

**'N ISS STUDIE VAN DIE (110), (111) EN (100)-ENKEL-
KRISTALVLAKKE VAN NiAl**

DEUR

JACOB CORNELIS MOSTERT

M.Sc.

'n Proefskrif voorgelê ter vervulling van die vereistes vir die graad

PHILOSOPHAE DOCTOR

in die

DEPARTEMENT FISIKA

van die

FAKULTEIT NATUUR- EN LANDBOUWETENSKAPPE

aan die

UNIVERSITEIT VAN DIE ORANJE VRYSTAAT

BLOEMFONTEIN

PROMOTOR:

PROFESSOR G.N. VAN WYK

MEDE PROMOTOR:

DR W.D. ROOS

NOVEMBER 2000

IERDIE EKSEMPLAAR MAG ONDER
EEN OMSTANDIGHEDE UIT DIE
IBLIOTEEK VERWYDER WORD NIE

University Free State



34300000461297

Universiteit Vrystaat

OPSOMMING

In hierdie studie is die [110]-, die [111]- en die [100]-enkelkristalvlakke van NiAl ondersoek met die oog daarop om eerstens die bestaande, dikwels weersprekende kennis van hierdie oppervlakke te harmoniseer en tweedens 'n duidelike, koherente geheelbeeld van die oppervlakke en hul eienskappe te skep.

Die essensie van die probleem wat gestel word in 'n ondersoek van hierdie aard, is die bepaling van die struktuur en samestelling van die oppervlak van 'n materiaal. In hierdie studie is daar grootliks gebruik gemaak van lae energie ioonstrooiingspektroskopie (LEISS) as oppervlaktegniek, met ander tegnieke soos ICISS ("Impact Collision" ISS), Auger elektronspektroskopie (AES) en lae energie elektrondiffraksie (LEED) in ondersteunende rolle.

Verskeie intensiewe ondersoeke van die NiAl(110)-oppervlak is van stapel gestuur oor die afgelope tyd. Die resultate van hierdie ondersoeke stem grootliks ooreen en die (110)-oppervlak is gevolglik die een lae-indeks enkelkristalvlak van NiAl waaroor min of geen kontroversie bestaan nie. In hierdie studie word die NiAl(110)-oppervlak bespreek na aanleiding van die resultate van vorige ondersoeke. Daar word getoon dat die oppervlak grootliks 'n eenvoudige beëindiging van die bulk langs die [110]-rigting is, maar dat die relaksasie van die atome in die oppervlaklaag en die tweede laag daartoe lei dat die Al-atome bo die Ni-atome uitstaan om sodoende 'n sogenaamde rimpeleffek te veroorsaak.

In teenstelling met die NiAl(110)-oppervlak, bestaan daar egter nog nie eenstemmigheid oor die eienskappe van die NiAl(111)-oppervlak nie. As deel van hierdie studie, is die NiAl(111)-oppervlak ondersoek deur middel van LEISS. Die resultate van die LEISS ondersoek word weergegee en met resultate van studies uit die literatuur vergelyk. Daar word getoon dat die oppervlak bestaan uit Al-atome wat in klein gebiede op 'n onderliggende Ni-laag voorkom. In een van die vorige studies is getoon dat die Al-gebiede van die oppervlak verwyder kan word deur die oppervlak te verhit tot 1300 K, maar dit blyk uit ander ondersoeke, waaronder hierdie een, dat

die teenwoordigheid van suurstof moontlik die verwydering van die Al-atome vanaf die oppervlak kan vertraag of voorkom.

Soos in die geval van die NiAl(110) en NiAl(111)-oppervlakke was die NiAl(100)-oppervlak ook die onderwerp van verskeie ondersoeke. Teenstrydige resultate was tot dusver steeds 'n kenmerk van die literatuur oor hierdie oppervlak. In hierdie ondersoek is die NiAl(100)-oppervlak aan 'n omvattende LEED, LEISS, ICISS en AES ondersoek onderwerp in 'n poging om die oppervlakstruktuur en samestelling van die NiAl(100) oppervlak te verklaar. 'n Oorsig van resultate van vorige ondersoeke sowel as die resultate van die ondersoeke wat as deel van hierdie studie uitgevoer is, word gegee.

Daar word getoon dat die NiAl(100)-oppervlak baie sensitief vir verandering in temperatuur is en dat die oppervlaksamestelling en soms ook die struktuur verskeie veranderinge ondergaan tydens verhitting. By lae temperature (ongeveer 500 K) word 'n Al-terminering waargeneem, maar die oppervlaksamestelling verander na ongeveer 65 at. % Al en 35 at. % Ni en leemtes met verhitting na vanaf 500 K na 873 K. By hierdie temperatuur ondergaan die oppervlak ook 'n rekonstruksie sodat dit 'n $c(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})R45^\circ$ -LEED-patroon vertoon. Verdere verhitting lei weereens tot 'n oppervlakverandering. Die samestelling van die oppervlak verander na 75 at. % Al en 25 at. % Ni en leemtes by 1073 K en die oppervlakstruktuur verander sodat 'n $p(1 \times 1)$ LEED-patroon waargeneem kan word. By temperature bo 1073 K begin die Al-konsentrasie in die oppervlak afneem totdat die Al-laag heeltemal verwyder is by ongeveer 1300 K en slegs die onderliggende Ni-laag oorbly.

ABSTRACT

In this study the [110]-, the [111]- and the [100]-single crystal surfaces of NiAl were investigated. The aim was to firstly harmonize the existing knowledge of these surfaces and secondly to create a clear and coherent overview of their properties.

The essence of a problem of this kind is the determination of the structure and composition of the surface of a material. In this study, low energy ion scattering (LEISS) was used as primary investigative technique. Other techniques such as ICISS ("Impact Collision" ISS), Auger electron spectroscopy (AES) and low energy electron diffraction (LEED) were used in conjunction with LEISS.

Several intensive investigations of the NiAl(110)-surface were launched in recent times. The results of these investigations were largely similar and are widely accepted. In this study the results of several previous investigations are discussed. It is shown that the surface is largely a simple truncation of the bulk in the (110)-direction, but that the surface exhibits a ripple effect due to the particular way in which the Al and Ni atoms in the surface and second layer relaxes.

In contradiction with the NiAl(110)-surface, there is still a measure of uncertainty regarding the properties of the NiAl(111)-surface. As part of this study, the NiAl(111)-surface was investigated using LEISS. The results of this investigation are given and is compared with the results of previous studies of the surface from the literature. It is shown that the surface consists of small Al-areas on top of a Ni-layer. One of the studies showed that the Al-areas could be removed by heating the surface to 1300 K. From other studies however, including this one, it seems that the removal of the Al-atoms from the surface may be inhibited or prevented by the presence of oxygen.

As in the case of the NiAl(110)- and NiAl(111)-surfaces, a large number of investigations were done on the NiAl(100)-surface. Contradictory results were however a commonplace occurrence. In this study, the NiAl(100)-surface was subjected to a comprehensive LEED, LEISS, ICISS and AES investigation with the

aim of clarifying the structure and composition of the surface. An overview of results of previous, as well as this investigation is given.

It is shown that the NiAl(100)-surface is very sensitive to changes in temperature and that the surface composition and sometimes also the surface structure undergo several changes during heating. At low temperatures (approximately 500 K), a largely Al-termination can be found, but with heating from 500 K to 873 K the surface composition changes to 65 at. % Al and 35 at. % Ni and voids. At this temperature the surface undergoes a reconstruction process so that it exhibits a $c(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})R45^\circ$ -LEED pattern. Further heating leads to another change in composition to 75 at. % Al and 25 at. % Ni and voids at 1073 K. At this temperature the surface exhibits a $p(1 \times 1)$ -LEED pattern. At temperatures above 1073 K the Al concentration in the surface starts to decline until the Al atoms are complete removed at approximately 1300 K. After this point the surface consists of only Ni atoms.

BEDANKINGS

Ek wil graag die volgende persone bedank vir die besondere bydrae wat elkeen gelewer het om hierdie proefskrif die lig te laat sien:

- Professor van Wyk, vir die bydrae wat u as promotor gelewer het
- Dr Roos, vir die bydrae wat u as mede promotor en eksaminator agelewer het asook vir u vriendskap, raad en ondersteuning.
- My ouers en skoonouers op wie ek altyd kon staatmaak vir ondersteuning en aanmoediging
- Louise, vir jou liefde, ondersteuning en aanmoediging en veral vir jou geloof in my.
- My hemelse Vader, vir U genade en liefde, daaglikse seën en onderskraging.

Die Here my God gee vir my krag.

Hy maak my voete soos die van 'n ribbok,

Op hoë plekke laat Hy my veilig loop.

Hab 3:19

*“Gewis en seker is die woord:
die skatte wat ons opvergaar,
ondanks die sterkste slot en koord
word net vir mot en roes bewaar.”*

Eugene Marais, Skoppensboer

INHOUDSOPGAWE

<i>Titelblad</i>	<i>i</i>
<i>Opsomming</i>	<i>ii</i>
<i>Abstract</i>	<i>iv</i>
<i>Bedankings</i>	<i>vi</i>
<i>Inhoudsopgawe</i>	<i>viii</i>

HOOFSTUK 1

Inleiding, motivering en uiteensetting	1
1.1 Inleiding	1
1.2 Motivering vir hierdie studie	2
1.3 Uiteensetting	4

HOOFSTUK 2

Oppervlaksamestelling en struktuur	7
2.1 Inleiding	7
2.2 Entropie	8
2.3 Geordende strukture	9
2.4 Oppervlaksamestelling en struktuur	11
2.5 Samevatting	14

HOOFSTUK 3

Bulk- en oppervlakeienskappe van die NiAl-allooi	17
3.1 Inleiding	17
3.2 Binding, kristalstruktuur en fase-stabiliteit	18
3.3 Oppervlakstruktuur en samestelling	21
3.4 Oksidasie	23

HOOFSTUK 4

Lae energie ioonstrooiingspektroskopie (LEISS)	27
4.1 Inleiding	27
4.2 Beginsele van LEISS	28
4.2.1 Ioonverstrooiing	28
4.2.2 Verstrooiingsintensiteit	31
4.2.3 Neutralisasie	32

4.3	Kwantifisering van LEISS-metings	33
4.4	Skadu- blokkering- en fokuseffekte	34
4.5	Die invloed van temperatuur	36
4.6	Meervoudige verstrooiing	37

HOOFSTUK 5

Die lae energie ISS meetsisteem	44
--	-----------

5.1	Inleiding	44
5.2	Die vakuumsisteem	45
5.3	Die ioonbron	46
5.4	Die monstermanipulator en -verhittingsisteem	46
5.5	Die analiseerder	47
5.6	Die telsisteem	48
5.7	Die rekenaarbeheersisteem	49

HOOFSTUK 6

'n Literatuurstudie van die NiAl(110)-oppervlak	51
--	-----------

6.1	Inleiding	51
6.2	Die NiAl(110)-oppervlak	52
6.3	Samevatting	54

HOOFSTUK 7

Die NiAl(111)-oppervlak	55
--------------------------------	-----------

7.1	Inleiding	55
7.2	Literatuurstudie	56
7.3	Eksperimenteel	59
7.3.1	Inleiding	59
7.3.2	Voorbereiding van die NiAl(111)-oppervlak	59
7.3.3	Bepaling van die oppervlakoriëntasie	60
7.3.4	Eksperimentele opstelling	61
7.3.5	He ⁺ -LEISS metings	61
7.3.6	Ne ⁺ -LEISS metings	67
7.3.7	Die invloed van temperatuur op die NiAl(111)-oppervlak	73
7.3.8	Gevolgtrekkings	73

