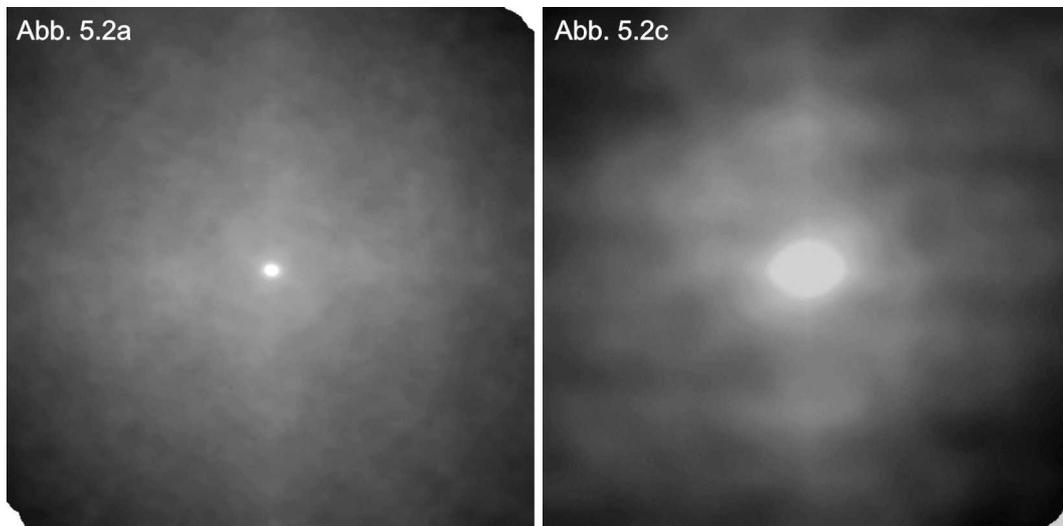


Abbildung 5.3: Bilder der Autokorrelationsfunktionen der SFM-Aufnahmen von der zehnzähligen Oberfläche (vgl. Abb. 5.2). Eine zehnzählige Symmetrie ist in beiden Fällen nicht zu erkennen.

5.1.2 Zweizählige [10000]-Achse

Abbildung 5.4 zeigt SFM-Bilder einer Oberfläche, die durch Spalten eines d-Al-Ni-Co Quasikristalls senkrecht zur zweizähligen [10000]-Achse erzeugt wurde. Diese hier erstmals untersuchte Spaltfläche weist ebenfalls Rauigkeiten von einigen Ångström bis wenigen Nanometern auf.

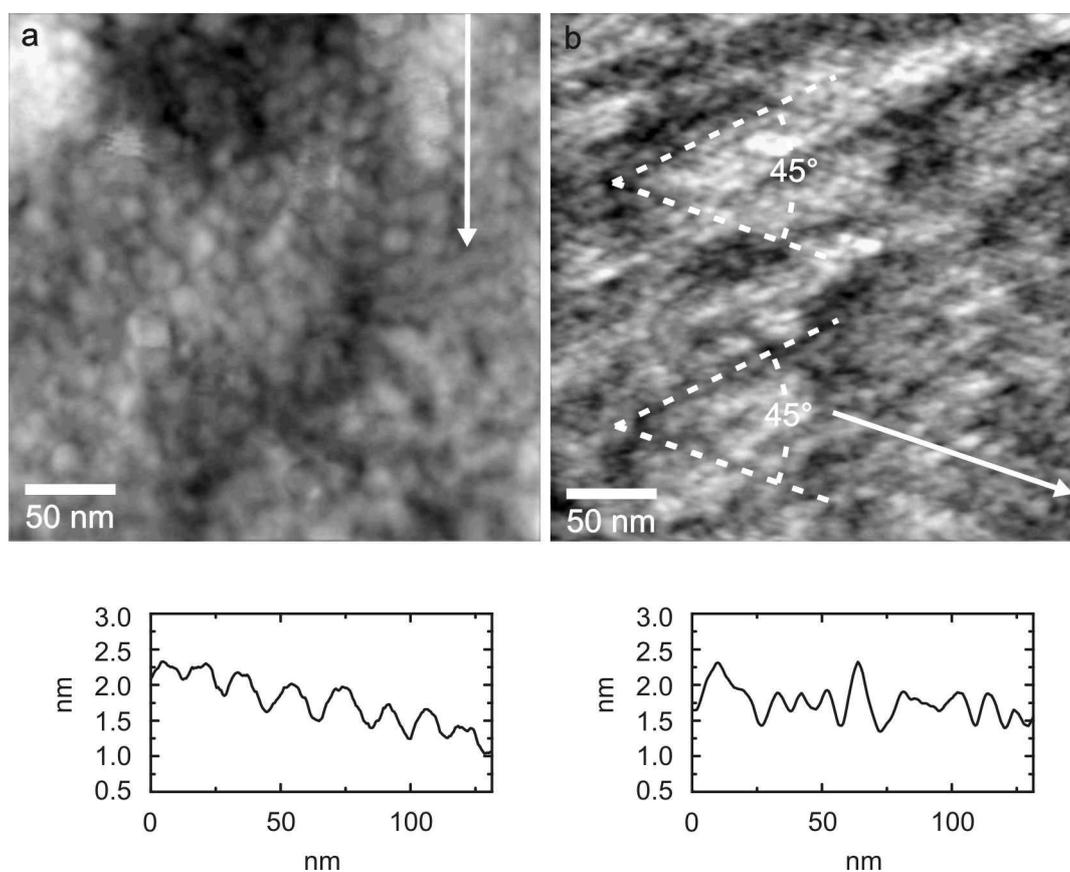


Abbildung 5.4: Dynamische SFM-Aufnahmen der Spaltfläche senkrecht zur zweizähligen Achse des d-Al-Ni-Co Quasikristalls. a) Spaltebene mit Orientierung der zweizähligen (10000)-Fläche. b) Spaltebene, die bezüglich der zweizähligen Fläche geneigt ist.

Abbildung 5.4a stammt von einem Bereich der Spaltfläche, dessen Orientierung der (10000)-Fläche entspricht. Die Strukturen weisen eine recht homogene Größenverteilung von 7 - 10 nm Durchmesser auf und deuten in ihrer Anordnung eine Vorzugsrichtung an: Die Richtung der zehnzähligen Achse, angezeigt durch den Pfeil

in Abbildung 5.4a, ist deutlich zu erkennen, und die Strukturen entlang dieser Richtung deuten eine Regelmäßigkeit an (siehe Linienprofil).

An anderen Positionen dieser Spaltfläche werden andere Strukturen in den SFM-Bildern beobachtet. Abbildung 5.4b zeigt eine Ebene der Spaltfläche, die - ausgehend von der Orientierung der (10000)-Fläche - um etwa 13° bezüglich der zehnzähligen Achse geneigt ist und zusätzlich um 30° - 40° um selbige rotiert ist³.

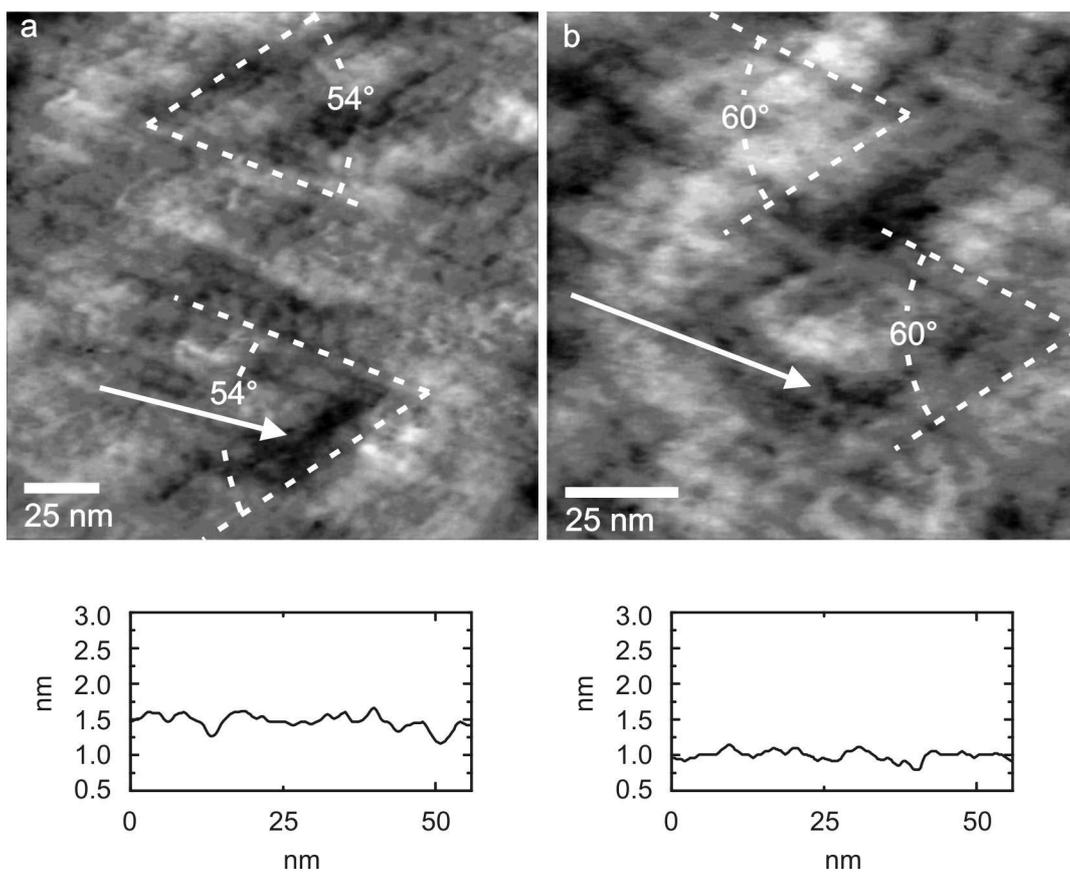


Abbildung 5.5: *Dynamische SFM-Aufnahmen der Spaltfläche senkrecht zur zweizähligen Achse des d-Al-Ni-Co Quasikristalls. Die Oberflächenbereiche sind bezüglich der zweizähligen Fläche geneigt und weisen für inclined netplanes typische Winkel von 54° und 60° auf. Die Höhenskalen der Linienprofile sind jenen in Abbildung 5.4 angepasst.*

³ Man beachte, dass bei 36° Rotation um die zehnzählige Achse eine symmetrisch äquivalente zweizählige Achse existiert.

Die Rauigkeiten in diesem Oberflächenbereich entsprechen etwa jenen in Abbildung 5.4a, die Strukturen weisen jedoch Durchmesser von nur 3.5 - 5 nm auf, was etwa der Hälfte der Größe der an der zweizähligen Oberflächenebene gefundenen Strukturen entspricht. Die Richtung der Projektion der zehnzähligen Achse ist deutlich zu erkennen (angedeutet durch den Pfeil in Abb. 5.4b⁴), und die Strukturen entlang dieser Richtung scheinen auch hier regelmäßig angeordnet zu sein. Das Linienprofil entlang dieser Richtung zeigt einen mittleren Abstand der Strukturen von 10.4 nm. Jedoch zeigt diese SFM-Aufnahme nicht nur die Richtung der Projektion der zehnzähligen Achse, eine weitere Vorzugsrichtung ist deutlich sichtbar. Diese schließt einen Winkel von 45° mit der Projektionsrichtung der zehnzähligen Achse ein. Dieses Ergebnis deutet stark auf die Existenz und insbesondere die morphologische Stabilität und Bedeutung der von Steurer und Cervellino postulierten *inclined netplanes* hin [45] (vgl. Kap. 2.2.2): Die Orientierung der in Abbildung 5.4b gezeigten Oberflächenebene bezüglich der zehnzähligen Achse legt nahe, dass diese Spaltebene selbst eine *inclined netplane* ist. Die weitere Vorzugsrichtung in der Ebene hat ihren Ursprung vermutlich in einer weiteren Schar von *inclined netplanes*.

Andere Aufnahmen dieser Spaltfläche weisen weitere aus der Thematik der *inclined netplanes* bekannte Winkel zwischen den Vorzugsrichtungen auf. In Abbildung 5.5a sind Winkel von 54° zu erkennen, Abbildung 5.5b zeigt an einer anderen Position der Oberfläche Winkel von 60°. Die Orientierungen der Oberflächenebenen unterscheiden sich geringfügig, was offensichtlich dazu führt, dass sich andere Ebenen der Struktur in den SFM-Bildern zeigen. Die untersuchten Bereiche der Spaltfläche sind einheitlich sehr glatt, sie weisen Rauigkeiten von nur einigen Ångström auf. Dies gilt insbesondere für die Regelmäßigkeit andeutenden Strukturen entlang der Vorzugsrichtungen, die nur minimale Höhenunterschiede von wenigen Ångström aufweisen (siehe Linienprofile). Darüber hinaus sind nicht alle Strukturen gleich deutlich ausgeprägt. Während Abbildung 5.4b recht klar begrenzte Einheiten von etwa 5 Å Höhe zeigt, sind jene in Abbildung 5.5 eher „ausgeschmiert“ und mit etwa 2 - 3 Å Höhe weitaus weniger deutlich strukturiert.

Im Gegensatz zur zehnzähligen Oberfläche (vgl. Kap. 5.1.1) ist hier eine offensichtliche Korrelation der in den Bildern sichtbaren Strukturen zur Struktur der zweizähligen Ebene in d-Al-Ni-Co Quasikristallen vorhanden. Bislang ist jedoch unklar, weshalb die Strukturen in der Größenordnung mehrerer Nanometer liegen, ihre Größe und Form relativ homogen ist, und weshalb auf dieser Skala Regelmäßigkeiten in Erscheinung treten. Der Ursprung dieses Phänomens ist bislang gänzlich

⁴ Der Scanbereich ist hier gegenüber Abb. 5.4a um 60° gegen den Uhrzeigersinn gedreht (*frame angle*, SCALA-Software OMICRON).

unverstanden, insbesondere hinsichtlich der Dimensionen der Strukturen. Es sind im Anschluss an diese Arbeit weitere Experimente geplant, die Einblick in diesen Sachverhalt erhoffen lassen (vgl. Kap. 5.5).

Sehr deutlich wird hingegen, dass *inclined netplanes* als morphologisch wichtige, stabile Ebenen in der Struktur existieren, die als wohldefinierte Spaltebenen in Erscheinung treten. Dieses Ergebnis ist neben dem Auftreten der *inclined netplanes* beim Quasikristall-Wachstum (vgl. Kap. 2.2.2, Abb. 2.11) und der in Kapitel 4.1.1d dokumentierten spontanen Ausbildung während des Sputter-Heiz-Prozesses ein weiteres sehr starkes und eindeutiges Indiz für die morphologische Bedeutung und Stabilität der *inclined netplanes*.

5.2 ξ' -Al-Pd-Mn Approximant

Bereits in Kapitel 4.2 wurden Experimente an der pseudo-zehnzähligen (010)-Oberfläche des ξ' -Al-Pd-Mn Approximanten vorgestellt. Die ξ' -Phase des Al-Pd-Mn Systems ist eine orthorhombische Approximantenphase (vgl. Kap. 2.3.1) mit einer Einheitszelle, die 316 Atome enthält und partielle Mackay Ikosaeder in der Struktur aufweist [51]. Die Gitterparameter liegen mit $a = 23.541 \text{ \AA}$, $b = 16.566 \text{ \AA}$ und $c = 12.339 \text{ \AA}$ in der Größenordnung weniger Nanometer, das gilt somit auch für die Periodizitäten in der pseudo-zehnzähligen (010)-Ebene. Im Folgenden werden erste Oberflächenuntersuchungen an der durch Spalten senkrecht zur pseudo-zehnzähligen Achse erhaltenen Bruchfläche dieses Materials beschrieben.