HOOFSTUK 8

Die NiAl(100)-oppervlak	76
--------------------------------	-----------

8.1	Inleiding	76
8.2	Literatuurstudie	77
8.3	Eksperimenteel	80

8.3.1	Voorbereiding van die NiAl(100)-kristal	80
8.3.2	Bepaling van die oppervlakoriëntasie	81
8.4	Die struktuur van die NiAl(100)-oppervlak	81
8.4.1	Inleiding	81
8.4.2	Oppervlaksimmetrie	82
8.4.3	LEISS	83
8.4.4	ICISS	87
8.4.5	Meervoudige verstrooiing	89
8.5	Die invloed van temperatuur op die samestelling van die NiAl(100) oppervlak	94
8.5.1	Inleiding	94
8.5.2	Resultate en bespreking	94
8.6	Gevolgtrekkings	99
HOOFSTUK 9		
Algemene bespreking		103
9.1	Inleiding	103
9.2	Binding in die NiAl(110), NiAl(111) en die NiAl(100)-oppervlakke	106
9.3	Die verandering in die samestelling van die NiAl(100) oppervlak met temperatuur	108
HOOFSTUK 10		
Samevatting		113
10.1	Inleiding	113
10.2	Die lae-indeks enkelkristaloppervlakke van NiAl	114
10.2.1	Die NiAl(110)-oppervlak	114
10.2.2	Die NiAl(111)-oppervlak	114
10.2.3	Die NiAl(100)-oppervlak	116
10.3	Die gebruik van LEISS as primêre ondersoektegniek	118
10.4	Bekendstelling van resultate	119
10.4.1	Konferensies	119
10.4.2	Publikasies	120
Verwysings		122

Hoofstuk 1

Inleiding, motivering en uiteensetting

1.1 Inleiding

Die verskillende tydperke in die geskiedenis van die ontwikkeling van die beskawing word dikwels geklassifiseer volgens die soort metaal of allooi wat in 'n spesifieke era in algemene gebruik was. Na die ontdekking van yster het 'n tydperk van tegnologiese ontwikkeling gevolg wat vandag bekend staan as die ystertydperk. Die gebruik van yster in alledaagse voorwerpe was 'n kenmerk van die lewenstyl van die mens van daardie tydperk. Die ystertydperk is gevolg deur die bronstydperk, 'n tydperk van groot beskawings, magtige ryke, kulturele vooruitgang en tegnologiese prestasie. Die moderne wêreld van die 21ste eeu is ongetwyfeld 'n produk van die vermoë van die mens om telkens materiale te ontdek, te ontgin of te ontwikkel waarmee hy sy lewenstyl kan verander tot sy uiteindelijke voordeel.

Daar is geen twyfel dat die belangrikste vooruitgang in die ontwikkeling van materiale in die 20ste eeu plaasgevind het nie. Een van die beste illustrasies hiervan is die parallele ontwikkeling van die sogenaamde superalloeie en die moderne straalvliegtuie. Die eerste suksesvolle straalvliegtuie is tydens die tweede wêreldoorlog deur die Duitse en Britse lugmagte in gebruik gestel. Die straalvliegtuie van hierdie vliegtuie se vermoëns was beperk, grootliks as gevolg van die feit dat die materiale waaruit dit vervaardig is, nie bestand was teen die hoë temperature en spannings waaronder dit moes funksioneer nie. Dit het egter die ontwikkeling van die superalloeie 'n aanvang laat neem en die vooruitgang in sowel allooisamestellings as die prosessering daarvan in die daaropvolgende 50 jaar, het gelei tot 'n ononderbroke toename in die temperatuur waarby alloeie met veiligheid gebruik kon word, die spannings waaraan dit blootgestel kon word en die lewensduur daarvan. Die maksimum temperatuur waarby moderne superalloeie aangewend word, is dikwels meer as 90% van die smeltpunttemperatuur en gevolglik word daar al meer na ander soort materiale gekyk waarmee die toekoms aangedurf kan word. Materiale wat moontlike kandidate is en in sommige gevalle alreeds aangewend word, is keramieke, saamgestelde materiale en die sogenaamde intermetaalalloeie.^[1]

1.2 Motivering vir hierdie studie

Superalloeie verwys gewoonlik na Ni, Fe-Ni of Co-gebaseerde alloeie waarby daar 'n hele aantal ander elemente gevoeg is om eienskappe soos sterkte en kruipweerstand by hoë temperature en weerstand teen oksidasie en korrosie te verbeter.^[2] 'n Alloeie waarin daar reeds oor die afgelope dekade of meer groot belangstelling getoon word, is NiAl. Hierdie Ni-gebaseerde intermetaal/superalloeie besit 'n verskeidenheid eienskappe wat dit 'n ideale kandidaat vir toepassing as strukturele materiaal onder uiterste toestande van temperatuur en spanning maak.^[3] Die belangstelling in NiAl spruit uit die alloeie se vermoë om sy sterkte by baie hoë temperature te behou en uit die feit dat dit uitstekende weerstand teen oppervlakkorrosie bied. Die sterkte van die alloeie kan toegeskryf word aan baie sterk kovalente bindings tussen die Ni en Al

atome en die feit dat die alloori 'n binnegesentreerde kubiese tipe kristalstruktuur het. Die teenwoordigheid van Al, wat gereedlik met suurstof reageer om die sterk, termodinamies stabiele oksied, Al_2O_3 , op die alloorioppervlakke te vorm, is verantwoordelik vir die goeie weerstand teen oppervlakkorrosie.

Aangesien korrosiebestandheid grootliks deur die eienskappe van die oppervlak bepaal word, is dit juis hierin waar die belang van die NiAl-enkelkristaloppervlakke lê. Die interaksie tussen die oppervlak en die atmosfeer waarin dit funksioneer, word grootliks deur die samestelling en in 'n mindere mate ook deur die struktuur van die oppervlak bepaal. In hierdie studie is die [110]-, die [111]- en die [100]-enkelkristalvlakke van NiAl ondersoek met die oog daarop om eerstens die bestaande, dikwels weersprekende kennis van hierdie oppervlakke te harmoniseer en tweedens 'n duidelike, koherente geheelbeeld van die oppervlakke en hul eienskappe te skep.

Die essensie van die probleem wat gestel word in 'n ondersoek van hierdie aard, is die bepaling van die struktuur en samestelling van die oppervlak van 'n materiaal. Verskeie oppervlaktegnieke waaronder Augerelektronspektroskopie (AES), lae-energie elektrondiffraksie (LEED), X-straalfotoëlektronspektroskopie (XPS), skandeer tonnelmikroskopie (STM) en lae energie ionstrooiingspektroskopie (LEISS), waarmee hierdie probleem vanuit verskillende oogpunte aangespreek kan word, is in die moderne oppervlaklaboratorium beskikbaar. In hierdie studie is daar grootliks gebruik gemaak van LEISS as oppervlaktegniek, met ander tegnieke soos AES en LEED in ondersteunende rolle. Dit is dan ook 'n belangrike oogmerk van hierdie studie om te toon dat die LEISS-oppervlaktegniek nie net 'n uitstekende bydrae kan lewer as ondersteuning vir ander tegnieke nie, maar dat dit ook met groot sukses as primêre ondersoektegniek aangewend kan word.

1.3 Uiteensetting

Hierdie studie kan kortliks as volg uiteengesit word:

Inleiding

Hoofstuk 1: Inleiding, motivering en uiteensetting

'n Kort inleiding, 'n motivering vir die studie en 'n uiteensetting van die proefskrif word gegee.

Teorie en literatuurstudies

Hoofstuk 2: Termodinamika, entropie en ordening

'n Aantal belangrike termodinamiese beginsels wat op geordende strukture en oppervlakke van toepassing is, word kortliks bespreek. Die termodinamiese en statistiese interpretasies van entropie word aangespreek asook die invloed daarvan op ordening in geordende strukture.

Hoofstuk 3: Bulk- en oppervlakeienskappe van die NiAl allooi

'n Oorsig van die NiAl allooi word gegee. Fisiese eienskappe soos binding, kristalstruktuur, fasestabiliteit en die struktuur en samestelling van enkele oppervlakke van die allooi word bespreek.

Hoofstuk 4: Lae energie ioonstrooiingspektroskopie (LEISS)

Die beginsels van lae energie ioonstrooiingspektroskopie (LEISS) word bespreek. Aspekte soos ioonverstrooiing, verstrooiingsintensiteit, neutralisasie, skadu- en blokkeringseffekte, die invloed van temperatuur, kwantifisering en meervoudige verstrooiing word kortliks verduidelik.

Eksperimentele tegnieke

Hoofstuk 5: Die lae energie ISS meetsisteem

Aangesien die ondersoek in hierdie studie hoofsaaklik met LEISS uitgevoer is, word die lae energie ISS meetsisteem in hierdie hoofstuk breedvoerig beskryf.

Literatuurstudies en ondersoek van drie NiAl-enkelkristaloppervlakke

Hoofstuk 6: 'n Literatuurstudie van die NiAl(110)-oppervlak

Daar bestaan 'n groot mate van ooreenstemming in die literatuur ten opsigte van die eienskappe van die NiAl(110)-oppervlak. Hierdie hoofstuk word dus gewy aan 'n oorsig van die resultate van 'n aantal ondersoek van hierdie oppervlak wat in die literatuur beskryf word.

Hoofstuk 7: Die NiAl(111)-oppervlak

'n Oorsig van resultate van 'n aantal ondersoek van die NiAl(111)-oppervlak uit die literatuur word gegee en daar word getoon dat daar nie volle ooreenstemming omtrent die eienskappe van hierdie oppervlak bestaan nie. 'n Verdere LEISS-ondersoek van die NiAl(111) oppervlak, waarin verskeie van die probleme uit die literatuur aangespreek word, word beskryf en die resultate weergegee.

Hoofstuk 8: Die NiAl(100)-oppervlak

'n Oorsig van resultate van 'n aantal ondersoek van die NiAl(100)-oppervlak uit die literatuur word gegee en daar word getoon dat daar, soos in die geval van die NiAl(111)-oppervlak, nie ooreenstemming omtrent die eienskappe van hierdie oppervlak bestaan nie. 'n Verdere LEISS-, LEED- en AES-ondersoek van die NiAl(100)-oppervlak word beskryf en die resultate weergegee.

Hoofstuk 9: Algemene bespreking

Die drie oppervlakke wat in die voorafgaande hoofstukke ondersoek is, word kortliks bespreek. 'n Verklaring vir die waargenome resultate word aangebied in terme van die bindings tussen die atome in die verskillende oppervlakke. Die veranderinge in die

samestelling en struktuur van die NiAl(100)-oppervlak met temperatuur word ook bespreek.

Samevatting

Hoofstuk 10: Samevatting

Hierdie hoofstuk bevat 'n samevatting en finale bespreking van die resultate en gevolgtrekkings wat gemaak is in hierdie studie.

Hoofstuk 2

Oppervlaksamestelling en struktuur

2.1 Inleiding

Die samestelling en struktuur van 'n enkelkristaloppervlak word eerstens bepaal deur die samestelling van die bulkmateriaal waaruit die kristal bestaan, die kristalstruktuur en die oriëntasie van die oppervlak. Temperatuur, segregasie van bulkatome na die oppervlak, die hoeveelheid onsuiverhede in die kristal en die atmosfeer waaraan die oppervlak blootgestel is, speel egter ook 'n belangrike rol. In hierdie hoofstuk word die kristal en kristaloppervlak bespreek vanuit 'n termodinamiese oogpunt om die invloed van temperatuur, vrye energie, entropie en ordening op samestelling en struktuur aan te toon.

2.2 Entropie

Een van die belangrikste termodinamiese eienskappe van 'n fisiese sisteem is entropie. Entropie word as volg gedefinieër:^[4,5]

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (2.1)$$

waar dQ , die verandering in die hoeveelheid warmte in die sisteem tydens 'n sekere proses by 'n temperatuur T , is.

Meer lig word gewerp op die aard van entropie indien dit beskou word in terme van 'n statistiese beskrywing.

Volgens hierdie beskrywing kan die entropie S , geskryf word as: ^[4]

$$S = k_B \ln \Omega \quad (2.2)$$

waar k_B , Boltzmann se konstante en Ω die totale aantal mikrotoestande van die sisteem is.

Om die konsep van mikrotoestande te verstaan, beskou 'n sisteem wat bestaan uit 'n groot aantal deeltjies. Die energie van die sisteem word bepaal deur die energieë van die afsonderlike deeltjies van die sisteem. 'n Mikrotoestand word gedefinieër as 'n unieke verspreiding van die energieë van die deeltjies in die sisteem. Aangesien die energie van die sisteem bepaal word deur die som van die energieë van die deeltjies waaruit dit bestaan, kan daar meer as een energieverspreiding bestaan vir dieselfde totale energie van die sisteem. Die totale aantal mikrotoestande van 'n sisteem is dus die totale aantal moontlike unieke energieverspreidings van die deeltjies vir 'n spesifieke energie van die sisteem.

In 'n kristal word die energietoestande van die atome wat die kristal opmaak, bepaal deur die grootte van die interaksies tussen naburige atome. Die grootte van die interaksies word bepaal deur die soort atome wat by die interaksies betrokke is, sowel as die afstande tussen die atome. Hierdie faktore is beide funksies van die kristalstruktuur en die mate van ordening in die struktuur. Die energietoestande van die atome in 'n kristal word dus bepaal deur die rangskikking van die atome in die kristalstruktuur. Afwykings in die kristalstruktuur lei tot veranderinge in die soort buuratome asook in die afstande tussen atome van dit wat in die res van die kristal aangetref word. Die gevolg is dus dat die interaksies tussen atome wat by die afwykings betrokke is, verander. Afwyking in die kristalstruktuur kan beskou word as 'n afname in die mate van ordening van die kristal. Wanneer die mate van ordening in die kristal afneem, neem die interne energie sowel as aantal maniere waarop atome in die kristal gerangskik kan word, sonder om die totale energie van die sisteem te verander, toe. Die aantal moontlike energieverseidings, oftewel die aantal mikrotoestande van die kristal neem dus ook toe. 'n Toename in die aantal mikrotoestande lei tot 'n toename in die entropie volgens vergelyking 2.2. Die entropie is dus 'n aanduiding van die mate van wanorde wat in die sisteem bestaan.

2.3 Geordende strukture

Die vrye energie van 'n termodinamiese sisteem kan beskryf word as die maksimum hoeveelheid energie wat beskikbaar is om arbeid te verrig in die sisteem.^[4] In die geval van 'n sisteem wat in ewewig verkeer, het die vrye energie 'n minimum bereik. Vir 'n kristal van atome A en B met volume V , by 'n konstante temperatuur T , en druk P , kan die Gibbs vrye energie geskryf word as:

$$G = U - TS + PV \quad (2.3)$$

waar U , die interne energie en S , die entropie van die sisteem is.

In die geval waar die kristal onder ultra hoë vakuum verkeer is die druk, $P \approx 0$ en geld dat:

$$G = U - TS \quad (2.4)$$

Die interne energie U , is die som van die interaksie-energieë tussen elk van die atome in die kristal.

Ten einde die entropie te bepaal is dit nodig om die totale aantal mikrotoestande van die kristal te bepaal. Soos reeds genoem, word die aantal mikrotoestande bepaal deur die mate van ordening in die kristal. Indien die kristal volledig georden is, is daar slegs een moontlike rangskikking van die atome in die kristal en is daar slegs een moontlike mikrotoestand. In hierdie geval is $\Omega = 1$ en dus is $S = 0$, volgens vergelyking 2.2. Geen kristal is egter perfek georden nie en daar is dus altyd afwykings in 'n kristalstruktuur. Hierdie afwykings veroorsaak dat die interne energie van die kristal toeneem omdat die interaksie-energieë tussen die ongeordende atome onderling en met hul bure verskil van die interaksie-energieë indien die kristal volledig georden sou wees. Terselfdertyd is daar ook 'n toename in die aantal mikrotoestande van die kristal omdat atome nou in verskillende posisies gerangskik kan word sonder om die interne energie van die sisteem te verander. Die gevolg is dat die entropie ook toeneem. Daar is dus 'n toename in die interne energie U , volgens vergelyking 2.4, maar as gevolg van die toename in die entropie, S , is daar 'n afname in die term $-TS$. Die verandering in die vrye energie word dus bepaal deur die veranderinge in U en $-TS$ relatief tot mekaar. Indien die toename in die interne energie groter is as die afname in die $-TS$ term, d.w.s. indien die toename in die entropie S , by temperatuur T , nie genoeg is om die toename in interne energie te balanseer nie, neem die vrye energie toe. Indien die toename in die entropie egter wel genoeg is, kan die afname in die term $-TS$ groter as die toename in die term U wees, sodat die vrye energie afneem.

Aangesien die kristal altyd sal neig na 'n minimum vrye energie, sal geen spontane proses wat veroorsaak dat die vrye energie toeneem, plaasvind nie. Indien 'n afname

in die ordening van die kristal dus lei tot 'n toename in die vrye energie, sal die kristal eerder sy ordening behou. Indien die afname in ordening egter daartoe lei dat die kristal se vrye energie sal afneem, kan verwag word dat die proses wel sal plaasvind.

'n Toename in die temperatuur van 'n kristal veroorsaak dat die gemiddelde kinetiese energie van die atome in die kristal toeneem en dit verhoog die waarskynlikheid dat atome uit posisie kan beweeg en dat daar dus afwykings in die ordening van die kristal kan voorkom. Indien die bindings tussen die atome in die kristal baie sterk is, is die interaksie-energieë tussen die atome baie groot. Om afwykings in die kristalstruktuur teweeg te bring moet die toename in die interne energie U , dus baie groot wees. Afwykings in die kristalstruktuur, of te wel, 'n afname in die ordening van die kristal sal slegs plaasvind indien die verandering in die term $-TS$ groter as die verandering in die interne energie, U , is. Die verandering in die term $-TS$ sal slegs groter wees as die verandering in U , as die toename in die entropie S , groot genoeg is, of indien die temperatuur T , waarby die proses plaasvind, hoog genoeg is. Baie sterk interaksies tussen die atome in die kristal lei dus daartoe dat die kristal se ordening tot by temperature naby die smeltpunt behoue sal bly.

2.4 Oppervlaksamestelling en struktuur

Die atome in die oppervlak van 'n kristal is gebind aan die onderliggende bulk-atome en dikwels ook aan ander oppervlakatome. Aangesien die kristal as't ware by die oppervlaklaag onderbreek word, word daar egter ook 'n groot aantal ongebonde bindings in die oppervlaklaag aangetref. Die interaksie-energieë tussen oppervlakatome onderling en tussen oppervlakatome en die in die onderliggende bulk, verskil dus gewoonlik van die interaksie-energieë van die atome in die bulk. Hoewel die oppervlakstruktuur en samestelling steeds deur die interne energie, entropie en temperatuur bepaal word, is die uitwerking daarvan op die oppervlak egter dikwels anders as in die bulk.

Indien segregasie van bulkatome na die oppervlak buite rekening gelaat word, word die samestelling van die oppervlak van 'n kristal bepaal deur die oppervlakspanning (energie per eenheidsoppervlak) wat ontstaan wanneer die oppervlak gevorm word. Die oppervlak met die laagste moontlike oppervlakspanning sal by voorkeur gevorm word. As 'n eerste benadering het 'n oppervlak wat bestaan uit 'n element met 'n groter verdampingswarmte gewoonlik 'n kleiner oppervlakspanning. Indien segregasie in ag geneem word, speel die verandering in die totale energie van die bulk, wanneer bulkspesies na die oppervlak segregeer, saam met die verandering in die oppervlakspanning, ook 'n belangrike rol in die bepaling van die oppervlaksamestelling.^[6] In die geval van 'n hoogs geordende materiaal is die dryfkrag vir die bepaling van die oppervlaksamestelling egter hoofsaaklik gesetel in die entropie van die oppervlaklaag. Die rede hiervoor is dat die atome in die bulk baie sterk gebind is sodat segregasie baie minder waarskynlik is.

Net soos in die geval van die bulk van die kristal, word 'n ewewigstoestand bereik wanneer die vrye energie 'n minimumwaarde bereik. Die vrye energie vir die oppervlak word gegee deur:

$$G^\phi = U^\phi - TS^\phi \quad (2.5)$$

waar G^ϕ die vrye energie, U^ϕ die interne energie en S^ϕ die entropie van die oppervlaklaag en T die temperatuur is. Die interne energie kan beskou word as die som van die interaksie-energieë tussen die oppervlakatome onderling en tussen die oppervlakatome en die onderliggende atome.

Die entropie van die oppervlaklaag kan geskryf word as:

$$S^\phi = k_B \ln \Omega^\phi \quad (2.6)$$

waar Ω^ϕ die aantal mikrotoestande in die oppervlaklaag is.

Veronderstel die oppervlaklaag bestaan uit slegs een element en die atome behou hulle laterale posisies ten opsigte van die bulk. In hierdie geval sal die aantal mikrotoestande weereens gelyk wees aan een en die entropieterm sal dus nul wees. Die vrye energie G^ϕ van die oppervlaklaag sal dus gelyk wees aan die interne energie U^ϕ . In die geval waar die oppervlaklaag uit meer as een element bestaan, sal die ordening van die oppervlaklaag weereens 'n belangrike rol speel. Sommige oppervlakke bevat meer as een element in die oppervlaklaag as gevolg van die kristalstruktuur en die kristalvlak van die oppervlak. Ander oppervlakke kan meer as een element bevat hoewel dit volgens die kristalstruktuur en kristalvlak slegs een element behoort te hê. In laasgenoemde geval bevat die oppervlak meer as een element as gevolg van afwykings in die ordening van die kristalstruktuur, die teenwoordigheid van onsuiverhede in die kristal of segregasie van bulkatome na die oppervlak.

Beskou die geval van 'n oppervlaklaag met meer as een element as gevolg van die kristalstruktuur en kristalvlak. Indien die oppervlaklaag perfek georden is, sal daar weereens net een moontlike rangskikking van atome en dus een mikrotoestand wees en sal die entropie nul wees. Sodra die oppervlak egter 'n mate van wanorde bevat neem die aantal moontlike mikrotoestande toe en die entropie verhoog. Terselfdertyd is daar egter ook 'n toename in die interne energie van die oppervlaklaag, maar indien die afname as gevolg van die $-TS^\phi$ term groter is as die toename in die interne energie, U^ϕ , sal die vrye energie afneem en die oppervlak 'n ewewig bereik. In hierdie geval verander die samestelling van die oppervlak as gevolg van die mate van wanorde wat in die oppervlaklaag toegelaat word. Hoe hoër die temperatuur, hoe groter is die moontlikheid dat afwykings in die ordening van die oppervlaklaag kan plaasvind en gevolglik kan die entropie toeneem. By hoër temperature kan die vrye energie van 'n meer ongeordende oppervlak dus laer wees as die van 'n geordende oppervlak. Indien die interaksies tussen die atome in die oppervlaklaag egter baie sterk is, sal die oppervlak sy ordening behou tot by baie hoë temperature. Die interaksies in die oppervlak behoort egter swakker te wees as dié in die bulk en gevolglik behoort afwykings in die oppervlaksamestelling ten opsigte van dié in die bulk by laer temperature waargeneem te word.