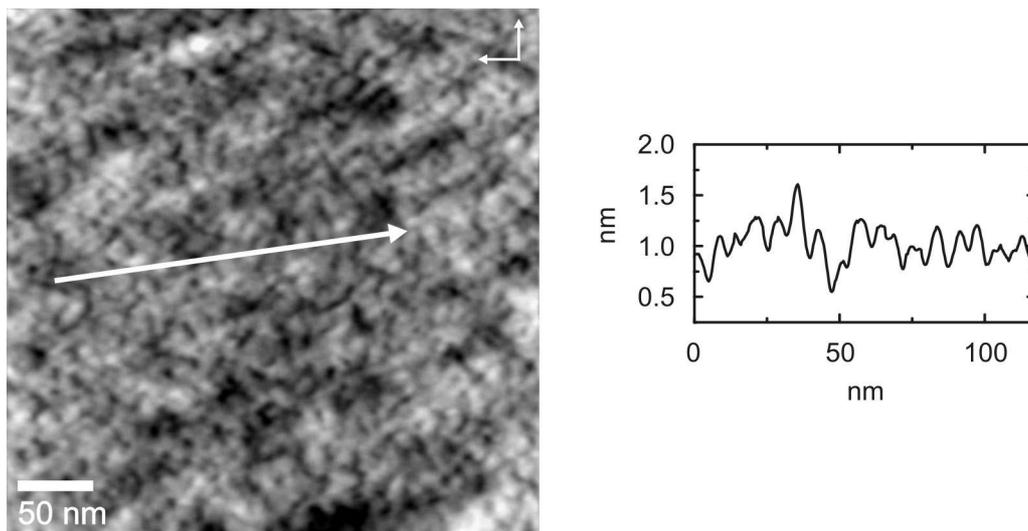


Abbildung 5.6: *Dynamische SFM-Aufnahme der Spaltfläche des ξ' -Al-Pd-Mn Approximanten.*

Abbildung 5.6 zeigt eine SFM-Aufnahme der Spaltfläche. Die Strukturen sind etwa 3.5 - 6 nm groß und zeigen Höhenunterschiede von etwa 1 - 4 \AA (siehe Linienprofil). Die Korrugation beträgt nur 3.8 \AA , der Oberflächenbereich ist sehr glatt. Eine deutliche Vorzugsrichtung ist nicht erkennbar, weniger noch eine Periodizität. Die anzunehmenden Richtungen der Kristallachsen sind durch die kleinen Pfeile rechts oben im Bild angedeutet. Um eine zur orthorhombischen Struktur der ξ' -Phase

korrelierte Struktur der Spaltfläche dokumentieren zu können, wäre hier das Auftreten von Periodizitäten auf der Größenskala der Einheitszellen-Parameter erforderlich, also in der Größenordnung von etwa 1 - 2.5 nm. Die beobachteten Strukturen sind jedoch um etwa einen Faktor drei größer und nicht periodisch angeordnet. Auch die partiellen Mackay-Cluster, die etwa 1.2 nm Durchmesser besitzen und periodisch angeordnet sein sollten, können nicht identifiziert werden.

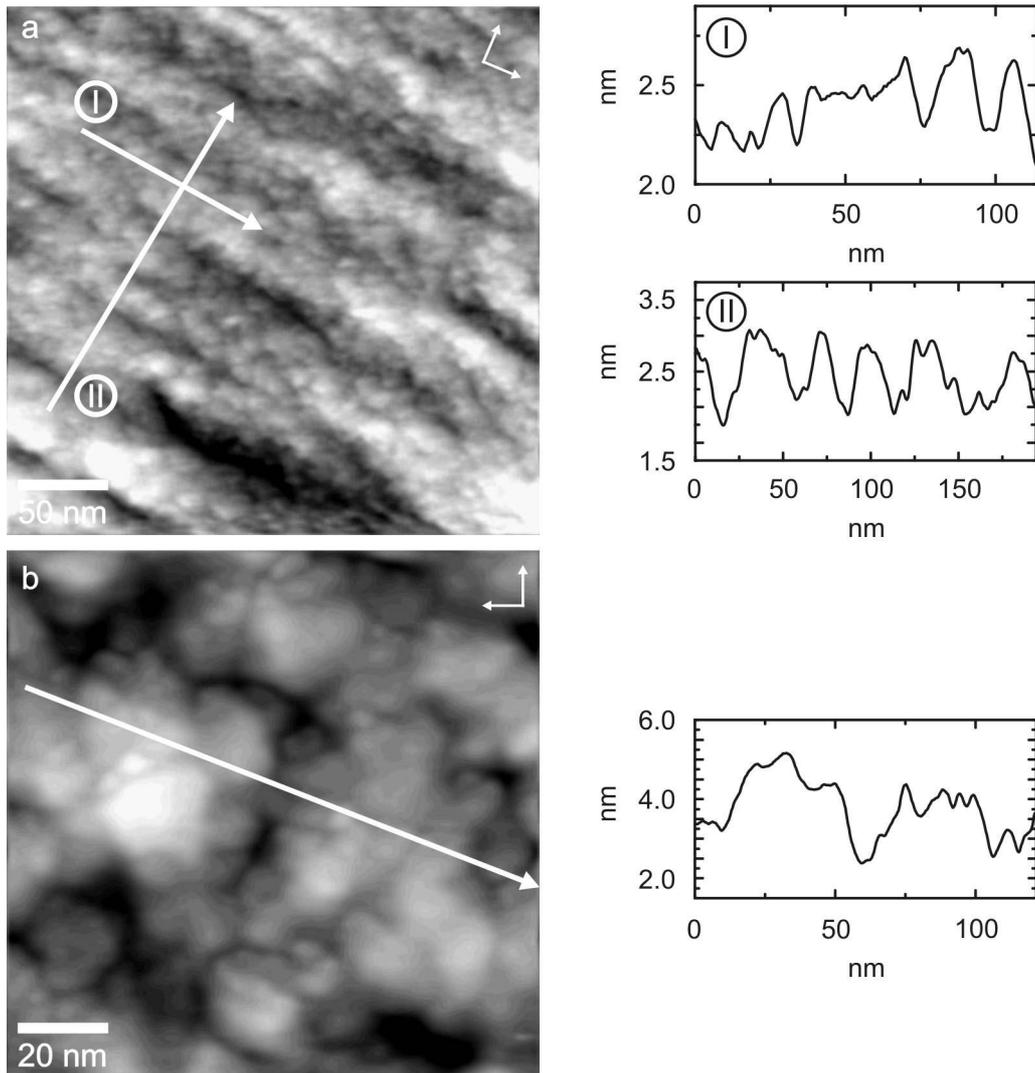


Abbildung 5.7: Dynamische SFM-Aufnahmen an verschiedenen Positionen der Spaltfläche des ξ' -Al-Pd-Mn Approximanten. Die Oberflächenbereiche zeigen sehr unterschiedliche Strukturen, die Neigungen der Flächen unterscheiden sich.

An dieser Spaltebene wurden andere Bereiche gefunden, die gänzlich andere Strukturen aufweisen. Abbildung 5.7 zeigt zwei repräsentative Beispiele. In Bild a) deutet sich auf großer Skala eine streifenartige Vorzugsrichtung an, die mit einer der Kristallachsen übereinstimmen könnte (siehe Richtungspfeile rechts oben im Bild). Entlang dieser Richtung treten Höhenunterschiede von nur 2 - 3 Å auf, jedoch ist keine periodische Anordnung zu erkennen (Linienprofil I). In der dazu senkrechten Richtung (Linienprofil II) zeigen sich Streifenbreiten von etwa 20 - 50 nm und etwa 1 nm Höhe. Die Größe der Strukturen beträgt in beiden Richtungen etwa 3.5 - 8 nm und scheint nicht von der Kristallrichtung der zugrunde liegenden Struktur abzuhängen. Abbildung 5.7b zeigt einen Oberflächenbereich, dessen Struktur derjenigen der zehnzähligen Oberfläche des d-Al-Ni-Co Quasikristalls sehr ähnlich sieht und eine Korrugation von 1.15 nm aufweist. Die Rauigkeiten liegen im Bereich von einigen Ångström bis wenigen Nanometern (siehe Linienprofil), die kleinsten der auftretenden Strukturen haben einen Durchmesser von etwa 3 nm. Eine Ordnung ist hier nicht ersichtlich.

An der untersuchten Bruchfläche treten weder Periodizitäten noch deutliche Vorzugsrichtungen in Erscheinung. Infolge dessen kann im Falle dieser kristallinen Struktur mit großer Einheitszelle keine Korrelation zwischen der Kristallstruktur und den in den SFM-Aufnahmen erhaltenen Strukturen an der Spaltebene gefunden werden. Die Spaltfläche zeigt keine wohldefinierte Morphologie, vielmehr treten verschiedenste Charakteristika in Erscheinung. Wie auch im Falle der zweizähligen Oberfläche des d-Al-Ni-Co Quasikristalls unterscheiden sich die abgebildeten Bereiche der Spaltebene in ihrer Orientierung und entsprechen nicht der eigentlich interessierenden pseudo-zehnzähligen Strukturebene.

5.3 Das Dämpfungssignal

Das neben dem Topographiesignal jeweils aufgezeichnete Dämpfungssignal zeigt an einigen Oberflächenbereichen ein interessantes, wenn auch bisher nicht erklärbares Phänomen. Die in den Topographie-Bildern sichtbaren Strukturen zeigen sich auch in jenen Bildern, die das Dämpfungssignal darstellen, jedoch in invertierter Weise. Abbildung 5.8 zeigt dies am Beispiel des Oberflächenbereichs der Spaltfläche

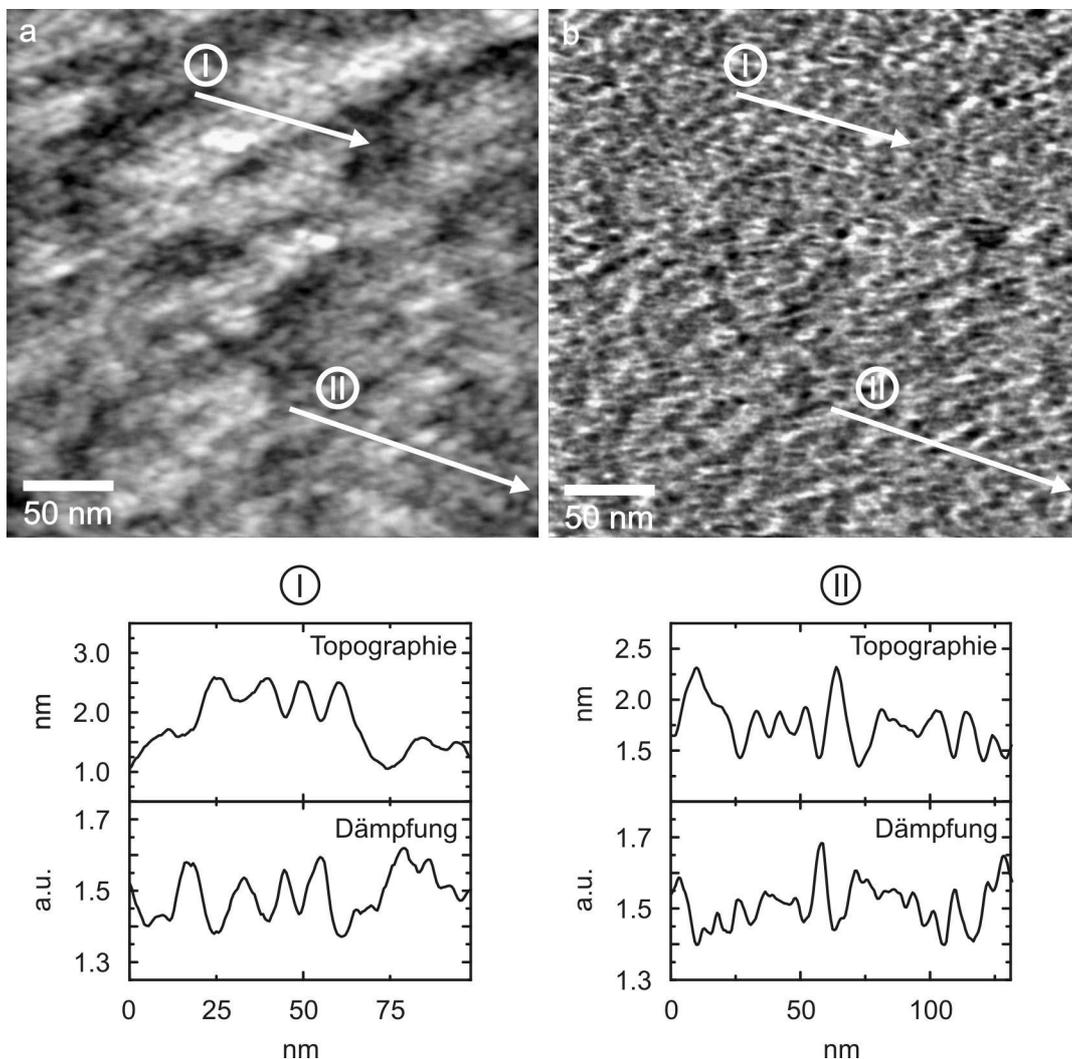


Abbildung 5.8: Dynamische SFM-Aufnahmen der Spaltfläche senkrecht zur zweizähligen Achse des *d*-Al-Ni-Co Quasikristalls. a) zeigt das Topographiesignal, b) das Dämpfungssignal.

senkrecht zur zweizähligen Achse des d-Al-Ni-Co Quasikristalls, der auch in Abbildung 5.4b dargestellt ist. Die abgebildeten Linienprofile zeigen deutlich, dass den topographischen Maxima (in Abb. 5.8a) Minima im Dämpfungssignal (Abb. 5.8b) entsprechen. Abbildung 5.9 zeigt Entsprechendes am Beispiel der Spaltfläche des ξ' -Al-Pd-Mn Approximanten. Dies deutet darauf hin, dass die sichtbaren Strukturen nicht nur bezüglich ihrer topographischen Eigenschaften, sondern auch in ihren Dämpfungseigenschaften ausgezeichnet sind.

An allen drei untersuchten Spaltflächen existieren jedoch auch Bereiche, die keinen derartigen Zusammenhang zwischen Topographie- und Dämpfungssignal aufweisen.