Waar daar volgens die kristalstruktuur en kristalvlak slegs een element in die oppervlaklaag verwag word, speel die afwyking in die ordening van die kristalstruktuur weereens 'n baie belangrike rol in die bepaling van die oppervlaksamestelling. 'n Toenemende mate van wanorde in die oppervlaklaag en die lae naby die oppervlak sal veroorsaak dat die oppervlaksamestelling verander. Hierdie afname in ordening lei tot 'n toename in die entropie van die oppervlaklaag. Indien die toename in entropie groot genoeg is dat die verandering in die term $-TS^\phi$ groter is as die verandering in die interne energie, U^ϕ , neem die vrye energie af en die oppervlaksamestelling weerspieël die wanorde in die kristal in die omgewing van die oppervlaklaag. Wanneer die oppervlaksamestelling verander, kan die atome in die oppervlaklaag sodanig herrangskik word, dat die energie van die oppervlak geminimeer word. Hierdie herrangskiking van die atome in die oppervlaklaag veroorsaak verdere veranderinge in die struktuur van die oppervlaklaag.

2.5 Samevatting

Soos enige fisiese sisteem, kan die bulk- en oppervlakeienskappe van 'n kristal verklaar word deur die toepassing van termodinamiese beginsels. Die energietoestand van die kristal kan beskryf word in terme van 'n aantal termodinamiese toestandveranderlikes. Van die belangrikste toestandsveranderlikes is die Gibbs vrye energie, die interne energie, die entropie en die temperatuur.

Die vrye energie van die kristal is die hoeveelheid energie wat beskikbaar is om arbeid te verrig en is dus 'n aanduiding van die potensiaal van die kristal of kristaloppervlak om verandering te ondergaan. Wanneer die kristal 'n minimum vrye energie het, verkeer dit in ewewig en vind daar geen veranderinge in die toestand van die kristal plaas nie. Die interne energie is die totale energie van die kristal en word bepaal deur die interaksies tussen die atome waaruit die kristal bestaan. Die entropie is 'n aanduiding van die mate van orde, of wanorde, in die kristal. Aangesien die bulk en oppervlakke van 'n kristal juis gedefinieër word deur 'n geordende rangskikking

van atome, speel entropie 'n baie belangrike rol in die bepaling van die eienskappe daarvan.

Die temperatuur van die kristal is 'n aanduiding van die gemiddelde kinetiese energie van die atome waaruit die kristal bestaan. Indien die temperatuur hoog genoeg is, kan atome dus uit hulle posisies in die kristalstruktuur uitbeweeg. Die beweging van atome in die bulk van die kristal veroorsaak dat afwykings in die ordening van die kristalstruktuur voorkom en indien atome uit die bulk na die oppervlak beweeg kan dit daartoe lei dat die struktuur en selfs die samestelling van die oppervlak veranderingen opsigte van dit wat in die bulk aangetref word. Die veranderinge in die bulk en op die oppervlak gaan gepaard met veranderinge in die interne energie en entropie van die sisteem. Die vrye energie kan uitgedruk word in terme van die interne energie, die temperatuur en die entropie van die kristal of kristaloppervlak (sien vergelyking 2.4 en vergelyking 2.5). Aangesien 'n fisiese sisteem altyd neig na 'n toestand van ewewig, of te wel 'n toestand waar die vrye energie 'n minimum bereik het, sal enige fisiese veranderinge in die kristal of die kristaloppervlak, wat gepaard gaan met 'n verlaging in die vrye energie, by voorkeur plaasvind.

'n Afname in die mate van ordening in die kristalstruktuur lei tot 'n toename in die interne energie sowel as 'n toename in die entropie. 'n Toename in die interne energie lei tot 'n toename in die vrye energie terwyl die toename in die entropie, saam met die temperatuur, lei tot 'n afname in die vrye energie. Die relatiewe bydraes van die veranderlikes, interne energie en entropie, saam met temperatuur, sal dus bepaal of die vrye energie sal toeneem of afneem. Indien die toename in die vrye energie, wat veroorsaak word deur die toename in die interne energie, groter is as die afname wat veroorsaak word deur die toename in die entropie, sal die vrye energie dus toeneem. 'n Proses wat daartoe lei dat die vrye energie toeneem sal nie spontaan plaasvind nie. As die afname in die vrye energie as gevolg van die toename in die entropie egter groter is as die toename wat veroorsaak word deur die toename in die interne energie, sal die vrye energie afneem en sal die proses wel plaasvind.

In die geval van 'n kristal waar die bindings tussen die atome baie sterk is, sal die toename in die interne energie baie groot wees wanneer afwykings in die ordening

van die kristalstruktuur plaasvind. Die ooreenstemmende toename in entropie sal dus by laer temperature nie genoeg wees om 'n verlaging in die totale vrye energie teweeg te bring nie. Gevolglik kan verwag word dat die ordening in die kristal behoue sal bly. Slegs wanneer die temperatuur hoog genoeg geword het dat 'n toename in die entropie 'n groter afname in die vrye energie sal veroorsaak as wat die geval sal wees as gevolg van die ooreenstemmende toename in die interne energie, sal 'n proses waardeur die ordening in die kristal afneem, kan plaasvind. In die geval van 'n kristal waar die bindings tussen die atome baie sterk is, kan dus verwag word dat die kristalstruktuur sy ordening tot by baie hoë temperature sal behou.

'n Soortgelyke argument geld ook vir die ordening in die oppervlak van 'n kristal. Aangesien daar egter gewoonlik 'n hele aantal ongebonde bindings op die oppervlak van 'n kristal voorkom, is die atome in die oppervlaklaag nie so sterk gebind soos dié in die bulk nie. Afwykings in die ordening van die oppervlaklaag behoort dus alreeds by laer temperature as in die bulk waargeneem te word.

Een van die belangrikste eienskappe van NiAl is die sterk bindings wat tussen die Al- en Ni-atome voorkom. In die volgende hoofstuk word getoon dat hierdie sterk bindings verantwoordelik is vir verskeie ander waargenome eienskappe van die allooi. Ten einde die eienskappe van sowel die bulk as die enkelkristaloppervlakke van NiAl te verklaar is dit dus nodig om die beginsels wat in hierdie hoofstuk verduidelik is, op die allooi toe te pas. In hoofstuk 9 word daar dus gepoog om die waargenome eienskappe van drie lae indeks enkelkristaloppervlakke van NiAl, NiAl(110), NiAl(111) en NiAl(100), aan die hand van hierdie beginsels te verklaar.

Hoofstuk 3

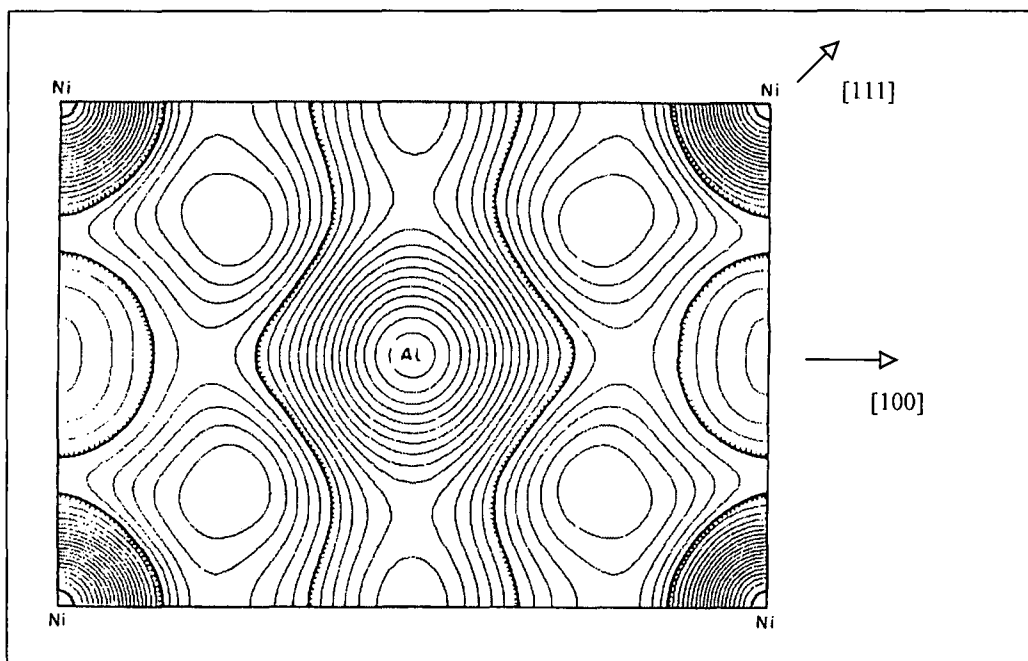
Bulk- en oppervlakeienskappe van die NiAl-allooi

3.1 Inleiding

NiAl is die onderwerp van uitgebreide ondersoeke vir die afgelope tyd. Dit is veral in die lugvaartbedryf waar groot belangstelling in hierdie allooi, as strukturele materiaal, getoon word. Hierdie belangstelling is gewek deur eienskappe soos 'n hoë smeltpunt, 'n lae digtheid, goeie weerstand teen oppervlakkorrosie, goeie termiese geleiding, goeie elastiese eienskappe en die relatiewe lae koste van Al en Ni. Die belang van NiAl vir hierdie studie lê grootliks in die oppervlakeienskappe van die allooi. Die rol van die oppervlak in korrosieweerstand, fraktuurprosesse en segregasie is van groot belang in 'n verskeidenheid praktiese toepassings en aanwendings. ^[7]

3.2 Binding, kristalstruktuur en fasestabiliteit

Verskeie tegnieke is aangewend in 'n aantal ondersoeke om die elektroniese bandstruktuur van stoïgiometriese NiAl te bepaal.^[8] Die resultate wat voortgespruit het uit hierdie ondersoeke toon dat die binding tussen die Al- en Ni-atome in die NiAl kristal, die gevolg is van 'n metaalbinding met gerigte bindings wat as't ware daarop gesuperponeer is. Eksperimentele metings van die elektrondigheidsverspreiding in NiAl ondersteun die bevindings van hierdie ondersoeke.^[9] 'n Verarming in elektrondigtheid is waargeneem by beide die Ni- en Al-posisies, sowel as in die omgewing rondom die middelpunt tussen tweedenaaste bure langs die [100]-rigting. Saam met die gebiede van elektronverarming, is gebiede met 'n ooreenstemmende toename in elektrondigtheid halfpad tussen Al- en Ni-naastebure langs die [111]-rigting waargeneem. 'n Voorstelling van die elektronverspreiding in NiAl word getoon in figuur 3.1.



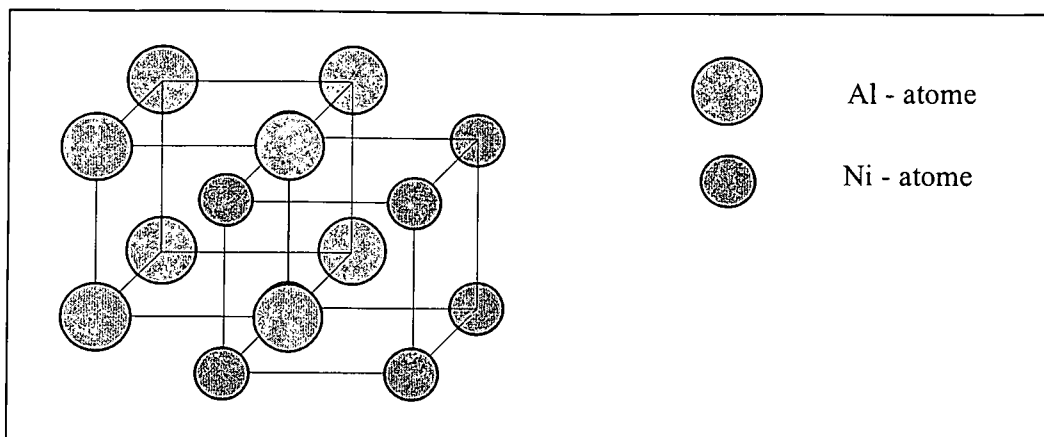
Figuur 3.1: 'n Kontoer-voorstelling van die elektrondigtheidverspreiding in die bulk van 'n NiAl-kristal (Die (110)-vlak word getoon). Die dwars-strepies op die kontoerlyne dui die rigting van afnemende elektrondigtheid aan.^[9]

'n Sterk hibridisering van die Ni d- en Al p-orbitale langs die [111]-rigting tussen naastebure, wat een van die waarnemings uit bogenoemde ondersoeke van die elektroniese bandestruktuur was, saam met die hoë elektrondigtheid in die gebiede halfpad tussen hierdie atome, dui op 'n sterk kovalente binding. Die elektrondigtheidsverarming by die Al- en Ni-posisies impliseer dat daar 'n swak ioniese afstoting tussen tweedenaaste bure langs die [100]-rigting bestaan.

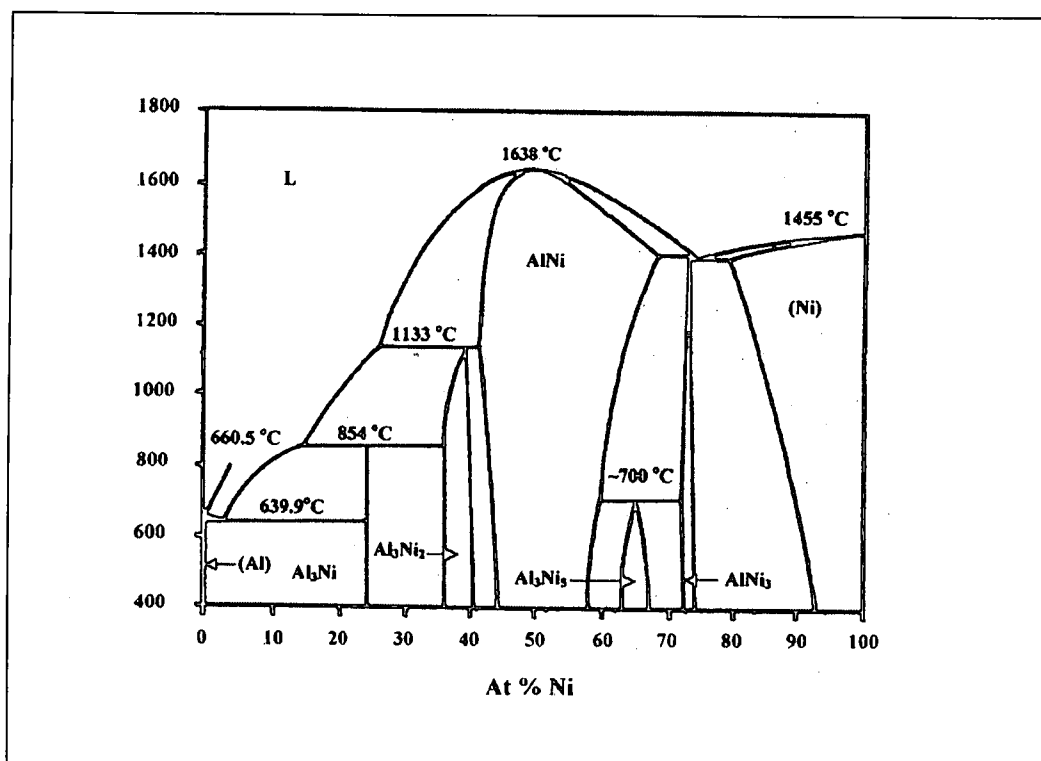
Die soort bindings wat in NiAl waargeneem is, bied verklarings vir verskeie ander eienskappe van NiAl. 'n Goeie voorbeeld hiervan is die opvallende anisotropie in die elastiese eienskappe van stoigiometriese NiAl. Langs die [100]-rigting vind elastiese vervorming van die kristal onder hoë spanning, veel meer geredelik plaas as langs die [111]-rigting. Die sterk kovalente bindings langs die [111]-rigting teenoor die swak ioniese binding langs die [100]-rigting bied 'n goeie verklaring hiervoor.^[7,9] Die sterk kovalente binding bied ook 'n goeie verklaring vir die hoë vormingswarmte (-27 kJ/mol), die hoë smeltpunt (1905 K) en die hoë mate van ordening wat in stoigiometriese NiAl waargeneem word.

Om 'n struktuur te vorm waarvan die stabiliteit op sterk kovalente bindings tussen die Al- en Ni-atome gebaseer is, moet die atome sodanig gerangskik word dat Ni- en Al-atome langs mekaar in die kristalstruktuur voorkom. Die geometrie van die Al-p/Ni-d hibriedorbitaal, sowel as die feit dat Al-atome heelwat groter as Ni-atome is, lei daartoe dat NiAl 'n geordende B2 (cP2) CsCl-kristalstruktuur het.^[10] Hierdie kristalstruktuur kan beskryf word as twee ineengevoegde primitiewe kubiese eenheidselle waar Al-atome die hoeke van een substruktuur beset en Ni-atome die hoeke van die ander. Die eenheidsel van NiAl, word in figuur 3.2 getoon.

Figuur 3.3 toon die fasesdiagram van NiAl.^[10] Hier is dit duidelik dat die NiAl-fase stabiel bly vir relatief groot afwykings van stoigiometrie (vanaf ongeveer 45 at.% Ni tot 59 at.% Ni by kamertemperatuur). Studies dui daarop dat ordening in die kristal grootliks behoue bly oor lang afstande in sowel Al- as Ni-verrykte NiAl.^[11]



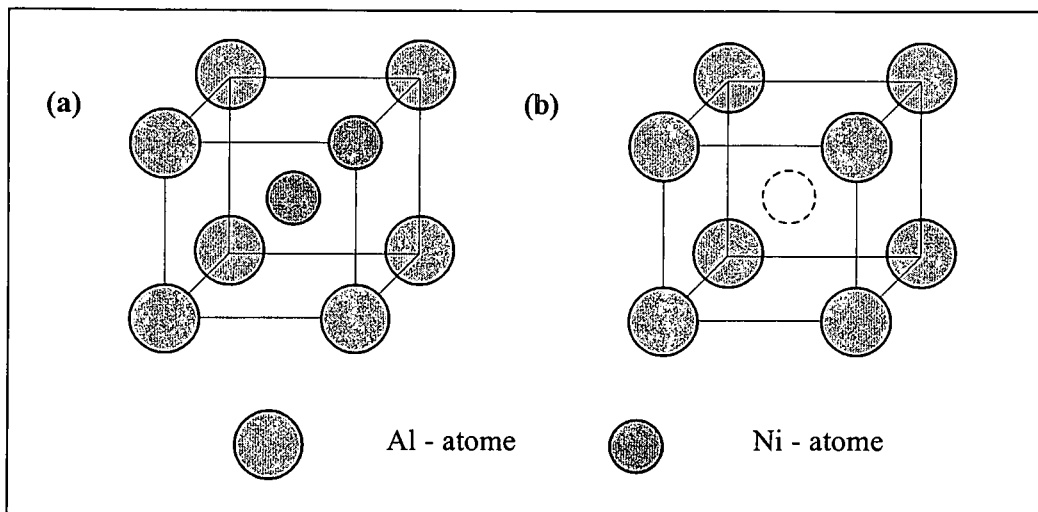
Figuur 3.2: Skematiese voorstellings van die binnegesentreerde CsCl-eenheidsel van die NiAl-kristalstruktuur. Die eenheidsel kan beskou word as twee ineengevoegde primitiewe kubiese eenheidselle waar Al-atome die hoeke van een substruktuur beset en Ni-atome die hoeke van die ander.



Figuur 3.3: Die fasesdiagram van NiAl.^[10]

Hierdie waarneming word toegeskryf aan die verskillende defekstrukture wat voorkom in Al-ryke en Ni-ryke NiAl.^[7,9,11] In Ni-ryke gebiede word die oormaat Ni atome geakkommodeer in die Al-substruktuur. Aangesien die Al-atome baie groter is

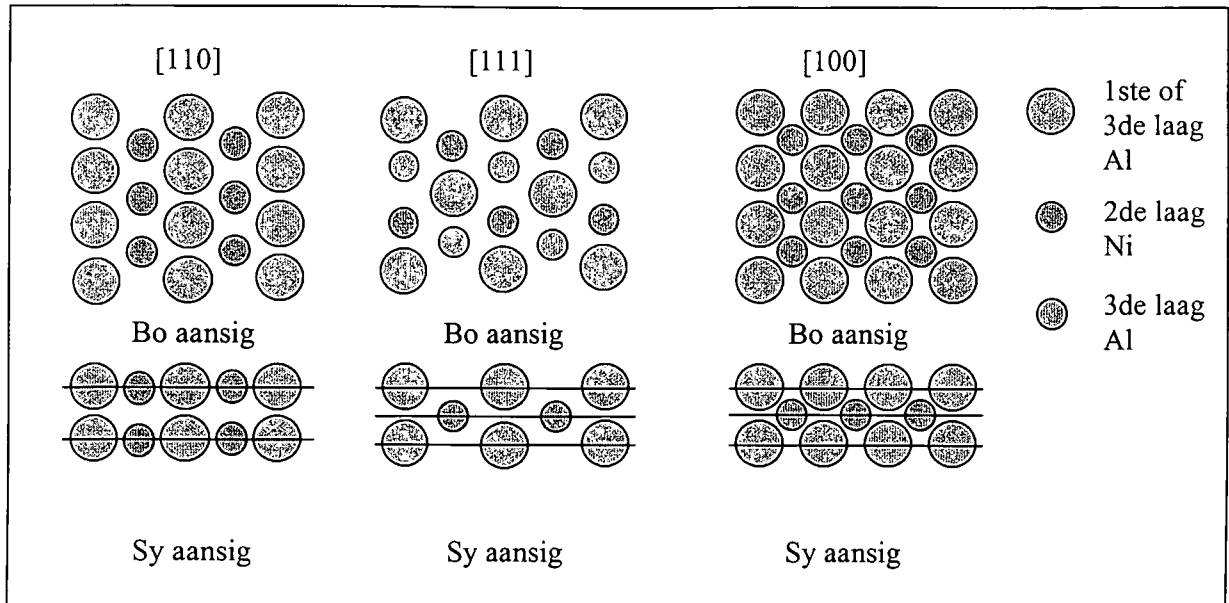
as die Ni-atome, kan die oormaat Al-atome in Al-ryke NiAl, nie op dieselfde wyse in die Ni-substruktuur geakkommodeer word nie. Die Al-ryke NiAl vorm dus 'n volledige Al-substruktuur met 'n onvolledige Ni-substruktuur. Daar bestaan dus ongevolde posisies in die Ni-substruktuur van die Al-ryke NiAl kristalstruktuur. Die ongevolde posisies of leemtes in die Ni-substruktuur word eweredig deur die kristal versprei om die stabiliteit van die struktuur te behou. Figuur 3.4 toon voorstellings van die verskillende defekstrukture wat in Al-ryke en Ni-ryke NiAl aangetref word.



Figuur 3.4: 'n Skematiese voorstelling van die defekstrukture van (a) Ni-ryke NiAl (Ni-atome kom voor in Al-posisies in die kristalstruktuur) en (b) Al-ryke NiAl (ongevolde Ni-posisies kom voor in die kristalstruktuur).

3.3 Oppervlakstruktuur en samestelling

Die struktuur en samestelling van 'n kristaloppervlak word deur 'n groot aantal faktore beïnvloed en dit is dus dikwels moeilik om te voorspel hoe so 'n oppervlak daar sal uitsien. As eerste benadering kan 'n enkelkristaloppervlak beskou word as 'n eenvoudige beëindiging van die bulkstruktuur langs 'n spesifieke kristalrigting. Figuur 3.5 toon 'n voorstelling van elk van die drie lae-indeks vlakke van NiAl as 'n eenvoudige beëindiging van die bulk.