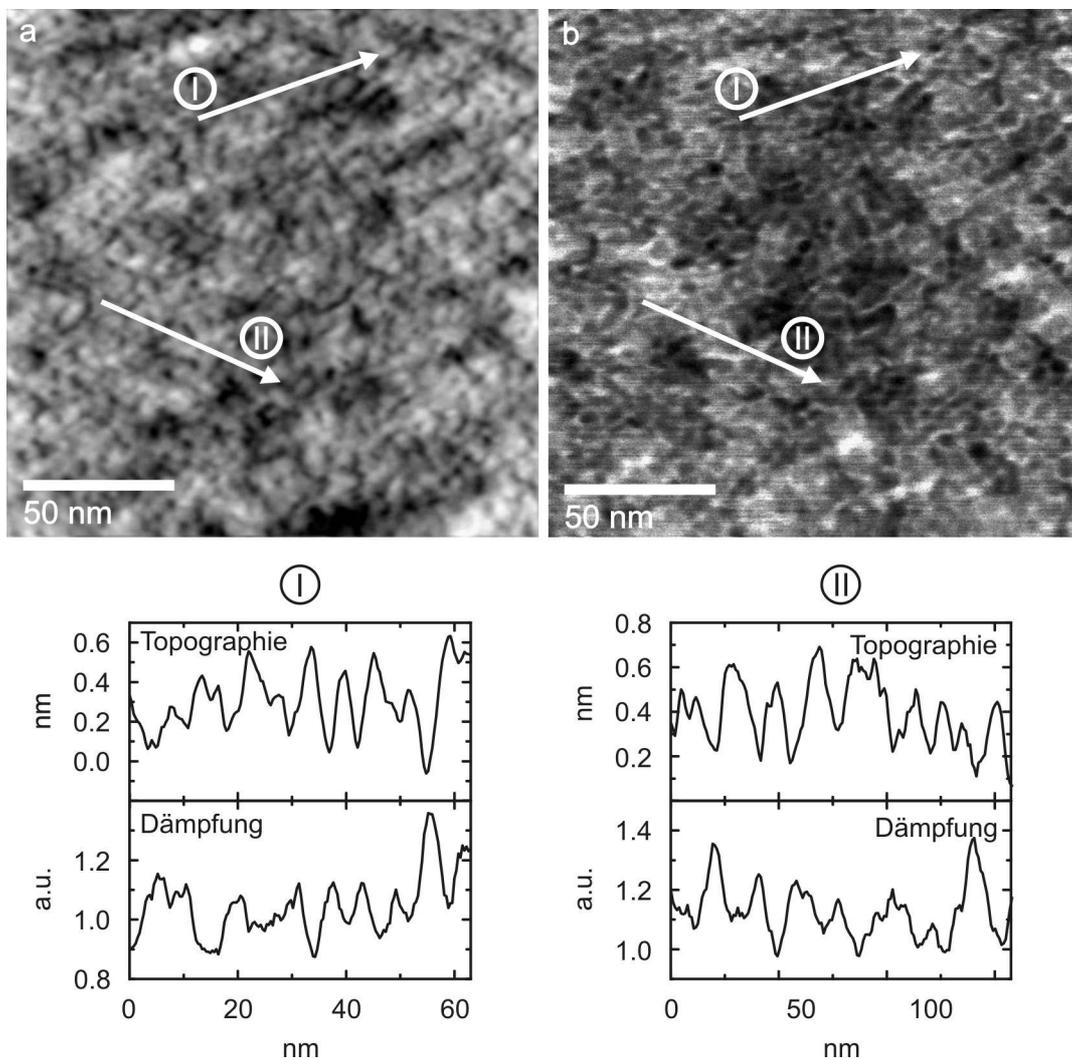


Abbildung 5.9: Dynamische SFM-Aufnahmen der Spaltfläche senkrecht zur pseudo-zehnzähligen Achse des ξ' -Al-Pd-Mn Approximanten. a) zeigt das Topographiesignal, b) das Dämpfungssignal.

Dort entsprechen Maxima und Minima im Dämpfungssignal den Bereichen ansteigender bzw. abfallender Flanken im Topographiesignal. Abbildung 5.10 zeigt dies am Beispiel der Spaltfläche senkrecht zur zehnzähligen Achse des d-Al-Ni-Co Quasikristalls.

Die Ursache dieses Signalkontrastes ist bislang nicht geklärt und wird in der Literatur derzeit anhand verschiedener Ansätze diskutiert [119]. So wird beispielsweise ein Zusammenhang der Dämpfung der Schwingung des Cantilevers mit der Induktion von Strömen in einer metallischen Oberfläche oder auch im Cantilever selbst diskutiert (Joule-Damping). Ein anderer Ansatz ist durch das Kraft-Hysterese-Modell gegeben,

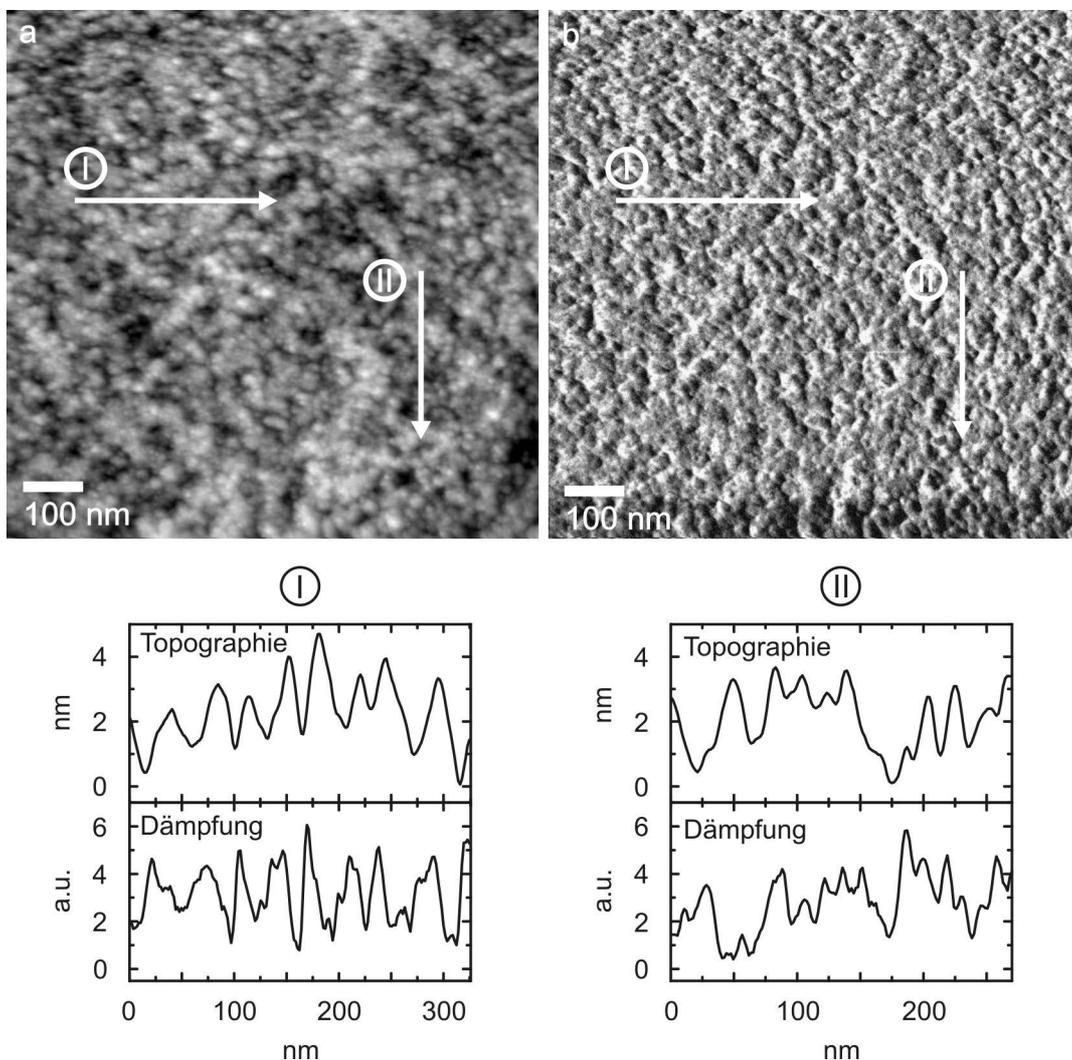


Abbildung 5.10: Dynamische SFM-Aufnahmen der Spaltfläche senkrecht zur zehnzähligen Achse des d-Al-Ni-Co Quasikristalls. a) zeigt das Topographiesignal, b) das Dämpfungssignal.

das Kontraste im Dämpfungssignal mit Veränderungen in der Spitze des Cantilevers, etwa Positionswechseln auf atomarer Skala, in Verbindung bringt. Der derzeitige Stand der Wissenschaft ist auf diesem Gebiet jedoch weit davon entfernt, die involvierten Beiträge selbst für Standard-Oberflächen zu kennen und interpretieren zu können, weshalb dieser Aspekt hier zwar als interessantes Phänomen dokumentiert, jedoch nicht weiter interpretiert wird.

5.4 Modifikation der Oberfläche

Sowohl an der Oberfläche der d-Al-Ni-Co Probe, die senkrecht zur [10000]-Richtung gespalten wurde, als auch an der Spaltfläche des ξ' -Al-Pd-Mn wurde eine Oberflächenstrukturierung mit dem dynamischen SFM beobachtet.

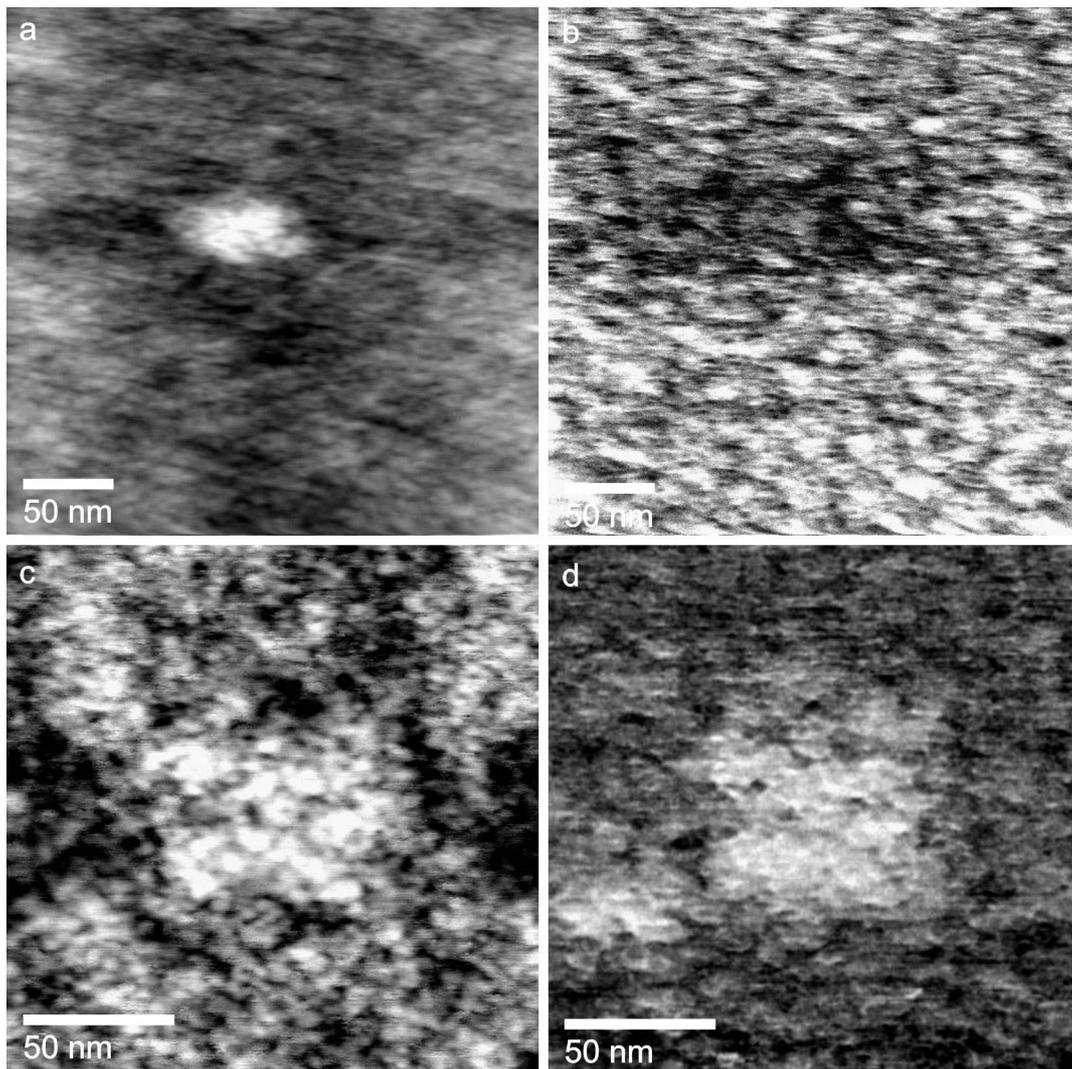


Abbildung 5.11: Modifikation der Oberflächen mit dem dynamischen SFM. Sowohl an der senkrecht zur [10000]-Achse des d-Al-Ni-Co gespaltenen Fläche (a, b) als auch an der senkrecht zur [010]-Achse des ξ' -Al-Pd-Mn Approximanten gespaltenen Fläche (c, d) zeigen die SFM-Aufnahmen in der Bildmitte Bereiche, die zuvor abgebildet wurden und einen veränderten Kontrast aufweisen. Die Bilder a) und c) zeigen jeweils das Topographiesignal, b) und d) die entsprechenden Abbildungen des Dämpfungssignals.

Abbildung 5.11a zeigt einen Bereich der d-Al-Ni-Co Spaltfläche von $294 \times 294 \text{ nm}^2$ Größe, der einen zuvor mehrmals abgebildeten Bereich von etwa $60 \times 60 \text{ nm}^2$ beinhaltet. Dieser Bereich ist deutlich im Bild zu erkennen und erscheint in anderem Kontrast als das restliche Bild. In Bild b) ist das zugehörige Bild des Dämpfungssignals abgebildet, das die Modifikation ebenfalls zeigt. Abbildung 5.11c und d zeigen denselben Effekt am Beispiel des ξ' -Al-Pd-Mn Approximanten.

Im topographischen Bild erscheint der modifizierte Oberflächenbereich in beiden Fällen als Erhöhung, was jedoch nicht notwendigerweise in einer tatsächlichen Topographie-Erhöhung begründet sein muss, sondern verschiedene Ursachen haben kann. Es wäre denkbar, dass die vorangegangenen Abbildungsprozesse eine Veränderung des elektronischen Zustandes des Oberflächenbereiches bewirken, und dies aufgrund einer veränderten Wechselwirkung der Spitze mit der Probe zu einem veränderten Kontrast führt. Interessant ist, dass der modifizierte Bereich im Falle des d-Al-Ni-Co eine verringerte Dämpfung zeigt, während im Falle des ξ' -Al-Pd-Mn eine erhöhte Dämpfung in Erscheinung tritt. Dieser Unterschied könnte durch eine unterschiedliche Modifikation, etwa der elektronischen Struktur, bedingt sein. Es wäre jedoch auch denkbar, dass die unterschiedlichen Dämpfungskontraste ihre Ursache in der unterschiedlichen Natur der Materialien an sich oder in verschiedenen Abbildungsparametern haben.

Aufgrund der Komplexität der zu den SFM-Signalen beitragenden Parameter ist es nicht möglich, die genauen Ursachen für das Zustandekommen der beobachteten Kontraste zu identifizieren (vgl. Kap. 3.3.2). Bedenkt man, dass die Oberflächen durch Spaltprozesse erzeugt wurden, so wäre vorstellbar, dass der Abbildungsprozess eine Art Relaxation oder Umordnung der Oberfläche auf atomarer Skala bewirkt. Ein mögliches Szenario wäre beispielsweise, dass durch das Abrastern eine Art „Ausheilen“ der sich im Nichtgleichgewicht befindenden Oberfläche auf atomarer Skala ermöglicht wird. Etwa ein leichtes Rearrangieren der Atompositionen, das eine Veränderung des elektronischen Zustandes der Oberfläche mit sich bringt. Es wäre denkbar, dass hier die oszillierende Cantilever-Spitze die Oberflächenatome zur Relaxation anregt, vergleichbar etwa mit Prozessen wie der Energieaufnahme aus Phononen während eines Heizprozesses.

5.5 Diskussion

Die in den hier beschriebenen Experimenten angewendete Spaltmethode resultiert in makroskopisch rauen Oberflächen, sodass über die primär interessierenden Oberflächen hinaus zusätzlich Spaltebenen anderer Orientierungen zugänglich waren. Dieser Umstand macht die Notwendigkeit einer sehr genauen Analyse der an den Spaltflächen erhaltenen Messdaten zur Vermeidung einer Fehlinterpretation deutlich. Insbesondere im Falle der [10000]-orientierten d-Al-Ni-Co Spaltprobe erweist sich das raue Spaltverhalten als Quelle zusätzlicher Informationen. Die erhaltenen Ergebnisse von Spaltebenen verschiedener Orientierungen stützen das Konzept der *inclined netplanes* [45] als morphologisch wichtige, stabile Ebenen in der Struktur dekadonaler Quasikristalle. Auf kleinerer Skala sind die Spaltebenen vergleichsweise glatt, bei allen drei untersuchten Proben treten Rauigkeiten auf der Nanometer-Skala auf.