Figuur 3.5: 'n Skematiese voorstelling van die drie lae-indeks enkelkristaloppervlakke van NiAl beskou as 'n beëindiging van die bulkstruktuur. Die figuur toon dat slegs die [110]-vlak 'n eenduidige terminering het. Die [111]- en die [100]-vlakke kan in of Al of Ni eindig.

Die voorstelling van die NiAl(110)-oppervlak toon hierdie oppervlak met Al en Ni atome in 'n 1:1 verhouding, wat in afwisselende rye langs die [100]-rigting gerangskik is. In die geval van beide die NiAl(111) en die NiAl(100)-oppervlakke is die beëindiging nie eenduidig nie. Dit wil sê die oppervlak kan 'n Al- of 'n Ni-laag wees. In beide gevalle sal die werklike oppervlakstruktuur slegs bepaal kan word deur verdere ondersoek.

'n Werklike oppervlak is selde indien ooit bloot 'n beëindiging van die bulk. Die feit dat atome op en naby die oppervlak onderhewig is aan toestande wat verskil van dié in die bulk is hiervoor verantwoordelik. Die afstand tussen atoomlae by die oppervlak kan afwyk van dit wat gevind word in die bulk omdat die atome in hierdie lae nie dieselfde aantrekkings en afstotingskragte ondervind as atome in bulklae nie. Herrangskikking van die atome in die oppervlaklaag en selfs ander lae naby die oppervlak kan plaasvind om die energie van die oppervlakgebied tot 'n minimum te beperk. By hoë temperature kan atome uit die bulk na die oppervlak segregeer. Segregasie kan veranderinge in die oppervlak laat plaasvind wat nie by laer

temperature voorkom nie. Die teenwoordigheid van reaktiewe gasse in die atmosfeer, waaraan die oppervlak blootgestel is, kan ook 'n invloed daarop hê. Interaksies tussen die oppervlakatome en atome of molekule wat daarop adsorbeer kan lei tot 'n herrangskikkings van die atome op en naby die oppervlak wat tot gevolg kan hê dat dit heeltemal anders daar uitsien as in die afwesigheid van enige reaktiewe gasse. Gasse wat op die oppervlak adsorbeer kan ook die segregasie van atome uit die bulk naby die oppervlak beïnvloed. 'n Goeie beskrywing van 'n oppervlak moet al hierdie effekte in ag neem om uiteindelik 'n betroubare voorstelling van die oppervlak weer te gee.

3.4 Oksidasie

Heelwat ondersoeke na die oksidasie-eienskappe van NiAl is die afgelope tyd gedoen. Breedvoerige studies oor die aanvanklike oksidasie,^[12,13,14,15,16,17,18,19] voortgesette oksidasie,^[12,13,20] oksidasiemeganisme,^[21] en die invloed wat die byvoeging van metale soos Pt,^[16,19,22] en Zr^[21] op die oksidasie-eienskappe van NiAl het, is uitgevoer.

Die oksidasie van NiAl kan aanleiding gee tot die vorming van die Ni-oksiede NiAl₂O₄, sowel as die Al-oksied, Al₂O₃. Die metastabiele γ -, δ - en θ -fases sowel as die stabiele α -fase van Al₂O₃ is waargeneem. In 'n elektronmikroskoop-studie van die aanvanklike oksidasie van die (100), (110) en die (111)-vlakke van NiAl is die oksiedsamestelling, oksiedstruktuur en die oriëntasie van die oksiedstruktuur ten opsigte van die substraat, by 'n vaste suurstofkonsentrasie met verskillende temperature en verskillende oksidasietye deur Doychak et al.^[13] bepaal. Uit hierdie ondersoek het geblyk dat vir baie kort oksidasietye by 1073 K daar hoofsaaklik NiAl₂O₄ en 'n klein hoeveelheid γ -Al₂O₃ op al die vlakke gevorm het, met die δ - en θ -Al₂O₃-fases wat net begin vorm het op die (100) vlak. By oksidasietye van 'n uur en langer het die hoeveelheid metastabiele Al₂O₃-fases wat gevorm het, heelwat toegeneem terwyl die NiAl₂O₄ begin verdwyn het. Na langer oksidasietye het die NiAl₂O₄ heeltemal verdwyn en die γ - en δ -Al₂O₃ het begin om in die θ -Al₂O₃ fase oor te gaan. Ten spyte van oksidasietye van tot 100 uur het daar egter geen α -Al₂O₃ by

1073 K gevorm nie en was die enigste fase wat nog waargeneem kon word, θ - Al_2O_3 . By 1373 K kon slegs die θ - Al_2O_3 -fase selfs na kort oksidasietye waargeneem word.

Young et al.^[14] het in 'n XPS ondersoek van die oksidasie van polikristallyne NiAl gevind dat slegs Al_2O_3 by temperature bo 750 K vorm. Die afwesigheid van enige Ni-oksiede soos deur Doychak et al.^[13] waargeneem, is toegeskryf aan die verskil in verhittingstegnieke wat gebruik is. Young^[14] se monster is in vakuum verhit voordat suurstof ingelaat is terwyl Doychak et al.^[13] se monster in atmosfeer verhit is. In 'n opvolgstudie het Young et al.^[15] aangetoon dat die vorming van Ni-oksiede wel beïnvloed word deur die verhittingstegniek wat gebruik word. Daar is gevind dat verhitting in die teenwoordigheid van suurstof die vorming van NiAl_2O_4 bevorder. Indien verhitting onder vakuum plaasvind en suurstof eers na verhitting in die sisteem ingelaat word, is die oksied wat gevorm word, feitlik suiwer Al_2O_3 . Young et al.^[15] het ook getoon dat die α - Al_2O_3 fase slegs voorkom indien die geoksideerde oppervlak verhit word tot temperature bo 1373 K.

Uit 'n samevatting van die resultate waarin die oksidasie van NiAl ondersoek is kan die verloop van die oksidasie as funksie van temperatuur as volg beskryf word:

Tussen 973 K en 1073 K word NiAl_2O_4 , γ - en δ - Al_2O_3 gevorm as die oppervlak in die teenwoordigheid van suurstof verhit is. Indien suurstof eers bygevoeg word nadat die oppervlak reeds verhit is, blyk dit dat geen NiAl_2O_4 op die oppervlak vorm nie. In die temperatuurgebied 1073 K tot 1223 K verdwyn enige NiAl_2O_4 wat op die oppervlak mag gewees het en begin daar fase-oorgange van γ - en δ - Al_2O_3 na θ - Al_2O_3 plaasvind. By temperature bo 1373 K gaan die θ -fase oor in die stabiele α -fase.^[20]

In 'n LEED en Auger studie deur Roux en Grabke^[16,18] waarin die aanvanklike oksidasie van die (100)-, (110)-, en die (111)-vlakke van NiAl ondersoek is, is ook gevind dat die oksied wat gevorm het, Al_2O_3 was. Uit die LEED-patrone van die vlakke na oksidasie, het dit geblyk dat die oksied goed geordende lagies op al drie die oppervlakke vorm. Fyn deurlopende intensiteitlyne tussen die hoofkolle op die LEED patroon van die geoksideerde (100)-vlak is waargeneem. Hierdie verskynsel is

toegeskryf aan die vorming van (110)-fasette op die (100)-vlak tydens oksidasie. Die geoksideerde (110)-vlak het 'n baie ingewikkelde LEED patroon opgelewer. Hierdie patroon stem ooreen met resultate wat verkry is deur Jeager et al.^[17]. Uit die LEED en Auger resultate vir die geoksideerde (111)-vlak blyk dit dat die suurstof, as gevolg van die oop struktuur van hierdie oppervlak, bo-op, sowel as onder die oppervlaklaag geadsorbeer het en dat hoofsaaklik Al_2O_3 gevorm het.

Tydens 'n verdere gravimetriese ondersoek oor die effek van oriëntasie op die oksidasie van NiAl by 1223 K, het Roux et al.^[20] gevind dat die oksidasietempo van die (100)-vlak oor die eerste 100 uur by 'n vaste suurstofkonsentrasie, heelwat laer was as dié van die (110)- en die (111)-vlakke. Die oksied wat op die (100) vlak gevorm het, het grootliks uit die $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -fase bestaan en dit het 'n egalige, diggevormde laag wat goed aan die substraat kleef, gevorm. 'n Moontlike verklaring hiervoor is dat die fasettering van die oppervlak 'n groter aantal nukleasiepunte van die oksied tot gevolg het, wat lei tot 'n oksiedlaag wat beter aan die substraat kleef. In teenstelling hiermee het meer van die $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -fase op die (110)- en die (111)-vlakke gevorm en het hierdie oksiedlagies nie so goed aan die oppervlak vasgekleef nie.

Holtes, ofte wel hol gebiede tussen die oksied en die substraat, is tydens verskeie studies^[20,21,23] in die substraat onder die oksied waargeneem. Die vorming van holtes het 'n nadelige effek op die oksied se vermoë om aan die substraat vas te kleef. Grabke et al.^[23] het die verskynsel van holtes onder die oksiedlaag ondersoek. In dié ondersoek is gevind dat meer holtes vorm in 'n Ni-ryke en stoïgiometriese NiAl-substraat as in 'n Al-ryke NiAl-substraat. Die verklaring hiervoor lê in die verskillende diffusiekoëffisiënte van Ni en Al vir verskillende NiAl-samestellings. In Ni-ryke NiAl is die diffusiekoëffisiënt van Ni tot drie keer groter as dié van Al en in Al-ryke NiAl is die diffusiekoëffisiënt van Al groter as dié van Ni.^[23] 'n Oksiedlaag wat op 'n Al-ryke NiAl-substraat vorm, veroorsaak 'n afname in Al-konsentrasie in die substraat by die intervlak tussen die substraat en die oksied. Aangesien die substraat 'n oormaat Al bevat, word die afname in Al-konsentrasie teëgewerk deurdat diffusie van Al vanuit die bulk na die intervlak plaasvind. Die oksidasie van 'n Ni-ryke NiAl-substraat het ook 'n afname in Al-konsentrasie en dus 'n relatiewe toename in die Ni-

konsentrasie by die intervlak tot gevolg. Ten einde hierdie toename in die Ni-konsentrasie teë te werk diffundeer die Ni vanaf die intervlak na die bulk. Gevolglik vorm holtes in die substraat net onder die oksied. In stoigiometriese NiAl veroorsaak die verlies aan Al by die intervlak dat die substraat net onder die oksiedlagie ryk aan Ni is. Gevolglik is die diffusievermoë van Ni in hierdie gebied beter as dié van Al^{24]} sodat die Ni na die bulk diffundeer en holtes onder die oksiedlagie vorm.

Die faseveranderings wat die oksiede op die NiAl ondergaan, sowel as die vorming van holtes in die substraat onder die oksiedlaag, het die nadelige effek dat die oksiedlaag soms afdop. 'n Verklaring hiervoor is eerstens, dat die kristalstrukture van die verskillende oksiedfases van mekaar verskil en gevolglike lei 'n fase-oorgang tot die ontstaan van spannings in die oksiedlaag. Holtes in die substraat onder die oksied veroorsaak dat die oksiedlaag nie volledig aan die substraat gebind is nie sodat dit maklik kan afsplinter. 'n Oksiedlaag wat kraak en afsplinter verloor sy effektiwiteit as beskerming vir die substraat aangesien dit veroorsaak dat gedeeltes daarvan weereens blootgestel is aan die atmosfeer vir verdere oksidasie.