Die mit der Methode der dynamischen SFM erhaltenen Bilder geben keinerlei Hinweise auf die Existenz mechanisch stabiler Cluster. Weder an den Spaltflächen des d-Al-Ni-Co Quasikristalls noch an jenen des ξ' -Al-Pd-Mn Approximanten konnten Strukturen entsprechender Anordnung und Größe gefunden werden. Im Falle der zehnzähligen Oberfläche des d-Al-Ni-Co und des ξ' -Al-Pd-Mn kann kein Zusammenhang der SFM-Aufnahmen mit der Struktur des Materials identifiziert werden. Die Aufnahmen der zweizähligen Spaltebene des d-Al-Ni-Co zeigen deutlich die Richtung der zehnzähligen Achse. Darüber hinaus weist diese Spaltebene Bereiche auf, die stark auf die Existenz morphologisch stabiler *inclined netplanes* hindeuten.

Betrachtet man die an durch Sputtern und Heizen präparierten Quasikristalloberflächen gewonnenen Ergebnisse unter dem Aspekt der Existenz stabiler Cluster, so wäre vorstellbar, dass die Cluster-Struktur während des Temperns wiederhergestellt werden könnte. Dies könnte z. B. im Falle ikosaedrischer Quasikristalle bedeuten, dass die in der Struktur enthaltenen Pseudo-Mackay Ikosaeder in Form von Erhebungen von ein paar Ångström Höhe an einer sonst glatten Oberfläche in Erscheinung treten. Es gibt zahlreiche Veröffentlichungen, die eindrucksvolle STM-Aufnahmen derartig präparierter Oberflächen verschiedener Quasikristalle zeigen (vgl. Kap. 2.4), jedoch wurden bisher keine Hinweise auf die Existenz stabiler Cluster gefunden. Hingegen dokumentieren Fournèe *et al.* [84], dass an der pseudo-zehn-

zähligen Oberfläche des ξ^1 -Al-Pd-Mn Approximanten Atompositionen, die den in der Struktur enthaltenen Clustern zuzuordnen sind, in einer unvollständigen obersten Atomlage bevorzugt besetzt werden. Dies wird dahingehend interpretiert, dass diese Atompositionen energetisch bevorzugt seien und daher eine teilweise Wiederherstellung der Cluster auftritt. Dergleichen wurde an den Oberflächen von Quasikristallen bisher nicht beobachtet, hier scheint die Ausbildung einer glatten, unrekonstruierten, Volumen-terminierten Oberfläche energetisch begünstigt zu sein. Fournèe *et al.* folgern daraus, dass die Stabilität der Cluster nicht nur von diesen selbst abhängt, sondern auch durch deren strukturelle Umgebung beeinflusst wird.

Der Übersichtsartikel von McGrath *et al.* [25] liefert einen guten Überblick über die bis dato vorhandene Literatur (vgl. Kap. 2.4). Quasikristalloberflächen, die nach dem Sputtern bei niederen bis mittleren Temperaturen geheizt wurden, zeigen Cluster-ähnliche Korrugationen [65, 71, 77, 171], jedoch werden keine zehnzählig symmetrischen Bilder der Autokorrelationsfunktion oder Fourier-Transformierten dokumentiert, die eine quasiperiodische Anordnung der Strukturen belegen würden. Tempern bei hohen Temperaturen resultiert in atomar glatten, unrekonstruierten Oberflächen mit Terrassenstruktur. Diese Oberflächen zeigen charakteristische Struktureinheiten auf atomarer Skala [23, 24, 65, 71, 73]. Hier belegen zehnzählig symmetrische Bilder der Autokorrelationsfunktion oder Fourier-Transformierten deutlich die quasiperiodische Ordnung in der Oberfläche. Die Ausbildung atomar glatter Oberflächen scheint somit gegenüber der Wiederherstellung der Strukturcluster an durch Sputtern und Heizen präparierten Oberflächen energetisch begünstigt zu sein.

Ein weiterer Ansatz zur Untersuchung der Clusterstabilität besteht in der Untersuchung der beim Verdampfen von Quasikristallen abgedampften Komponenten. Die Analyse der Cluster in der Gas-Phase von Laser-Verdampftem i -Al-Pd-Mn [172] ergab keinen Hinweis auf eine besondere Stabilität der Cluster. Schmithüsen *et al.* [60] heizten i -Al-Pd-Mn bei sehr hohen Temperaturen und detektierten die von der fünfzähligen Oberfläche abgedampften Komponenten. Offensichtlich werden keine Cluster als ganze Einheiten abgedampft, vielmehr wird zunächst nur Mn detektiert, gefolgt von Al bei weiterer Erhöhung der Temperatur. Pd hingegen wird nicht detektiert.

Neben diesen experimentellen Arbeiten existieren einige wenige theoretische Arbeiten zur Rissausbreitung in Quasikristallen [168, 173]. Diese Simulationen suggerieren die Funktion der Cluster als Struktur-intrinsische Hindernisse, die zur

Ausbildung einer rauen Bruchfläche führen (Abb. 5.12). Die resultierende Oberfläche weist Teile von Clustern sowie Material dazwischen auf [168]. Dieses Ergebnis schmälert die Erwartung, einzelne unversehrte Cluster an Spaltflächen abbilden und insbesondere identifizieren zu können, selbst wenn sie als stabile Einheiten existieren sollten. Jedoch wird den „Clustern“ in diesen Simulationen von vornherein eine erhöhte Stabilität zugeordnet. Berechnungen auf Basis der Strukturmodelle ergeben hingegen, dass sich die Bindungsstärken innerhalb der Clustereinheiten gegenüber jenen außerhalb nicht auszeichnen [174].

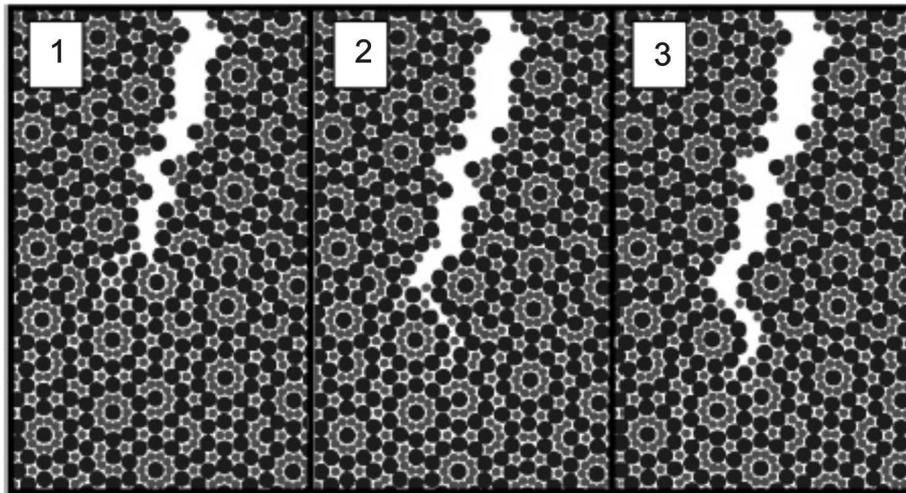


Abbildung 5.12: Simulation der Rissausbreitung in Quasikristallen, aus [168].

Ein Vergleich der hier beschriebenen Ergebnisse mit der Veröffentlichung von Ebert *et al.* [85], die STM-Untersuchungen an Spaltflächen von i-Al-Pd-Mn dokumentiert, zeigt eine verblüffende Ähnlichkeit mit den hier vorgestellten SFM-Aufnahmen. Abbildung 5.13 zeigt die STM-Daten (a) im direkten Vergleich mit den SFM-Daten (b). Jedoch lässt sich diese Beobachtung auf der Basis der Interpretation von Ebert *et al.*, die die gefundenen Strukturen mit den in den untersuchten Quasikristallen vorhandenen Strukturclustern in Verbindung bringen, nicht erklären. Es ist äußerst interessant, dass die Größen der auftretenden Strukturen auf gänzlich verschiedenen Skalen liegen und außerdem die strukturelle Natur der untersuchten Materialien sehr verschieden ist. Während die STM-Aufnahmen Spaltflächen ikosaedrischen Al-Pd-Mn Quasikristalle zeigen, resultieren die SFM-Aufnahmen aus der Untersuchung dekagonaler Al-Ni-Co Quasikristalle und des kristallinen ξ' -Al-Pd-Mn Approximanten. Die Skalen unterscheiden sich teils um eine ganze Größenordnung. Dies ist ein sehr verwirrendes Ergebnis, das sich mit strukturellen

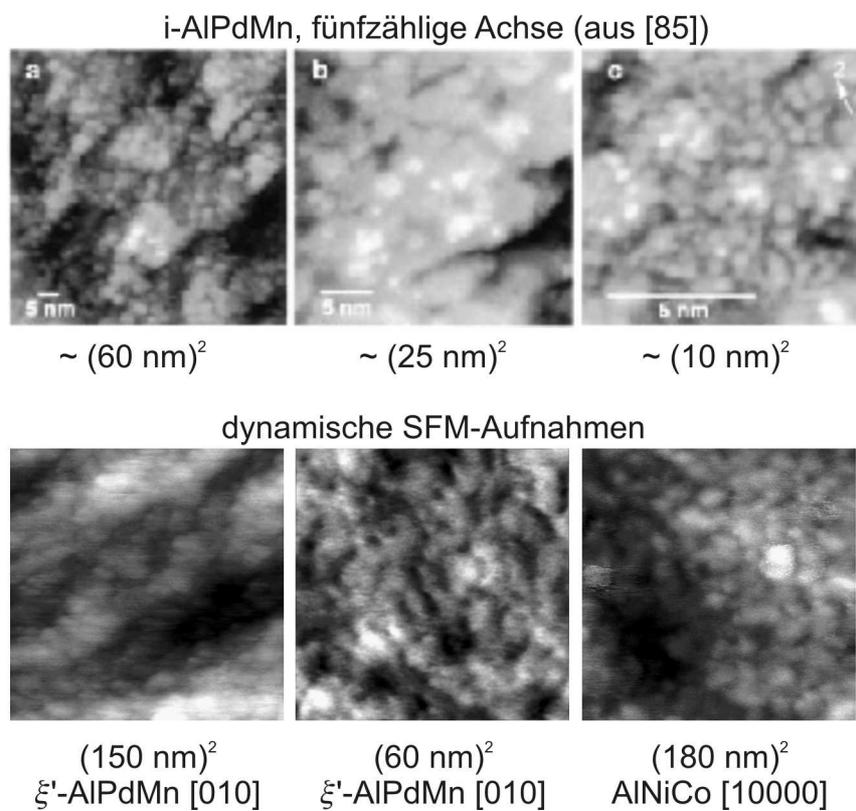
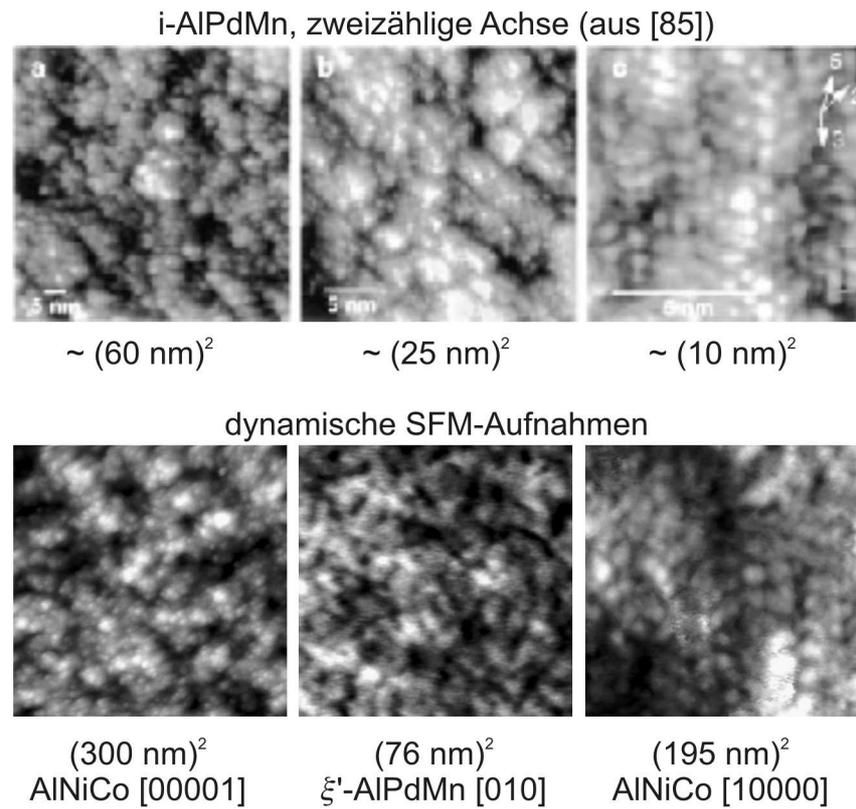


Abbildung 5.13: Vergleich der STM-Daten aus der Literatur [85] mit den Ergebnissen dieser Arbeit.

Argumenten kaum erklären lässt. Ein nahe liegender Gedanke wäre, mit der aus der Thematik der dreidimensionalen Quasikristalle bekannten Skalierungssymmetrie der Cluster zu argumentieren. Jedoch besitzt weder der ξ' -Al-Pd-Mn als niederer Approximant noch der dekadonale Quasikristall diese Eigenschaft. Somit wirft dies die Frage auf, ob die beobachteten Strukturen etwa nur zufällige Rauigkeiten einer Spaltfläche sind und nur wenig von der Struktur des Materials beeinflusst werden.

Die Ergebnisse, die im Rahmen dieser Arbeit an den Spaltflächen gewonnen wurden, geben keinerlei Hinweise auf die Existenz mechanisch stabiler Cluster. Diese Beobachtung ist konsistent mit dem Verhalten derartiger Oberflächen bei Präparation durch Sputtern und Heizen [25, 65, 70, 71, 77, 171], und auch mit theoretischen Simulationen vereinbar [168, 173].

Die Interpretation der von Ebert *et al.* veröffentlichten Spaltexperimente [85, 89] bedarf hingegen einer kritischen Diskussion. Die Ergebnisse sind hinsichtlich der gefundenen Oberflächenstrukturen mit den im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Ergebnissen prinzipiell konform, jedoch interpretieren die Autoren die gefundenen Strukturen als die fundamentalen Struktureinheiten der Quasikristalle, ohne das Gesagte tatsächlich stützen zu können. Auch die Größe der kleinsten an der zehnzähligen Oberfläche des d-Al-Ni-Co gefundenen Strukturen (vgl. Kap. 5.1.1, Abb. 5.2) stimmt etwa mit dem überein, was man für die Abbildung einer der strukturellen Clustersäulen von etwa 2 nm Durchmesser mit dem dynamischen SFM erwarten könnte, berücksichtigt man die Faltung der Form der SFM-Spitze mit der Oberflächenstruktur. Das macht es sehr verlockend, diese kleinsten Strukturen als Cluster zu interpretieren. Eine der grundlegenden Bedingungen, die quasiperiodische Anordnung der Strukturen, ist jedoch nicht erfüllt: Die Autokorrelationsfunktion der SFM-Bilder zeigt keine zehnzählige Symmetrie (vgl. Abb. 5.3). Dies gilt auch für die STM-Aufnahmen von Ebert *et al.* [85, 89], bleibt dort in der Interpretation jedoch unberücksichtigt. Es sei bemerkt, dass die laterale Auflösung in diesen STM-Experimenten besser ist als jene, die das dynamische SFM in dieser Arbeit zuließ (vgl. Kap. 3.3.3). Der kritische Punkt in der Interpretation der Autoren liegt jedoch im Fehlen der Symmetrie in den Bildern der Autokorrelationsfunktion, weshalb eine quasiperiodische Anordnung der abgebildeten Strukturen nicht nachgewiesen wurde. Somit ist eine Identifikation der Strukturen als fundamentale Einheiten quasikristalliner Strukturen nicht möglich. Dieser Aspekt begründet die in dieser Arbeit aufgebrachte Zurückhaltung in der Assoziation des Wortes *Cluster* bei der Charakterisierung der auftretenden Strukturen, dem in der Thematik quasikristalliner Strukturen eine sehr spezifische Bedeutung zukommt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse der Untersuchung von Spaltflächen mit der dynamischen SFM keine Schlüsse hinsichtlich der Existenz mechanisch stabiler Cluster in den Strukturen der untersuchten Quasikristalle und Approximanten zulassen. Dies muss nicht zwingend bedeuten, dass diese Struktureinheiten keine mechanische Stabilität besitzen, jedoch konnte an den untersuchten Spaltflächen mit der im Rahmen dieser Arbeit angewendeten Spaltmethode und der dynamischen SFM als Untersuchungsmethode nicht belegt werden, dass Cluster mit erhöhter mechanischer Stabilität existieren. Darüber hinaus wurde deutlich, dass bei der Auswertung und Interpretation der Daten große Sorgfalt vonnöten ist, insbesondere hinsichtlich der tatsächlichen Orientierung der Spaltebenen. Es zeigt sich, dass die an den Spaltebenen auftretenden Strukturen stark von der Orientierung der Oberflächenebene abhängen.

Im Anschluss an diese Arbeit sind Experimente geplant [175], die weitere Erkenntnisse über die Stabilität der Cluster in quasikristallinen Strukturen und die Eigenschaften der Spaltflächen von Metallverbindungen erhoffen lassen. Insbesondere soll der Frage nachgegangen werden, ob dieses beobachtete Bruchverhalten intrinsisch für quasikristalline Strukturen ist, die Cluster als Strukturelemente enthalten, oder ob dies eine typische Eigenschaft von strukturell komplexen Legierungsphasen (SCAPs: Structurally Complex Alloy Phases), Legierungen im allgemeinen oder sogar Metallen ist. Geplant ist etwa die Untersuchung der Spaltflächen von Al-Ni-Kristallen, Approximanten und Wolfram mit dem STM.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Das Verständnis der Eigenschaften reiner Quasikristalloberflächen ist sowohl wissenschaftlich als auch im Hinblick auf technische Anwendungen von Bedeutung. Einerseits besteht ein ganz grundlegendes Interesse daran, Struktur und Eigenschaften der Oberflächen dieser Materialien zu kennen, andererseits sind die Oberflächen entscheidend für zahlreiche der potentiellen Anwendungen quasikristalliner Materialien.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die zehnzählige (00001)-Oberfläche und die zweizählige (10000)-Oberfläche des d-Al-Ni-Co Quasikristalls, sowie die pseudo-zehnzählige (010)-Oberfläche des ξ' -Al-Pd-Mn Approximanten unter Ultrahochvakuumbedingungen untersucht. Ein zentraler Aspekt ist dabei der Einfluss verschiedener Präparationsbedingungen auf die resultierende Struktur und Morphologie der Oberfläche. Die Präparation erfolgt auf zwei grundlegend verschiedenen Wegen: Die Präparation durch Sputtern und Heizen einerseits, bei der der Oberfläche die Möglichkeit gegeben wird, ins thermodynamische Gleichgewicht zu gelangen, und die Präparation durch Spalten andererseits, die als Einfrieren eines Nichtgleichgewichtszustandes an der Oberfläche betrachtet werden kann.

Sputtern und Heizen

Das Sputtern dieser ternären Metallverbindungen bringt das präferentielle Sputtern bestimmter Komponenten mit sich. Dies führt zu einem Phasenübergang in der Oberflächenschicht. Alle untersuchten Proben zeigen direkt nach dem Sputtern bei Raumtemperatur die Anwesenheit einer kubischen Struktur in der Oberflächenschicht. Die zehnzählige Oberfläche des d-Al-Ni-Co weist eine in fünf Rotationsdomänen vorliegende (110)-Oberfläche mit CsCl-Struktur auf. Die an der zweizähligen Ober-

fläche des d-Al-Ni-Co beobachtete Struktur kann einer eindomänigen (110)-Struktur zugeordnet werden. Das Auftreten einer kubischen Phase an dieser Oberflächenorientierung wird hier erstmals dokumentiert.

Ein unerwartetes Verhalten zeigt die pseudo-zehnzählige (010)-Oberfläche des ξ' -Al-Pd-Mn: Hier tritt die Ausbildung einer fcc (111)-Oberfläche in Erscheinung. Aufgrund der Beobachtungen an i-Al-Pd-Mn würde man jedoch auch hier eine CsCl-Struktur in (110)-Orientierung erwarten.

Das Heizen dieser Oberflächen bei geeigneten Temperaturen führt in allen drei Fällen zu einem Phasenübergang in eine der jeweiligen Volumenstruktur entsprechende Struktur der Oberfläche. SFM- und STM-Untersuchungen zeigen die Ausbildung glatter Terrassenflächen. Ein Hinweis auf eine ausgezeichnete Stabilität der Strukturcluster wird nicht beobachtet.

Im Falle der d-Al-Ni-Co (10000)-Oberfläche und der (010)-Oberfläche des ξ' -Al-Pd-Mn entspricht die Orientierung der Terrassen der jeweiligen Oberflächenorientierung.

Die zehnzählige (00001)-Oberfläche des d-Al-Ni-Co zeigt hingegen eine streifenartige Struktur, bestehend aus sehr großen Terrassen, die entlang der Richtung des Sputterstrahls definiert begrenzt sind und beträchtliche Längen aufweisen. Es treten neben (00001)-Terrassen mehrere Terrassen auf, die bezüglich der (00001)-Oberfläche um wohldefinierte Winkel geneigt sind und *inclined netplanes* zugeordnet werden können. Dies ist der erstmaligen Nachweis der spontanen Ausbildung von *inclined netplanes* als Begrenzungsflächen an einer durch Sputtern und Heizen präparierten Oberfläche und zeigt die Stabilität und morphologische Bedeutung dieser Netzebenen in der Struktur dekadonaler Quasikristalle.

Die Struktur dieser Oberfläche wird durch die Heiztemperatur beeinflusst. Mit zunehmender Temperatur bildet sich eine Terrassenstruktur aus, die keine Vorzugsrichtung erkennen lässt. Das Heizen bei sehr hohen Temperaturen führt schließlich zu einem weiteren Phasenübergang, der vermutlich in einer CsCl-Struktur resultiert.

Das Sputtern der (00001)-Oberfläche bei 400 °C resultiert direkt in einer quasikristallinen Oberflächenstruktur, die sehr große und glatte Terrassen aufweist. Eine Vorzugsrichtung oder *inclined netplanes* werden hier nicht beobachtet.

Auf die quasiperiodische (00001)-Oberfläche wurde in einem ersten Experiment Co aufgedampft, man beobachtet die Bildung eines polykristallinen Films mit fcc-Struktur.

RHEED-Experimente an der gesputterten und geheizten d-Al-Ni-Co (10000)-Oberfläche zeigen ein ungewöhnliches, bisher nicht dokumentiertes Verhalten der Beugungsmuster. Anstelle von reflexartigen Beugungsintensitäten werden Beugungstreifen

beobachtet, die sich unter azimuthaler Drehung krümmen. Dieses Verhalten lässt sich anhand einer „Entartung“ der Stangen des reziproken Oberflächengitters zu senkrechten Platten erklären. Verantwortlich hierfür ist die Quasiperiodizität der Struktur. An anderer, rauerer Stelle dieser Oberfläche wird der Einfluss der *inclined netplanes* auf das Beugungsbild beobachtet.

Auf der pseudo-zehnzähligen (010)-Oberfläche des ξ' -Al-Pd-Mn gelang erstmals das epitaktische Aufwachsen einer Monolage Sb. LEED- und HAS-Untersuchungen belegen, dass die Sb-Monolage die Struktur der Substratoberfläche übernimmt.

Spaltflächen

Das Spalten der d-Al-Ni-Co Quasikristalle erfolgte senkrecht zur zehnzähligen [00001]-Achse und senkrecht zur zweizähligen [10000]-Achse, ξ' -Al-Pd-Mn wurde senkrecht zur pseudo-zehnzähligen [010]-Achse gespalten. Die resultierenden Flächen weisen in SFM-Untersuchungen glatte Bereiche auf, die Strukturen von einigen Nanometern Größe zeigen. Besonderes Interesse galt hier der Frage, ob sich die Clusterstruktur der Materialien an den Spaltflächen zeigt und auf eine außergewöhnlich hohe Stabilität der Cluster hindeutet.

Die zehnzählige (00001)-Spaltfläche des d-Al-Ni-Co zeigt kleinste Strukturen, deren Größe mit jener der dekadagonalen Clustersäulen der Struktur vergleichbar ist. Jedoch wird keine quasiperiodische Anordnung dieser Strukturen gefunden, die einen Zusammenhang mit der quasikristallinen Struktur belegen würde.

Die durch Spalten senkrecht zur [10000]-Achse des d-Al-Ni-Co erzeugte Oberfläche zeigt eine deutliche Vorzugsrichtung, die der Richtung der zehnzähligen Achse zugeordnet werden kann. Jedoch lässt sich die Größe der beobachteten Strukturen der dekadagonalen Struktur nicht zuordnen.

Diese Spaltfläche weist neben [10000]-orientierten Flächen weitere Flächen auf, die bezüglich der (10000)-Fläche geneigt sind und sich anhand ihrer Orientierung *inclined netplanes* zuordnen lassen. Dies ist ein weiteres Ergebnis der Arbeit, das die morphologische Bedeutung und Stabilität der *inclined netplanes* belegt.

Die Spaltfläche senkrecht zur [010]-Achse des ξ' -Al-Pd-Mn zeigt sehr verschiedene Strukturen, die von Bereichen unterschiedlicher Orientierung stammen. Die Periodizitäten der orthorhombischen Einheitszelle sind nicht zu erkennen.

Die Untersuchung der Spaltflächen ergab keine Hinweise darauf, dass sich die in den untersuchten Materialien enthaltenen Strukturcluster durch eine außergewöhnlich hohe strukturelle Stabilität auszeichnen. Es zeigt sich, dass bei der Interpretation der an Spaltflächen mit dem SFM gewonnenen Daten Vorsicht geboten ist hinsichtlich der tatsächlichen Orientierung der untersuchten Spaltebene. Ein Vergleich mit der Literatur legt die Vermutung nahe, dass die gefundenen Strukturen zufällige Rauigkeiten sein könnten und nur wenig von der Struktur des Materials beeinflusst werden. Dies motiviert die Untersuchung der Spaltflächen weiterer strukturell komplexer, kristalliner Legierungen oder elementarer Metalle. Derartige Experimente könnten zeigen, ob das Spaltverhalten der hier untersuchten Quasikristalle und Approximanten intrinsisch ist für Materialien, die Strukturcluster enthalten, oder aber typisch für Legierungen oder Metalle an sich.

Die Existenz, Stabilität und morphologische Bedeutung der *inclined netplanes* in den Strukturen dekadonaler Quasikristalle konnte anhand der Ergebnisse dieser Arbeit eindrucksvoll gezeigt werden. Sowohl das Auftreten von Oberflächen mit der Orientierung dieser Netzebenen an der [10000]-Spaltfläche, als auch ihre spontane Ausbildung an der durch Sputtern und Heizen präparierten (00001)-Oberfläche des d-Al-Ni-Co Quasikristalls belegen die ausgezeichnete Stabilität der *inclined netplanes*. Dieses Ergebnis motiviert eine detaillierte Untersuchung dieser Flächen mit oberflächensensitiven Beugungsmethoden und die hochaufgelöste Abbildung der Oberflächenstruktur mit dem STM.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, wie empfindlich die Oberflächeneigenschaften von Quasikristallen und Approximanten von den Präparationsbedingungen abhängen. Dies gilt gleichermaßen für die strukturellen, stöchiometrischen und morphologischen Eigenschaften dieser Oberflächen. Die Arbeit leistet einen Beitrag zur Klärung der zentralen Fragestellungen nach der Stabilität und morphologischen Bedeutung der Strukturcluster in quasikristallinen Strukturen und jener der *inclined netplanes* in dekadonalen Quasikristallen. Gleichzeitig werfen die gewonnenen Erkenntnisse zahlreiche weitere interessante Fragestellungen auf, denen im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr nachgegangen werden konnte.

Die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit wurden auf nationalen und internationalen Konferenzen präsentiert und sind in internationalen Fachzeitschriften veröffentlicht oder zur Veröffentlichung akzeptiert. Eine Übersicht findet sich im Anschluss an das Literaturverzeichnis der Arbeit.

Literaturverzeichnis

- [1] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J.W. Cahn: Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry.
Physical Review Letters 53 (1984) 1951-1953.
- [2] P.W. Stephens and A.I. Goldman: Sharp Diffraction Maxima from an Icosahedral Glass.
Physical Review Letters 56 (1986) 1168-1171.
- [3] A.I. Goldman and P.W. Stephens: Anisotropic Packing and Diffraction-Peak Shifts in Icosahedral Glasses.
Physical Review B 37 (1988) 2826-2828.
- [4] L. Pauling: Apparent Icosahedral Symmetry Is Due to Directed Multiple Twinning of Cubic-Crystals.
Nature 317 (1985) 512-514.
- [5] D. Levine and P.J. Steinhardt: Quasicrystals - a New Class of Ordered Structures.
Physical Review Letters 53 (1984) 2477-2480.
- [6] International Union of Crystallography, Report of the Executive Committee for 1991.
Acta Crystallographica A 47 (1992) 922-946.
- [7] C. Janot: Quasicrystals - A Primer, Oxford Science Publications (1994).
- [8] I.R. Fisher, M.J. Kramer, Z. Islam, T.A. Wiener, A. Kracher, A.R. Ross, T.A. Lograsso, A.I. Goldman and P.C. Canfield: Growth of large single-grain quasicrystals from high-temperature metallic solutions.
Materials Science and Engineering A 294 (2000) 10-16.
- [9] A.-P. Tsai in *Physical Properties of Quasicrystals*. 2. Metallurgy of Quasicrystals. Z.M. Stadnik (Ed.), Springer Series in Solid-State Sciences Vol. 126 (1999) 5-50.
- [10] A.P. Tsai: "Back to the future" - An account discovery of stable quasicrystals.
Accounts of Chemical Research 36 (2003) 31-38.

- [11] A.P. Tsai, J.Q. Guo, E. Abe, H. Takakura and T.J. Sato: Alloys - A stable binary quasicrystal.
Nature 408 (2000) 537-538.
- [12] *Physical Properties of Quasicrystals*, Z.M. Stadnik (Ed.), Springer Series in Solid-State Sciences Vol. 126 (1999).
- [13] J.M. Dubois: Quasicrystals.
Journal of Physics C 13 (2001) 7753-7762.
- [14] J.M. Dubois in *Quasicrystals - An Introduction to Structure, Physical Properties, and Applications*. 26. Bulk and Surface Properties of Quasicrystalline Materials and Their Potential Applications. J.-B. Suck, M. Schreiber, P. Häussler (Eds.), Springer Series in Materials Science Vol. 55 (2002) 507-538.
- [15] Ö. Rapp in *Physical Properties of Quasicrystals*. 5. Electronic Transport Properties of Quasicrystals - Experimental Results. Z.M. Stadnik (Ed.), Springer Series in Solid-State Sciences Vol. 126 (1999) 127-167.
- [16] P. Archambault and C. Janot: Thermal conductivity of quasicrystals and associated processes.
MRS Bulletin 22 (1997) 48-53.
- [17] P.C. Gibbons and K.F. Kelton in *Physical Properties of Quasicrystals*. 12. Toward Industrial Applications. Z.M. Stadnik (Ed.), Springer Series in Solid-State Sciences Vol. 126 (1999) 403-431.
- [18] J.M. Dubois: New prospects from potential applications of quasicrystalline materials.
Materials Science and Engineering A 294 (2000) 4-9.
- [19] N. Rivier: Wetting on Quasicrystals, in *New Horizons in Quasicrystals*. A.I. Goldman, D.J. Sordelet, P.A. Thiel, J.M. Dubois (Eds.). World Scientific, Singapore. (1997) 188-199.
- [20] P.A. Thiel, A.I. Goldman and C.J. Jenks in *Physical Properties of Quasicrystals*. 10. Surface Science of Quasicrystals. Z.M. Stadnik (Ed.), Springer Series in Solid-State Sciences Vol. 126 (1999) 327-359.
- [21] M. Gierer, A. Mikkelsen, M. Gräber, P. Gille and W. Moritz: Quasicrystalline surface order on decagonal $\text{Al}_{72.1}\text{Ni}_{11.5}\text{Co}_{16.4}$: An investigation with spot profile analysis LEED.
Surface Science 463 (2000) L654-L660.