Hoofstuk 4

Lae Energie Ioonstrooiingspektroskopie (LEISS)

4.1 Inleiding

Kennis van die samestelling en struktuur van oppervlakke is van fundamentele belang in die oppervlakfisika. Die eienskappe van die oppervlak bepaal die interaksies met gasse, oplossings of ander materiale waaraan die oppervlak blootgestel is, dit het 'n belangerike invloed op die segregasie van bulkspesies en dit beïnvloed dikwels die eienskappe van die bulk. Verskeie ondersoektegnieke bestaan waarmee verskillende aspekte van die oppervlak bestudeer kan word. Een van hierdie tegnieke, wat veral geskik is vir ondersoeke van die oppervlaklaag, is lae energie ioonstrooiingspektroskopie of LEISS. Hierdie tegniek is by uitstek geskik vir die bepaling van die samestelling van oppervlaklae van materiale en kan ook met groot sukses aangewend word om struktuuranalises van die oppervlak uit te voer^[24].

Ioonstrooiingspektroskopie verwys na 'n eksperimentele tegniek waarin vastestowwe en spesifiek die oppervlakke daarvan ondersoek word deur dit te bombardeer met ione en dan die energieverspreiding van die verstrooide ione te meet. Ondersoektegnieke waarin ionstrooiing gebruik word, sluit RBS (Rutherford terugverstrooiingspektroskopie), LEISS (Lae energie ionstrooiingspektroskopie), MEIS (Medium energie ionstrooiingspektroskopie), ICISS ("Impact collision" ISS) en NICISS ("Neutral" ICISS) in. Spesifieke verwysing na ISS dui egter altyd op lae energie ionstrooiingspektroskopie.

In die meeste LEISS ondersoeke word gebruik gemaak van edelgase soos He^+ , Ne^+ en Ar^+ of alkali-ione soos Na^+ en Li^+ . Die gebruik van lae energie edelgase het die voordeel van hoë botsingskansvlakke en baie goeie oppervlaksensitiwiteit.^[24] Die goeie oppervlaksensitiwiteit spruit uit die hoë neutralisasiewaarskynlikheid van die edelgase. Die hoë neutralisasiewaarskynlikheid van die edelgase veroorsaak dat ione wat dieper as die oppervlaklaag binnedring en verstrooi word, feitlik almal geneutraliseer word en nie waargeneem kan word met 'n elektrostatiese analiseerder nie. Alkali-ione, word nie so maklik soos die edelgase geneutraliseer nie en gevolglik is die opbrengs van terugverstrooide ione baie beter as in die geval van die edelgase. Alkali-ione wat vanaf atome uit lae onder die oppervlak verstrooi is, word egter ook waargeneem. Die gevolg is dat die oppervlaksensitiwiteit nie so goed is soos wanneer van edelgas-ione gebruik gemaak word nie.

4.2 Beginsels van LEISS

4.2.1 Ioonverstrooiing

'n Ioon wat inval op 'n teikenatoom word daardeur verstrooi as gevolg van die Coulomb interaksie tussen die kerne van die twee atome. In die geval van hoë energie interaksies soos dié wat voorkom in RBS, is die invloed van die elektrone rondom die kerne weglaatbaar en kan 'n eenvoudige Coulomb interaksiepotensiaal gebruik word

om die interaksie te beskryf. In die geval van lae energie interaksies, soos die wat voorkom by LEISS, het die elektrone egter 'n beduidende afskermingseffek wat nie buite rekening gelaat kan word nie. Die interaksiepotensiaal, $V(r)$, kan in hierdie geval geskryf word in terme van 'n Coulomb-potensiaal sowel as 'n afskermingsfunksie, $\Phi(r/a)$:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Phi\left(\frac{r}{a}\right) \quad (4.1)$$

Waar Z_1 en Z_2 die atoomgetalle van die twee atome, e die lading van die elektron, ϵ_0 die permitiwiteitkonstante, r die afstand tussen die atome en a , die sg. skermafstand is. Goeie eksperimentele resultate word verkry indien die Molière benadering toegepas word op die Thomas-Fermi model.^[24] Volgens hierdie benadering word die funksie $\Phi(r/a)$, geskryf as:

$$\Phi\left(\frac{r}{a}\right) = \Phi(X) = 0.35e^{-0.3X} + 0.55e^{-1.2X} + 0.1e^{-6.0X} \quad (4.2)$$

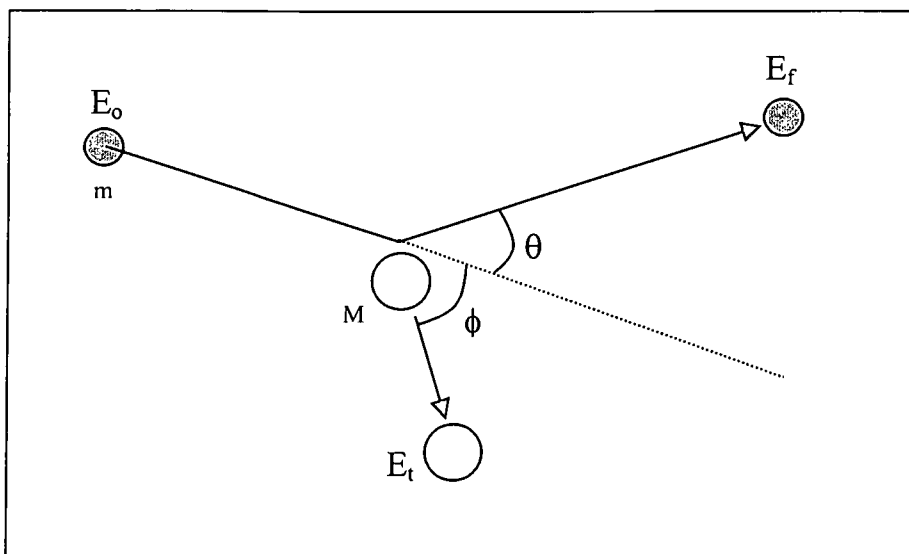
In die geval van die Thomas-Fermi model word die Firsov skermafstand gebruik:

$$a_{\text{Firsov}} = \frac{0.4685}{(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{2/3}} \quad (4.3)$$

Vir energieë in die keV-orde word die Firsov faktor gewoonlik aangepas met 'n konstante ($C = 0.6$ tot 0.8) om die beste ooreenkoms met eksperimentele resultate te verkry^[24].

Ioonstrooiing kan beskou word as 'n elastiese botsing tussen 'n invallende ioon en 'n atoom in die teikenmateriaal. Tydens die botsing vind daar 'n energieoordrag tussen die invallende ioon en die teikenatoom plaas. Die botsing tussen 'n invallende ioon met massa m en 'n teikenatoom met massa M , word skematies voorgestel in figuur 4.1. Die invallende ioon het 'n aanvanklike energie E_0 en nadat dit deur 'n hoek θ

verstrooi is, het dit 'n energie E_f . As gevolg van die energietoedrag wat tydens die botsing plaasvind, verskil E_0 van E_f en het die teikenatoom na die botsing 'n kinetiese energie E_t .



Figuur 4.1: 'n Skematiese voorstelling van die botsing tussen 'n ioon met massa m en invalsende energie E_0 met 'n teikenatoom met massa M . Tydens die botsing word die ioon verstrooi deur 'n hoek θ en na die botsing het die ioon 'n energie E_f . Die teikenatoom word verstrooi deur die hoek ϕ met energie E_t .

Deur gebruik te maak van die wette van die behoud van energie en momentum, kan die verhouding tussen die energie E_0 van die invallende ioon en die energie E_f van die verstrooide ioon bepaal word as 'n funksie van die strooihoek θ . Hierdie verhouding kan geskryf word as:

$$\frac{E_f}{E_0} = \frac{(\cos \theta + \sqrt{A^2 - \sin^2 \theta})^2}{(1 + A^2)} \quad (4.4)$$

waar $A = \frac{M}{m}$.

Op 'n soortgelyke wyse kan die energieverhouding vir die teikenatoom bepaal word as 'n funksie van die hoek ϕ :

$$\frac{E_i}{E_0} = \frac{4A \cos^2 \phi}{(1 + A^2)} \quad \text{vir } \phi \leq 90^\circ \quad (4.5)$$

In 'n eksperimentele LEISS-opstelling is die strooihoek θ , die massa m en die energie E_0 van die invallende ione bekend en kan die strooiingsenergie, E_f , gemeet word. Uit die gemete energie, E_f , kan die massa M van die teikenatome dus met vergelyking 4.4 bepaal word.

4.2.2 Verstrooiingsintensiteit

Die intensiteit van 'n bundel verstrooide ione is 'n maatstaf van die aantal ione wat in 'n sekere rigting vanaf die teikenatoom verstrooi word. Dit is 'n funksie van die differensiaalkansvlak $\sigma(\theta)$, wat gegee word deur:

$$2\pi p dp = -\sigma(\theta) 2\pi \sin \theta d\theta \quad (4.6)$$

Waar p die impakparameter en θ die strooihoek is. Die impakparameter is die loodregte afstand tussen die teikenatoom en die invalspad van 'n spesifieke ioon.

Die intensiteit $I(E, \theta)$, van verstrooide ione, wat deur 'n detektor, ingestel op energie E , by 'n strooihoek θ gemeet word, word gegee deur:

$$I(E, \theta) = \sigma(E_0, \theta) I_0 N S P^+ T \Delta \Omega \quad (4.7)$$

Dit wil sê die intensiteit is eweredig aan die differensiaalkansvlak $\sigma(E_0, \theta)$, die vloed van invallende ione, I_0 , die oppervlaktigheid van die teikenatome N , 'n skadufaktor S , die oorlewingswaarskynlikheid van die verstrooide ione P^+ , die transmissie van die detektor T , en die ruimtehoek $\Delta \Omega$.

Kwantitatiewe analises met behulp van LEISS is dus in beginsel moontlik, maar in die praktyk is dit baie moeilik om hoeveelhede soos die oorlewingswaarskynlikheid P^+ en die skadufaktor S , te bepaal. Die skadufaktor dui op die waarskynlikheid vir 'n atoom om deur 'n buuratoom van die invallende ione afgeskerm te word. Daar word later aangetoon dat die skadufaktor, ten spyte van komplikasies met kwantifisering, 'n baie belangrike en nuttige aspek in die bepaling van die oppervlakstruktuur is.

4.2.3 Neutralisasie

Daar is reeds vroeër genoem dat die gebruik van edelgasione baie goeie oppervlaksensitiwiteit tot gevolg het. Hierdie effek kan toegeskryf word aan die hoë neutralisasiewaarskynlikheid van die edelgasione tydens verstrooiing. Die waarskynlikheid vir 'n ioon om geneutraliseer te word, neem toe hoe langer tyd dit in die omgewing van die teikenatome deurbring. Edelgasione wat deur die oppervlaklaag beweeg en deur atome in die dieper lae verstrooi word, word feitlik almal geneutraliseer en kan dus nie waargeneem word nie. In teenstelling met die edelgasione is die neutralisasiewaarskynlikheid vir alkali-ione baie klein. Tabel 4.1 gee die ioon-oorlewingswaarskynlikhede van 'n aantal edelgasione en alkali-ione as dit vanaf metaaloppervlakke of dieper lae verstrooi word.^[24]

Tabel 4.1: Tipiese waardes van ioon-oorlewingswaarskynlikhede vir strooiing vanaf metaaloppervlakke.^[24]

Verstrooi vanaf	He ⁺	Ne ⁺	Li ⁺	Na ⁺
Oppervlak	<0.1	<0.04	0.9 - 1	0.8
Dieper lae	<3 × 10 ⁻³	<4 × 10 ⁻³	0.9 - 1	0.8

Neutralisasie van die invallende ione kan verklaar word aan die hand van twee basiese ladingsoordragprosesse naamlik resonansneutralisasie of -ionisasie en Augerneutralisasie. Tydens resonansneutralisasie vind elektrontonneling plaas vanaf die valensband van die teikenmateriaal na die onge vulde toestand in die ioon, om die ioon sodoende

te neutraliseer, In die geval van resonans-ionisasie tunnel 'n elektron vanaf die invallende ioon na die valensband van die teikenmateriaal. In die proses van Augerneutralisasie word twee elektrone in die teikenmateriaal deur die Coulombveld van die invallende ioon opgewek. Een van die opgewekte elektrone neutraliseer die ioon en een elektron word vrygestel.