- [22] M. Gierer, M.A. Van Hove, A.I. Goldman, Z. Shen, S.L. Chang, P.J. Pinhero, C.J. Jenks, J.W. Andereg, C.M. Zhang and P.A. Thiel: Fivefold surface of quasicrystalline AlPdMn: Structure determination using low-energy-electron diffraction.
Physical Review B 57 (1998) 7628-7641.
- [23] M. Kishida, Y. Kamimura, R. Tamura, K. Edagawa, S. Takeuchi, T. Sato, Y. Yokoyama, J.Q. Guo and A.P. Tsai: Scanning tunneling microscopy of an Al-Ni-Co decagonal quasicrystal.
Physical Review B 65 (2002) art. no. 094208.
- [24] J. Ledieu, R. McGrath, R.D. Diehl, T.A. Lograsso, D.W. Delaney, Z. Papadopolos and G. Kasner: Tiling of the fivefold surface of Al₇₀Pd₂₁Mn₉.
Surface Science 492 (2001) L729-L734.
- [25] R. McGrath, J. Ledieu, E.J. Cox and R.D. Diehl: Quasicrystal surfaces: structure and potential as templates.
Journal of Physics C 14 (2002) R119-R144.
- [26] T. Janssen: Crystallography of Quasi-Crystals.
Acta Crystallographica A 42 (1986) 261-271.
- [27] W. Steurer, T. Haibach, B. Zhang, S. Kek and R. Lück: The Structure of Decagonal Al₇₀Ni₁₅Co₁₅.
Acta Crystallographica B 49 (1993) 661-675.
- [28] P. Penrose: The Role of Aesthetics in Pure and Applied Mathematical Research.
Bull. Inst. Math. Appl. 10 (1974) 266-271.
- [29] D. Levine and P.J. Steinhardt: Quasi-Crystals. 1. Definition and Structure.
Physical Review B 34 (1986) 596-616.
- [30] C.L. Henley, V. Elser and M. Mihalkovic: Structure determinations for random-tiling quasicrystals.
Zeitschrift für Kristallographie 215 (2000) 553-568.
- [31] W. Steurer and T. Haibach in *Physical Properties of Quasicrystals*. 3. Crystallography of Quasicrystals. Z.M. Stadnik (Ed.), Springer Series in Solid-State Sciences Vol. 126 (1999) 51-89.
- [32] *Coverings of Discrete Quasiperiodic Sets*, P. Kramer, Z. Papadopolos (Eds.), Springer Tracts in Modern Physics Vol. 180 (2003).
- [33] P. Gummelt: Penrose tilings as coverings of congruent decagons.
Geometriae Dedicata 62 (1996) 1-17.

- [34] T.R. Welberry: Optical Transform and Monte-Carlo Study of Phason Fluctuations in Quasi-Periodic Tilings.
Journal of Applied Crystallography 24 (1991) 203-211.
- [35] W. Sun and K. Hiraga: Formation and structures of decagonal quasi-crystals in the Al–Ni–Ru system.
Materials Science and Engineering A 294-296 (2000) 147-151.
- [36] E. Abe and A.P. Tsai: Structure of a metastable Al₃Ni decagonal quasicrystal: comparison with a highly perfect Al₇₂Ni₂₀Co₈.
Journal of Alloys and Compounds 342 (2002) 96-100.
- [37] A.P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto: Stable Decagonal Al-Co-Ni and Al-Co-Cu Quasicrystals.
Materials Transactions JIM 30 (1989) 463-473.
- [38] A. Cervellino, T. Haibach and W. Steurer: Structure solution of the basic decagonal Al-Co-Ni phase by the atomic surfaces modelling method.
Acta Crystallographica B 58 (2002) 8-33.
- [39] S. Ritsch, C. Beeli, H.U. Nissen, T. Gödecke, M. Scheffer and R. Lück: Highly perfect decagonal Al-Co-Ni quasicrystals.
Philosophical Magazine Letters 74 (1996) 99-106.
- [40] S. Ritsch, C. Beeli, H.U. Nissen, T. Gödecke, M. Scheffer and R. Lück: The existence regions of structural modifications in decagonal Al-Co-Ni.
Philosophical Magazine Letters 78 (1998) 67-75.
- [41] Abbildung von W. Steurer.
- [42] T. Gödecke, M. Scheffer, R. Lück, S. Ritsch and C. Beeli: Isothermal sections of phase equilibria in the Al-AlCo-AlNi system.
Zeitschrift für Metallkunde 89 (1998) 687-698.
- [43] M. Scheffer, T. Gödecke, R. Lück, S. Ritsch and C. Beeli: Phase equilibria of the decagonal AlCoNi phase.
Zeitschrift für Metallkunde 89 (1998) 270-278.
- [44] F. Gähler and M. Reichert: Cluster models of decagonal tilings and quasicrystals.
Journal of Alloys and Compounds 342 (2002) 180-185.
- [45] W. Steurer and A. Cervellino: Quasiperiodicity in decagonal phases forced by inclined net planes?
Acta Crystallographica A 57 (2001) 333-340.

- [46] Abbildung von A.P. Tsai.
- [47] J.B. Suck in *Quasicrystals - An Introduction to Structure, Physical Properties, and Applications*. 1. Prehistory of Quasicrystals. J.-B. Suck, M. Schreiber, P. Häussler (Eds.), Springer Series in Materials Science Vol. 55 (2002) 3-16.
- [48] M. Boudard, M. Deboissieu, C. Janot, G. Heger, C. Beeli, H.U. Nissen, H. Vincent, R. Ibberson, M. Audier and J.M. Dubois: Neutron and X-Ray Single-Crystal Study of the AlPdMn Icosahedral Phase.
Journal of Physics C 4 (1992) 10149-10168.
- [49] T. Gödecke and R. Lück: The Aluminum Palladium Manganese System in the Range from 60 to 100 at-Percent Al.
Zeitschrift für Metallkunde 86 (1995) 109-121.
- [50] R. Lück in *Quasicrystals - An Introduction to Structure, Physical Properties, and Applications*. 10. Production of Quasicrystalline Alloys and Phase Diagrams. J.-B. Suck, M. Schreiber, P. Häussler (Eds.), Springer Series in Materials Science Vol. 55 (2002) 221-232.
- [51] M. Boudard, H. Klein, M. de Boissieu, M. Audier and H. Vincent: Structure of quasicrystalline approximant phase in the Al-Pd-Mn system.
Philosophical Magazine A 74 (1996) 939-956.
- [52] T.M. Schaub, D.E. Bürgler, H.J. Güntherodt, J.B. Suck and M. Audier: The Surface-Structure of Icosahedral Al₆₈Pd₂₃Mn₉ Measured by STM and LEED.
Applied Physics A 61 (1995) 491-501.
- [53] C.J. Jenks, J.W. Burnett, D.W. Delaney, T.A. Lograsso and P.A. Thiel: Effect of sputtering gas on the surface composition of an Al-Pd-Mn quasicrystal.
Applied Surface Science 157 (2000) 23-28.
- [54] Z. Shen, C.J. Jenks, J. Anderegg, D.W. Delaney, T.A. Lograsso, P.A. Thiel and A.I. Goldman: Structure and stability of the twofold surface of icosahedral Al-Pd-Mn by low-energy electron diffraction and x-ray photoemission spectroscopy.
Physical Review Letters 78 (1997) 1050-1053.
- [55] Z. Shen, M.J. Kramer, C.J. Jenks, A.I. Goldman, T. Lograsso, D. Delaney, M. Heinzig, W. Raberg and P.A. Thiel: Crystalline surface structures induced by ion sputtering of Al-rich icosahedral quasicrystals.
Physical Review B 58 (1998) 9961-9971.

- [56] Z. Shen, W. Raberg, M. Heinzig, C.J. Jenks, V. Fournee, M.A. Van Hove, T.A. Lograsso, D. Delaney, T. Cai, P.C. Canfield, I.R. Fisher, A.I. Goldman, M.J. Kramer and P.A. Thiel: A LEED comparison of structural stabilities of the three high-symmetry surfaces of Al-Pd-Mn bulk quasicrystals. *Surface Science* 450 (2000) 1-11.
- [57] D. Naumovic, P. Aebi, L. Schlapbach, C. Beeli, T.A. Lograsso and D.W. Delaney: Study of the 5-fold and 2-fold i-AlPdMn Surfaces by Full-Hemispherical X-Ray Photoelectron Diffraction, in *Proceedings of the 6th International Conference on Quasicrystals*. S. Takeuchi, T. Fujiwara (Eds.). World Scientific, Singapore. (1998) 749.
- [58] D. Naumovic, P. Aebi, L. Schlapbach, C. Beeli, T.A. Lograsso and D.W. Delaney: Quasicrystalline nature of quasicrystal surfaces: A photoemission study. *Physical Review B* 60 (1999) R16330-R16333.
- [59] B. Bolliger, M. Erbudak, D.D. Vvedensky, M. Zurkirch and A.R. Kortan: Surface structural transitions on the icosahedral quasicrystal Al₇₀Pd₂₀Mn₁₀. *Physical Review Letters* 80 (1998) 5369-5372.
- [60] F. Schmithüsen, G. Cappello, M. de Boissieu, M. Boudard, F. Comin and J. Chevrier: Study of the response of the fivefold i-AlPdMn surface to different temperature treatments. *Surface Science* 444 (2000) 113-122.
- [61] F. Shi, Z. Shen, D.W. Delaney, A.I. Goldman, C.J. Jenks, M.J. Kramer, T. Lograsso, P.A. Thiel and M.A. Van Hove: The surface structure of a beta-Al(Cu_{1-x}Fe_x)-(110) film formed on an AlCuFe quasicrystal substrate, analyzed by dynamical LEED. *Surface Science* 411 (1998) 86-98.
- [62] D. Rouxel, M. Gavatz, P. Pigeat, B. Weber and P. Plaindoux: Auger Electron Microprobe Analysis of Surface of Al₆₂Cu_{25.5}Fe_{12.5} Quasicrystal. First Steps of Oxidation. in *New Horizons in Quasicrystals*. A.I. Goldman, D.J. Sordelet, P.A. Thiel, J.M. Dubois (Eds.). World Scientific, Singapore. (1997) 173.
- [63] Z. Shen, P.J. Pinhero, T.A. Lograsso, D.W. Delaney, C.J. Jenks and P.A. Thiel: The five-fold surface of quasicrystalline AlCuFe: preparation and characterization with LEED and AES. *Surface Science* 385 (1997) L923-L929.
- [64] M. Zurkirch, B. Bolliger, M. Erbudak and A.R. Kortan: Structural transformations at the surface of the decagonal quasicrystal Al₇₀Co₁₅Ni₁₅. *Physical Review B* 58 (1998) 14113-14116.

- [65] E.J. Cox, J. Ledieu, R. McGrath, R.D. Diehl, C.J. Jenks and I. Fisher: The tenfold Surface of the decagonal $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{11}\text{Co}_{17}$ Quasicrystal studied by LEED, SPA-LEED, AES and STM.
Mat. Res. Soc. Proc. (2001) K11.3.
- [66] M. Shimoda, J.Q. Guo, T.J. Sato and A.P. Tsai: Surface structure and structural transition of decagonal Al-Ni-Co quasicrystal.
Surface Science 454 (2000) 11-15.
- [67] C. Cecco, M. Albrecht, H. Wider, A. Maier, G. Schatz, G. Krausch and P. Gille: Surface structure induced by Ar^+ -bombardment of decagonal AlNiCo.
Journal of Alloys and Compounds 342 (2002) 437-440.
- [68] M. Zurkirch, M. Erbudak and A.R. Kortan, in *Proceedings of the 6th International Conference on Quasicrystals*. S. Takeuchi, T. Fujiwara (Eds.). World Scientific, Singapore. (1998) 67.
- [69] M. Gierer, M.A. VanHove, A.I. Goldman, Z. Shen, S.L. Chang, C.J. Jenks, C.M. Zhang and P.A. Thiel: Structural analysis of the fivefold symmetric surface of the $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{21}\text{Mn}_9$ quasicrystal by low energy electron diffraction.
Physical Review Letters 78 (1997) 467-470.
- [70] T. Cai, F. Shi, Z. Shen, M. Gierer, A.I. Goldman, M.J. Kramer, C.J. Jenks, T.A. Lograsso, D.W. Delaney, P.A. Thiel and M.A. Van Hove: Structural aspects of the fivefold quasicrystalline Al-Cu-Fe surface from STM and dynamical LEED studies.
Surface Science 495 (2001) 19-34.
- [71] Z. Shen, C.R. Stoldt, C.J. Jenks, T.A. Lograsso and P.A. Thiel: Fine structure on flat surfaces of quasicrystalline Al-Pd-Mn.
Physical Review B 60 (1999) 14688-14694.
- [72] T.M. Schaub, D.E. Bürgler, H.J. Güntherodt and J.B. Suck: Investigation of the Icosahedral Quasi-Crystal $\text{Al}_{68}\text{Pd}_{23}\text{Mn}_9$ by LEED and STM.
Zeitschrift für Physik B - Condensed Matter 96 (1994) 93-96.
- [73] T.M. Schaub, D.E. Bürgler, H.J. Güntherodt and J.B. Suck: Quasi-Crystalline Structure of Icosahedral $\text{Al}_{68}\text{Pd}_{23}\text{Mn}_9$ Resolved by Scanning-Tunneling-Microscopy.
Physical Review Letters 73 (1994) 1255-1258.
- [74] T.M. Schaub, D.E. Bürgler, C.M. Schmidt and H.J. Güntherodt: Investigation of non-crystalline surfaces by scanning tunneling microscopy.
Journal of Non-Crystalline Solids 207 (1996) 748-754.

- [75] G. Kasner, Z. Papadopolos, P. Kramer and D.E. Bürgler: Surface structure of i -Al₆₈Pd₂₃Mn₉: An analysis based on the T*((2F)) tiling decorated by Bergman polytopes.
Physical Review B 60 (1999) 3899-3907.
- [76] D. Rouxel, T.H. Cai, C.J. Jenks, T.A. Lograsso, A. Ross and P.A. Thiel: Structural aspects of the threefold surface of icosahedral Al-Pd-Mn.
Surface Science 461 (2000) L521-L527.
- [77] J. Ledieu, A.W. Munz, T.M. Parker, R. McGrath, R.D. Diehl, D.W. Delaney and T.A. Lograsso: Structural study of the five-fold surface of the Al₇₀Pd₂₁Mn₉ quasicrystal.
Surface Science 433-435 (1999) 666-671.
- [78] Z. Papadopolos, G. Kasner, J. Ledieu, E.J. Cox, N.V. Richardson, Q. Chen, R.D. Diehl, T.A. Lograsso, A.R. Ross and R. McGrath: Bulk termination of the quasicrystalline fivefold surface of Al₇₀Pd₂₁Mn₉.
Physical Review B 66 (2002) art. no. 184207.
- [79] T. Cai, V. Fournee, T. Lograsso, A. Ross and P.A. Thiel: STM study of the atomic structure of the icosahedral Al-Cu-Fe fivefold surface.
Physical Review B 65 (2002) art. no. 140202.
- [80] D. Naumovic, P. Aebi, C. Beeli and L. Schlapbach: Temperature-induced phase transition observed at a fivefold icosahedral quasicrystalline AlPdMn surface.
Surface Science 435 (1999) 302-306.
- [81] D. Naumovic, P. Aebi, L. Schlapbach, C. Beeli, K. Kunze, T.A. Lograsso and D.W. Delaney: Formation of a stable decagonal quasicrystalline Al-Pd-Mn surface layer.
Physical Review Letters 87 (2001) art. no. 195506.
- [82] J. Ledieu, C.A. Muryn, G. Thornton, G. Cappello, J. Chevrier, R.D. Diehl, T.A. Lograsso, D. Delaney and R. McGrath: Decomposition of the five-fold surface of Al₇₀Pd₂₁Mn₉ at elevated temperature.
Materials Science and Engineering A 294 (2000) 871-873.
- [83] B. Bolliger, M. Erbudak, D.D. Vvedensky and A.R. Kortan: Decagonal epilayers on the icosahedral quasicrystal Al₇₀Pd₂₀Mn₁₀.
Physical Review Letters 82 (1999) 763-766.
- [84] V. Fournee, A.R. Ross, T.A. Lograsso, J.W. Anderegg, C. Dong, M. Kramer, I.R. Fisher, P.C. Canfield and P.A. Thiel: Surface structures of approximant phases in the Al-Pd-Mn system.
Physical Review B 66 (2002) art. no. 165423.

- [85] P. Ebert, M. Feuerbacher, N. Tamura, M. Wollgarten and K. Urban: Evidence for a cluster-based structure of AlPdMn single quasicrystals. *Physical Review Letters* 77 (1996) 3827-3830.
- [86] P. Ebert, F. Yue and K. Urban: Surface structures of cleaved icosahedral Al-Pd-Mn single quasicrystals after heat treatment. *Physical Review B* 57 (1998) 2821-2825.
- [87] P. Ebert, F. Kluge and K. Urban: Evidence for a two-step evolution of the surface structure during heat treatment of cleaved icosahedral Al-Pd-Mn single quasicrystals. *Surface Science* 435 (1999) 312-316.
- [88] P. Ebert, F. Kluge, B. Grushko and K. Urban: Evolution of the composition and structure of cleaved and heat-treated icosahedral Al-Pd-Mn quasicrystal surfaces. *Physical Review B* 60 (1999) 874-880.
- [89] P. Ebert, F. Kluge, M. Yurechko, B. Grushko and K. Urban: Structure and composition of cleaved and heat-treated tenfold surfaces of decagonal Al-Ni-Co quasicrystals. *Surface Science* 523 (2003) 298-306.
- [90] C. Cecco, C. Barth, P. Gille, M. Feuerbacher, G. Krausch and M. Reichling: Cleaved Surfaces of d-AlNiCo and ξ' -AlPdMn. *Journal of Non-Crystalline Solids (accepted)* (2003)
- [91] P. Gille, P. Dreier, M. Gräber and T. Scholpp: Large single-grain AlCoNi quasicrystals grown by the Czochralski method. *Journal of Crystal Growth* 207 (1999) 95-101.
- [92] T.J. Sato, T. Hirano and A.P. Tsai: Single-crystal growth of the decagonal Al-Ni-Co quasicrystal. *Journal of Crystal Growth* 191 (1998) 545-552.
- [93] A.P. Tsai, T.J. Sato, J.Q. Guo and T. Hirano: Growing perfect quasicrystals. *Journal of Non-Crystalline Solids* 252 (1999) 833-838.
- [94] Y. Yokoyama, A.P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto: Production of Quasi-Crystalline Al-Pd-Mn Alloys with Large Single Domain Size. *Materials Transactions JIM* 32 (1991) 1089-1097.
- [95] M. de Boissieu, M. Durandcharre, P. Bastie, A. Carabelli, M. Boudard, M. Bessiere, S. Lefebvre, C. Janot and M. Audier: Centimeter-Size Single Grain of the Perfect Al-Pd-Mn Icosahedral Phase. *Philosophical Magazine Letters* 65 (1992) 147-153.

- [96] M. Wollgarten, M. Beyss, K. Urban, H. Liebertz and U. Köster: Direct Evidence for Plastic-Deformation of Quasi-Crystals by Means of a Dislocation Mechanism.
Physical Review Letters 71 (1993) 549-552.
- [97] C.J. Jenks, D.W. Delaney, T.E. Bloomer, S.L. Chang, T.A. Lograsso, Z. Shen, C.M. Zhang and P.A. Thiel: Preparation of well-defined samples of AlPdMn quasicrystals for surface studies.
Applied Surface Science 103 (1996) 485-493.
- [98] Die zehnzählige Oberfläche des d-Al-Ni-Co Quasikristalls lässt sich auf diese Art und Weise präparieren (W. Theis, persönliche Mitteilung).
- [99] C.J. Jenks, T.E. Bloomer, M.J. Kramer, T.A. Lograsso, D.W. Delaney, A.R. Ross, D.J. Sordelet, M.F. Besser and P.A. Thiel: Determination of Auger sensitivity factors for Al-rich quasicrystals.
Applied Surface Science 180 (2001) 57-64.
- [100] M. Henzler und W. Göpel: Oberflächenphysik des Festkörpers.
Teubner-Studienbücher: Physik (1991).
- [101] G. Ertl and J. Küppers: Low Energy Electrons and Surface Chemistry.
Monographs in Modern Chemistry, H.F. Ebel (Ed.), Verlag Chemie, GmbH Vol. 4 (1974).
- [102] G.L. Price in *Surface Analysis Methods in Materials Science*. Reflection High Energy Electron Diffraction. D.J. O'Connor, B.A. Sexton, R.S.C. Smart (Eds.), Springer Series in Surface Science Vol. 23 (1992).
- [103] D. Farias and K.H. Rieder: Atomic beam diffraction from solid surfaces.
Reports on Progress in Physics 61 (1998) 1575-1664.
- [104] H. Tröger: *Heliumstreuung an reinen und adsorbatbedeckten Halbleiter-Oberflächen*. Dissertation, Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik (1999).
- [105] E. Bauer: Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen I.
Zeitschrift für Kristallographie 110 (1958) 372.
- [106] E. Bauer: Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen II.
Zeitschrift für Kristallographie 110 (1958) 395.
- [107] M. Henzler: Growth of epitaxial monolayers.
Surface Science 358 (1996) 809-819.

- [108] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel: Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy.
Physical Review Letters 49 (1982) 57-61.
- [109] G. Binnig and H. Rohrer: Scanning Tunneling Microscopy.
Helvetica Physica Acta 55 (1982) 726-735.
- [110] J. Tersoff and D.R. Hamann: Theory of the Scanning Tunneling Microscope.
Physical Review B 31 (1985) 805-813.
- [111] J. Tersoff and D.R. Hamann: Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope.
Physical Review Letters 50 (1983) 1998-2001.
- [112] G. Binnig, C.F. Quate and C. Gerber: Atomic Force Microscope.
Physical Review Letters 56 (1986) 930-933.
- [113] J. Israelachvili: Intermolecular & Surface Forces.
Academic Press Limited, London (1991).
- [114] C. Argento and R.H. French: Parametric tip model and force-distance relation for Hamaker constant determination from atomic force microscopy.
Journal of Applied Physics 80 (1996) 6081-6090.
- [115] M. Saint Jean, S. Hudlet, C. Guthmann and J. Berger: Van der Waals and capacitive forces in atomic force microscopies.
Journal of Applied Physics 86 (1999) 5245-5248.
- [116] A.L. Shluger, A.I. Livshits, A.S. Foster and C.R.A. Catlow: Models of image contrast in scanning force microscopy on insulators.
Journal of Physics C 11 (1999) R295-R322.
- [117] E. Meyer: Atomic Force Microscopy.
Progress in Surface Science 41 (1992) 3-49.
- [118] C. Barth: *Atomar aufgelöste Kraftmikroskopie auf ionischen Oberflächen: Fluoride, Calcit und Saphir*. Dissertation, Ludwigs-Maximilians-Universität München, Fakultät für Chemie und Pharmazie (2001).
- [119] Noncontact Atomic Force Microscopy. *Nanoscience and Technology Series*, S. Morita, R. Wiesendanger, E. Meyer (Eds.), Springer Verlag (2002).
- [120] G. Binnig and H. Rohrer: In touch with atoms.
Reviews of Modern Physics 71 (1999) S324-S330.
- [121] Siehe [122], Kapitel 7.2.2.

- [122] M. Albrecht: *Strukturelle und physikalische Eigenschaften von 3d-Übergangsmetallfilmen auf Ru(0001) und Pt(111) und alternative Wege zur Nanostrukturierung*. Dissertation, Universität Konstanz, Fakultät für Physik (1999)
- [123] M. Boudard and M. de Boissieu in *Physical Properties of Quasicrystals*. Structure of the Al-Ni-Co Decagonal Quasicrystal. Z.M. Stadnik (Ed.), Springer Series in Solid-State Sciences Vol. 126 (1999) 119-124.
- [124] A. Yamamoto and S. Weber: Five-dimensional superstructure model of decagonal Al-Ni-Co quasicrystals.
Physical Review Letters 78 (1997) 4430-4433.
- [125] P. Gille, R.-U. Barz and L.M. Zhang in *Abschlussbericht des DFG-Schwerpunktprogramms 1031: 'Quasikristalle: Struktur und physikalische Eigenschaften'*. Growth of Decagonal AlCoNi and AlCoCu Quasicrystals by the Czochralski Method. (2003).
- [126] H.R. Sharma, W. Theis, P. Gille and K.H. Rieder: Faceting of the two-fold decagonal $\text{Al}_{71.8}\text{Ni}_{14.8}\text{Co}_{13.4}$ (00110) surface studied by He diffraction.
Surface Science 511 (2002) 387-391.
- [127] QX74-6, gezüchtet von P. Gille. Czochralski-Methode, nominelle Zusammensetzung: $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{13}\text{Co}_{15}$.
- [128] QX86-3, gezüchtet von P. Gille. Czochralski-Methode, nominelle Zusammensetzung: $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{10}$.
- [129] Diese Temperatur gilt für die ersten Präparationen, mit zunehmender Wiederholung steigt sie beträchtlich an (um einige 100°), was in einer Al-Verarmung im Volumenreservoir begründet sein könnte (F. Schmitthüsen, persönliche Mitteilung).
- [130] U. Valbusa, C. Boragno and F.B. de Mongeot: Nanostructuring surfaces by ion sputtering.
Journal of Physics C 14 (2002) 8153-8175.
- [131] E.J. Cox, persönliche Mitteilung.
- [132] C.J. Jenks, J. Bjergaard, P. Canfield, A.R. Ross, A. Cervellino, W. Steurer and P.A. Thiel: Experimental evidence of the stability of net planes in decagonal quasicrystals. *8th International Conference on Quasicrystals*, Bangalore (2002), submitted to *Journal of Non-Crystalline Solids*.
- [133] P. Gille, persönliche Mitteilung.

- [134] T. Cai, J. Ledieu, R. McGrath, V. Fournee, T. Lograsso, A. Ross and P. Thiel: Pseudomorphic starfish: nucleation of extrinsic metal atoms on a quasicrystalline substrate. *Surface Science* (2003), im Druck.
- [135] V. Fournee, T.C. Cai, A.R. Ross, T.A. Lograsso, J.W. Evans and P.A. Thiel: Nucleation and growth of Ag films on a quasicrystalline AlPdMn surface. *Physical Review B* 67 (2003) 033406.
- [136] R. McGrath, J. Ledieu, E.J. Cox, S. Haq, R.D. Diehl, C.J. Jenks, I. Fisher, A.R. Ross and T.A. Lograsso: Quasicrystal surfaces: potential as templates for molecular adsorption. *Journal of Alloys and Compounds* 342 (2002) 432-436.
- [137] J. Ledieu, V.R. Dhanak, R.D. Diehl, T.A. Lograsso, D.W. Delaney and R. McGrath: Sulphur adsorption on the fivefold surface of the i-Al-Pd-Mn quasicrystal. *Surface Science* 512 (2002) 77-83.
- [138] J. Ledieu, C.A. Muryn, G. Thornton, R.D. Diehl, T.A. Lograsso, D.W. Delaney and R. McGrath: C-60 adsorption on the quasicrystalline surface of Al₇₀Pd₂₁Mn₉. *Surface Science* 472 (2001) 89-96.
- [139] M. Shimoda, T.J. Sato, A.P. Tsai and J.Q. Guo: Epitaxial film growth on quasiperiodic surfaces. *Journal of Alloys and Compounds* 342 (2002) 441-444.
- [140] M. Shimoda, J.Q. Guo, T.J. Sato and A.P. Tsai: Epitaxial film growth of Au-Al alloy on a quasiperiodic surface of icosahedral Al₇₂Pd_{19.5}Mn_{8.5}. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1* 40 (2001) 6073-6076.
- [141] M. Shimoda, J.Q. Guo, T.J. Sato and A.P. Tsai: Surfactant-mediated growth of AuAl₂ film on a decagonal Al₇₂Ni₁₂Co₁₆ quasicrystal. *Surface Science* 482 (2001) 784-788.
- [142] M. Shimoda, T.J. Sato, A.P. Tsai and J.Q. Guo: Epitaxial crystalline film with pseudo-tenfold symmetry formed by Au-deposition on a decagonal Al₇₂Ni₁₂Co₁₆ quasicrystal. *Physical Review B* 62 (2000) 11288-11291.
- [143] M. Shimoda, T.J. Sato, A.P. Tsai and J.Q. Guo: Epitaxial film growth on a decagonal Al₇₂Ni₁₂Co₁₆ quasicrystal. *Surface Science* 507 (2002) 276-280.
- [144] B. Bolliger, V.E. Dmitrienko, M. Erbudak, R. Luscher, H.U. Nissen and A.R. Kortan: Epitaxial textures of fcc Al on icosahedral Al-Pd-Mn quasicrystal. *Physical Review B* 6305 (2001) art. no. 052203.

- [145] K.J. Franke, H.R. Sharma, W. Theis, P. Gille, P. Ebert and K.H. Rieder: Quasicrystalline epitaxial single element monolayers on icosahedral Al-Pd-Mn and decagonal Al-Ni-Co quasicrystal surfaces. *Physical Review Letters* 89 (2002) art. no. 156104.
- [146] M. Hehn, S. Padovani, K. Ounadjela and J.P. Bucher: Nanoscale magnetic domain structures in epitaxial cobalt films. *Physical Review B* 54 (1996) 3428-3433.
- [147] R. Haberkern in *Quasicrystals - An Introduction to Structure, Physical Properties, and Applications*. 18. Electronic Transport Properties of Quasicrystalline Thin Films. J.-B. Suck, M. Schreiber, P. Häussler (Eds.), Springer Series in Materials Science Vol. 55 (2002) 364-378.
- [148] T. Nishizawa and K. Ishida: The Co (Cobalt) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 4 (1983) 387-390.
- [149] W.A. Jesser and J.W. Matthews: Pseudomorphic Deposits of Cobalt on Copper. *Philosophical Magazine* 17 (1968) 461-473.
- [150] O. Heckmann, H. Magnan, P. le Fevre, D. Chandesris and J.J. Rehr: Crystallographic structure of cobalt films on Cu(001): elastic deformation to a tetragonal structure. *Surface Science* 312 (1994) 62-72.
- [151] C. Cecco: *Struktur und Magnetismus monoatomarer Cu-Inseln auf ultradünnen Co(100)-Filmen*. Diplomarbeit, Universität Konstanz, Fakultät für Physik (1996).
- [152] M. Albrecht, persönliche Mitteilung.
- [153] QX99-2, gezüchtet von P. Gille. Czochralski-Methode, nominelle Zusammensetzung: $\text{Al}_{70.0}\text{Co}_{9.5}\text{Ni}_{20.5}$.
- [154] Um die verschiedenen azimutalen Winkelbereiche abdecken zu können, muss die Probe auf dem Manipulator um jeweils 120° umgesetzt werden, was eine Veränderung der Position des Elektronenstrahls auf der Oberfläche mit sich bringt.
- [155] BM6, gezüchtet von M. Feuerbacher. Bridgman-Methode, Zusammensetzung der Schmelze: $\text{Al}_{79}\text{Pd}_{18}\text{Mn}_3$, nominelle Zusammensetzung: $\text{Al}_{74}\text{Pd}_{22}\text{Mn}_4$.
- [156] B. Poelsema and G. Comsa: *Scattering of Thermal Energy Atoms from Disordered Surfaces*, Springer Tracts in Modern Physics Vol. 115 (1989).

- [157] C. Janot and J.M. Dubois in *Quasicrystals - An Introduction to Structure, Physical Properties, and Applications*. 8. Quasicrystals as Hierarchical Packing of overlapping Clusters. J.-B. Suck, M. Schreiber, P. Häussler (Eds.), Springer Series in Materials Science Vol. 55 (2002) 183-198.
- [158] F. Gähler: Cluster coverings as an ordering principle for quasicrystals. *Materials Science and Engineering A* 294-296 (2000) 199-204.
- [159] P.J. Steinhardt, H.C. Jeong, K. Saitoh, M. Tanaka, E. Abe and A.P. Tsai: Experimental verification of the quasi-unit-cell model of quasicrystal structure. *Nature* 396 (1998) 55-57.
- [160] P.J. Steinhardt: Penrose tilings, cluster models and the quasi-unit cell picture. *Materials Science and Engineering A* 294-296 (2000) 205-210.
- [161] M. Boudard and M. de Boissieu in *Physical Properties of Quasicrystals*. 4. Experimental Determination of the Structure of Quasicrystals. Z.M. Stadnik (Ed.), Springer Series in Solid-State Sciences Vol. 126 (1999).
- [162] C. Janot: Conductivity in quasicrystals via hierarchically variable-range hopping. *Physical Review B* 53 (1996) 181-191.
- [163] D. Gratias, F. Puyraimond, M. Quiquandon and A. Katz: Atomic clusters in icosahedral F-type quasicrystals. *Physical Review B* 63 (2001) art. no. 024202.
- [164] H.U. Nissen and C. Beeli in *Quasicrystals - An Introduction to Structure, Physical Properties, and Applications*. 6. Electron Microscopy and Surface Investigations of Quasicrystals. J.-B. Suck, M. Schreiber, P. Häussler (Eds.), Springer Series in Materials Science Vol. 55 (2002) 115-166.
- [165] C. Janot: Atomic clusters, local isomorphism, and recurrently localized states in quasicrystals. *Journal of Physics C* 9 (1997) 1493-1508.
- [166] G.T. de Laissardiere and D. Mayou: Clusters and localization of electrons in quasicrystals. *Physical Review B* 55 (1997) 2890-2893.
- [167] P. Modak, R.S. Rao, B.K. Godwal and R. Chidambaram: Electronic structure study of the dependence of the pseudogap on the icosahedral cluster size and the glue atoms. *Philosophical Magazine B* 80 (2000) 1681-1692.

- [168] R. Mikulla, J. Stadler, F. Krul, H.R. Trebin and P. Gumbsch: Crack propagation in quasicrystals.
Physical Review Letters 81 (1998) 3163-3166.
- [169] F. Kluge, P. Ebert, B. Grushko and K. Urban: Influence of grown-in voids on the structure of cleaved icosahedral Al-Pd-Mn quasicrystal surfaces.
Materials Science and Engineering A 294-296 (2000) 874-877.
- [170] QX88, gezüchtet von P. Gille. Czochralski-Methode, nominelle Zusammensetzung: $\text{Al}_{72.8}\text{Co}_{12.0}\text{Ni}_{15.2}$.
- [171] G. Cappello, J. Chevrier, F. Schmithüsen, A. Stierle, V. Formoso, F. Comin, M. de Boissieu, M. Boudard, T. Lograsso, C. Jenks and D. Delaney: Morphological evolution of the fivefold surface of i-AlPdMn quasicrystals.
Physical Review B 65 (2002) art. no. 245405.
- [172] J.A. Barrow, D.J. Sordélet, M.F. Besser, C.J. Jenks, P.A. Thiel, E.F. Rexer and S.J. Riley: Analysis of gas-phase clusters made from laser-vaporized icosahedral Al-Pd-Mn.
Journal of Physical Chemistry A 106 (2002) 9204-9208.
- [173] H.R. Trebin, R. Mikulla, J. Stadler, G. Schaaf and P. Gumbsch: Molecular dynamics simulations of crack propagation in quasicrystals.
Computer Physics Communications 122 (1999) 536-539.
- [174] W. Steurer, persönliche Mitteilung.
- [175] In Zusammenarbeit mit Prof. P. Thiel, Ames/Iowa, USA.

Publikationen

C. Cecco, C. Barth, P. Gille, M. Feuerbacher, G. Krausch and M. Reichling:
Cleaved Surfaces of d-AlNiCo and ξ' -AlPdMn.

Journal of Non-Crystalline Solids (2003), zur Publikation angenommen.

C. Cecco, M. Albrecht, H. Wider, A. Maier, G. Schatz, G. Krausch and P. Gille:
Surface structure induced by Ar⁺-bombardment of decagonal AlNiCo.

Journal of Alloys and Compounds 342 (2002) 437-440.

U. Kohl, C. Cecco, M. Dippel, G. Filleböck, B.U. Runge and G. Schatz:
Magnetic hyperfine fields at ¹¹¹In probes in submonolayer Cu islands on Co(100) surfaces.

Hyperfine Interactions 121 (1999) 303-306.

Konferenzbeiträge

Quasicrystals 2001, September 2001, Sendai, Japan.

Poster: Surface structure induced by Ar⁺-bombardment of decagonal AlNiCo.

C. Cecco, M. Albrecht, H. Wider, A. Maier, G. Schatz, G. Krausch and P. Gille.

DPG-Tagung, März 2002, Regensburg.

Vortrag: Cleaved surfaces of d-AlNiCo and ξ' -AlPdMn.

C. Cecco, C. Barth, P. Gille, M. Feuerbacher, G. Krausch and M. Reichling.

5th International Conference on Noncontact AFM, August 2002, Montreal, Kanada.

Poster: Cleaved surfaces of d-AlNiCo Quasicrystals and ξ' -AlPdMn Approximants.

C. Cecco, C. Barth, P. Gille, M. Feuerbacher, G. Krausch and M. Reichling.

8th International Conference on Quasicrystals, September 2002, Bangalore, Indien.

Vortrag: Cleaved surfaces of d-AlNiCo and ξ' -AlPdMn.

C. Cecco, C. Barth, P. Gille, M. Feuerbacher, G. Krausch and M. Reichling.

Poster: Studies of the pseudo-tenfold surface of an ξ' -AlPdMn approximant.

C. Cecco, K. J. Franke, W. Theis, M. Feuerbacher, K.-H. Rieder and G. Krausch.

Joint Colloquium GDR-CINQ and SPQK, Mai 2003, Nancy, Frankreich.

Vortrag: RHEED and SFM investigations of decagonal Al-Ni-Co Quasicrystals.

C. Cecco, W. Steurer, M. Albrecht, G. Schatz and G. Krausch.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Christina Cecco
Anschrift	Sentilostr. 38 81477 München
Geburtsdatum	25.09.1969
Geburtsort	Konstanz
Familienstand	ledig

Schulbildung

1976 - 1980	Grundschule in Konstanz - Litzelstetten
1980 - 1989	Mathematisch-Naturwissenschaftliches Alexander-von-Humboldt-Gymnasium in Konstanz

Hochschulbildung

1989 - 1996	Studium der Physik an der Universität Konstanz, Abschluss: Diplom
1995 - 1996	Diplomarbeit: „Struktur und Magnetismus monoatomarer Cu-Inseln auf ultradünnen Co (100)-Filmen“ in der AG Prof. Dr. G. Schatz an der Universität Konstanz

Promotion

Seit Dezember 1996	Promotion im Fachbereich Physikalische Chemie der LMU München. Betreuender Hochschullehrer: Prof. Dr. G. Krausch
--------------------	--

Danke!

Es gibt recht viele Leute, denen ich gerne danken möchte. Sie haben mir im Laufe dieser Promotion Kraft und Zuversicht gegeben, durch Ihre Unterstützung wesentliche Dinge ermöglicht oder einfach durch ihr Dasein mein Leben erleichtert.

Allen voran danke ich meinem Doktorvater **Prof. Dr. Georg Krausch**. Sowohl für die gewährte, fast uneingeschränkte Freiheit in der Wahl und Bearbeitung des Themas und der Organisation der Arbeit, als auch für das entgegengebrachte Vertrauen in dieser Hinsicht. Ebenso weiß ich sein Verständnis für die „allgemeine“ Situation sehr zu schätzen. Er hat mir die Gelegenheit gegeben, vieles - auch nicht-wissenschaftliches - für's Leben zu lernen. Danke!

Während der letzten beiden Jahre war für meine wissenschaftliche Arbeit insbesondere **Prof. Dr. Walter Steurer** von großer Bedeutung. Ihm danke ich sehr dafür, dass er mich als „wandelndes Quasikristall-Lexikon“ unterstützt und vieles gelehrt hat. Er konnte mir stets nicht nur sagen „dass“, sondern auch „weshalb“ die Dinge sind wie sie zu sein scheinen (ich weiß, ich weiß, alles nur wilde Spekulation ;-)). An den vielen Diskussionen mit ihm ist nicht zuletzt auch mein wissenschaftliches Selbstbewusstsein gewachsen.

Hinsichtlich meines Verbleibens in München bin ich **Prof. Dr. Christoph Bräuchle** sehr dankbar dafür, dass er mich in meiner Entscheidung, nicht nach Bayreuth zu gehen unterstützt hat. Ohne ihn wäre all das nicht möglich gewesen. Außerdem bin ich sehr froh darüber, dass er mich in seiner Arbeitsgruppe „adoptiert“ hat.

Prof. Dr. Thomas Bein danke ich ganz, ganz herzlich dafür, dass er mich samt UHV-Apparatur in seiner Gruppe aufgenommen hat und mir dadurch letztlich ermöglicht hat, in München zu bleiben.

Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit wurden an UHV-Apparaturen in Konstanz, München und Berlin gewonnen. In diesem Zusammenhang danke ich...

Prof. Dr. Günter Schatz, meinem Diplomvater, für das große Vertrauen und die Unterstützung. Ich habe unzählbare Stunden an der MBE und der MEDUSA experimentiert, und ohne sein „jetzt kommen's halt mal zu mir zum Messen“ wäre diese Arbeit wohl vor zweieinhalb Jahren ergebnislos gescheitert.

Prof. Dr. Michael Reichling für die Möglichkeit, an seiner Apparatur die SFM-Messungen an Spaltflächen durchzuführen. Ebenso **Dr. Clemens Barth** für die Einführung in die Bedienung der Anlage.

Dr. Wolfgang Theis, Katharina Franke und **Prof. Dr. K.-H. Rieder** für die Möglichkeit, die HAS-Experimente in Berlin durchzuführen und die Unterstützung.

Ohne die zur Verfügung gestellten Proben von **Prof. Dr. Peter Gille** und **Dr. Michael Feuerbacher** wären all diese Messungen nicht möglich gewesen. Beiden danke ich sehr für ihre Hilfsbereitschaft! Außerdem geht mein Dank an **Renate Wunderlich** und **Peter Dreier** für das Orientieren und Polieren der Proben.

Prof. Dr. Fritz Frey und **Dr. Eveline Weidner** danke ich für zahlreiche interessante Diskussionen und Erlebnisse an den verschiedensten Orten des Erdballs.

...nur Sushi mag ich eben einfach nicht... ;-)

Dr. Manfred Albrecht dankt „die Chrissie mit ihren Quasikristallen“ für die Einführung in das Bedienen der MBE und die Diskussion der RHEED-Experimente in stundenlangen Telefonaten aus den USA.

Ein dickes „Dankeschön“ geht auch an den Rest der **AG Schatz, Dr. Andreas Meier, Dr. Helmut Wider, Bernd Riedlinger, Uwe Mazur, Frank Treubel, Alex Barth,**... sowie an **PD Dr. Christof Niedermayer**, der bei „Approximant“ stets an „Aszendend“ denken musste, für die μ SR-Messungen! **PD Dr. Manfred Deicher** für den Kampf mit meiner kaputten Festplatte und sonstigen PC-basierten Problemen. Es war immer schön bei Euch in der Heimat! :-)

Den Mitarbeitern des **AK Bräuchle**, insbesondere der **AG Zumbusch** danke ich für viele schöne und abwechslungsreiche Mittagspausen und all die anderen Dinge.

Dr. Andreas Zumbusch danke ich für die Aufnahme in den Kreis seiner Gruppe und seine motivierenden und aufmunternden Worte.

Dr. Gregor Jung gab mir wann immer es nötig war seine seelische und moralische Unterstützung.

Dr. Moritz Ehrl wusste immer Rat wenn es um Organisatorisches oder die „Bayrische Bürokratie“ ging.

Thomas Hellerer gilt mein herzlicher Dank für sein Interesse und die Hilfe im Labor wann immer ich eine dritte Hand oder einen „Physiker“ brauchte. ;-)

Ralf Bausinger und **Katarina Logg** danke ich für die Fürsorge während der letzten Wochen und dafür, dass sie mich nicht verhungern ließen...

Dr. Peter Zehetmayer war mir ein willkommener „Leidensgenosse“ während des Zusammenschreibens. P.S.: ...was das „Ertragen“ angeht haben wir uns sicherlich nichts geschenkt... ;-)))

Von meiner „eigentlichen“ Arbeitsgruppe, dem **LS Krausch** in Bayreuth, möchte ich meinen „alten“ Münchner Kollegen **Helmut Hänsel** ganz dick umarmen für die stete Hilfsbereitschaft! Das beste Zitat von ihm, „Warum müsst ihr Frauen eigentlich immer den Kopf ausschalten sobald ein Mann im Spiel ist...??“, wird mir in Erinnerung bleiben. ;-)

Ebenso danke ich **Dr. Hubert Elbs, Armin Knoll, Heiko Zettl, Gustav Sauer** und dem Rest des LS Krausch dafür, dass ich nie das Gefühl hatte „fremd“ zu sein! Ganz besonders verantwortlich dafür ist die nicht wegzudenkende Sekretärin **Sybille Zimmermann** - die Seele des Lehrstuhls.

Natürlich gibt es auch hier in München unverzichtbare Persönlichkeiten, die einem das Leben unglaublich erleichtern: **Jutta Kluge, Dagmar Hiltermann** und **Silke Steger** danke ich für ihre Hilfsbereitschaft in all den organisatorischen Dingen und dem bürokratischen Krimskrams, für den der Physiker wohl allgemein wenig Verständnis hat...

Von den Mitarbeitern des **AK Bein** sind mir besonders die „alten“ ans Herz gewachsen. **Dr. Jake Reder**, der zwar mein Englisch perfektionieren wollte, sich aber am Wort „Würmtalstraße“ auch nach drei Jahren noch die Zunge gebrochen hat, und **Dr. Ken Yasuda**, stets hilfsbereit, gilt ein dickes Dankeschön. Natürlich sind mir mittlerweile auch die „Neuen“ ans Herz gewachsen. Insbesondere dem „Nikolausi“ **Dr. Norbert Stock** und dem „Osterhasi“ **Enrica Biemmi** ein dickes Dankeschön! Ebenso **Alex Darga**, der stets mit Rat und Tat zur Stelle ist wenn „Not am Mann“ ist!

Kevin Phelan hat mir des Öfteren den Kopf mit einem „Oh Chrissie, you are a Hormon!“ wieder in die richtige Richtung gedreht... Er ist ein stets ruhender Pol wenn ich im Chaos zu versinken glaube.

Carmen Ensslen danke ich dafür, dass sie mir gezeigt hat, dass zwischen „Schwarz“ und „Weiß“ noch zahlreiche Graustufen liegen...

Meinen Freunden danke ich für die viele Geduld, die sicher oft vonnöten war, um mich während der vielen stressigen Phasen zu ertragen.

Moni, es tat gut, dass Du nie aufgehört hast zu fragen, obwohl Du wusstest, dass ich „eh arbeiten muss“!

Meinen Eltern und **meinem Bruder**, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre, gilt mein besonderer Dank. Den Tag als ich #13 verloren habe hätte ich ohne **Hilmar** nicht überstanden...

Alles wird gut...