Neutralisasie is teoreties baie moeilik hanteerbaar. Die rede hiervoor is dat die neutralisasiewaarskynlikheid afhanklik is van die interaksietyd sowel as die pad wat die ioon volg tydens interaksie met die teikenmateriaal. Ten spyte van hierdie komplikasie is kwantitatiewe analyses steeds moontlik. Deur goeie kalibrasie met behulp van standaardkristalle is die oppervlaksamestellings van verskeie sisteme reeds bepaal.^[25,26]

4.3 Kwantifisering van LEISS-metings

As gevolg van die hoë neutralisasiewaarskynlikheid van edelgasione en die gevolglike oppervlaksensitiwiteit van LEISS metings waarin edelgasione gebruik word, word die kwantifisering van die gemete LEISS spektra baie vereenvoudig. Waargenome ione word feitlik almal deur atome in die oppervlaklaag verstrooi en die intensiteit van die pieke in die spektra is dus 'n aanduiding van die oppervlakkonsentrasies van die waargenome elemente. Die intensiteit van 'n element A by 'n strooihoek θ en 'n invalshoek groot genoeg sodat skadu-effekte voorkom word, word dus gegee deur:

$$I = \sigma(E_0, \theta) I_0 N_A P_A^+ T \Delta\Omega = K N_A \quad (4.8)$$

Waar $K = \sigma(E_0, \theta) I_0 P_A^+ T \Delta\Omega$ 'n konstante is. K is konstant indien die soort teikenmateriaal, die apparaat en die apparaatverstellings onveranderd bly.

Vir 'n standaardkristal wat bestaan uit die suiwer element A, geld dat:

$$I_A^\infty = K' N_A \quad (4.9)$$

waar I_A^∞ die intensiteit van die verstrooide ione vanaf die standaardkristal en K' 'n konstante is.

Indien aanvaar word dat die neutralisasiewaarskynlikheid dieselfde in die allooi is as in die standaard, geld vir dieselfde apparaat en bundelstroom dat^[25,26,27,28]:

$$K = K' \quad (4.10)$$

Die verhouding tussen die intensiteite van verstrooide ione vanaf elemente A en B in 'n binêre allooi AB, word dus gegee deur:

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{I_A^\infty X_A^\phi}{I_B^\infty X_B^\phi} \quad (4.11)$$

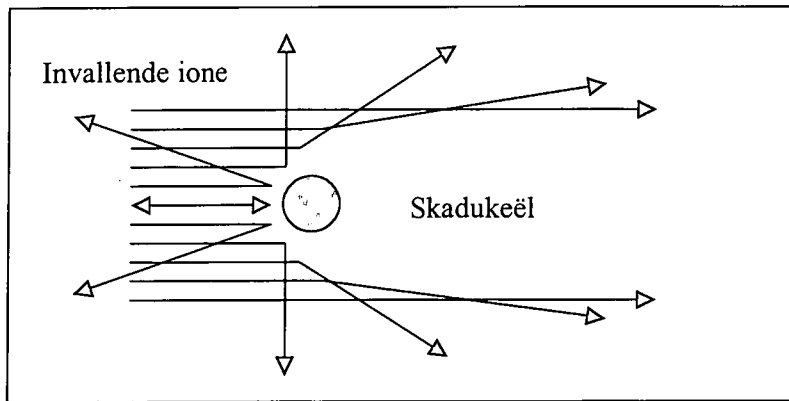
waar X_i^ϕ die fraksionele konsentrasie van element i in die oppervlak is.

Aangesien $X_A^\phi + X_B^\phi = 1$ kan die konsentrasies van A en B in die oppervlak bepaal word.

4.4 Skadu-, blokkering- en fokuseffekte

Indien 'n bundel ione op 'n atoom inval, word die ione in verskillende rigtings verstrooi, afhangende van die impakparameter van elke ioon. Ione wat direk op die atoom inval, ofte wel waarvan die impakparameter nul is, word terugverstrooi met strooihoek van 180 grade. Die strooihoek neem egter af met toenemende impakparameter en by baie groot impakparameters is die strooihoek baie klein of nul.

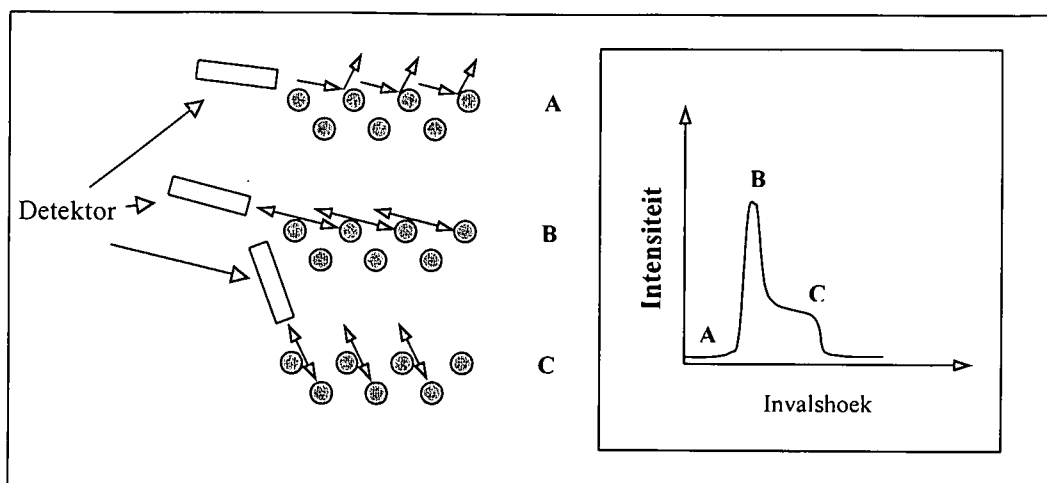
Die resultaat is 'n keëlvormige afgeskernde gebied agter elke ioon wat deur geeneen van die invallende ione binnegedring word nie. Hierdie effek is algemeen bekend as die skadu-effek en word in figuur 4.2 geïllustreer. Die omgekeerde skadu-effek, dit wil sê wanneer ione wat vanaf atome dieper in die materiaal terug na die oppervlak verstrooi word, deur die oppervlakatome geblokkeer word, staan bekend as die blokkerings effek.



Figuur 4.2: 'n Voorstelling van die vorming van die skadukeël agter 'n teikenatoom.

'n Groot aantal ione word verstrooi in die gebied na aan die rand van die skadukeël. 'n Atoom wat in hierdie gebied geleë is, ondervind dus 'n baie hoë vloed van invallende ione vanuit die rigting van die buuratoom wat die ione in die eerste plek verstrooi het en gevolglike neem die vloed van verstrooide ione vanaf die tweede atoom sterk toe. Die uiteindelijke effek is dat ione deur die eerste atoom op die tweede atoom gefokus word wat dan 'n verhoogde vloed van verstrooide ione vanaf die tweede atoom tot gevolg het.

Die skadu- en fokuseffekte word baie doeltreffend aangewend in 'n variasie van LEISS, bekend as ICISS ofte wel "Impact Collision" ISS. In hierdie tegniek word die intensiteit van ione wat teen 'n baie groot hoek ($145^{\circ} - 180^{\circ}$) vanaf die teikenmateriaal terugverstrooi is, gemeet. Figuur 4.3 toon hoe die skadu- en fokuseffekte op hierdie manier aangewend word.



Figuur 4.3: 'n Toepassing van die skadu- en fokuseffekte in ICISS.

Wanneer ione teen 'n baie klein invalshoek op 'n materiaal inval, lê al die oppervlakatome in die skadukeëls van hul buuratome. Gevolglik is die vloed van direk terugverstrooide ione baie klein of nul (A in figuur 4.3). Soos die invalshoek toeneem begin van die atome uit die skadukeëls beweeg en neem die terugverstrooide ioonvloed dus toe. By 'n sekere invalshoek lê elke atoom reg op die rand van die skadukeël van sy buuratom wat die vloed van terugverstrooide ione skerp laat toeneem as gevolg van die geassosieerde fokuseffek (B in figuur 4.3). 'n Verdere toename in die invalshoek, veroorsaak dat die invloed van die fokuseffek afneem soos die rand van die skadukeëls weg van die oppervlakatome beweeg. Indien gebruik gemaak word van alkali-ione soos Na^+ of Li^+ , wat nie so maklik soos die edelgasione geneutraliseer word nie, kan die effek van atome wat dieper in die materiaal geleë is, ook waargeneem word (C in figuur 4.3).

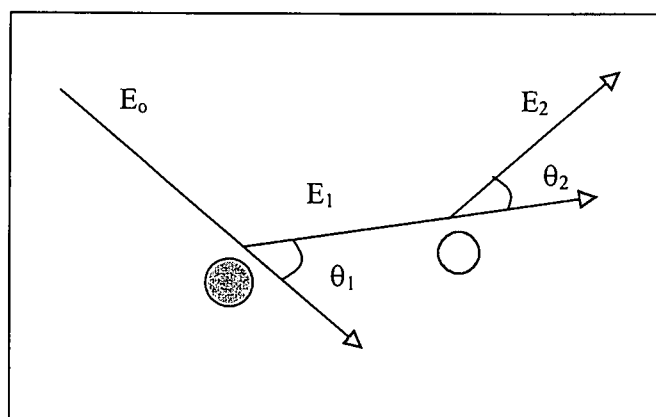
4.5 Die invloed van temperatuur

In die bepaling van die energie van die verstrooide ione in vergelyking 4.4, word aanvaar dat die teikenatoom in rus verkeer t.o.v. die invallende ione. In werklike kristalle vibreer die atome egter sodat die invallende ioon nie werklik 'n stilstaande teiken tref nie. Die energieoordrag tydens die botsing is 'n funksie van die

impakparameter. As die teikenatoom egter beweeg, verander die impakparameter tydens die botsing en gevolglik verander die energie en die strooihoek van die verstrooide ion. Aangesien die botsing egter oor 'n baie kort tydperk plaasvind ($\approx 10^{-12}$ s)^[24] is die verandering in die impakparameter, en dus ook die strooihoek, klein genoeg dat die ion steeds in die detektor waargeneem word. Die detektor meet dus 'n aantal invallende ione waarvan die energieë versprei is volgens die vibrasies van die teikenatome. 'n Toename in temperatuur veroorsaak 'n toename in die amplitude van die vibrasies van die teikenatome en dus 'n verbreding in die energieverspreiding van die verstrooide ione.

4.6 Meervoudige verstrooiing

Wanneer 'n ion inval op die oppervlak van 'n materiaal, kan dit meer as een keer deur die teikenatome in die materiaal verstrooi word. In die geval van edelgas-ione neem die waarskynlikheid om geneutraliseer te word skerp toe met elke verstrooiing. Meervoudige verstrooiings van edelgas-ione wat dus wel waargeneem word is dus hoofsaaklik dubbele verstrooiings. 'n Skematiese voorstelling van 'n tipiese dubbelverstrooiing word in figuur 4.4 getoon.



Figuur 4.4: 'n Skematiese voorstelling van 'n tipiese dubbelverstrooiing. θ_1 en θ_2 is die strooihoeke na die eerste en tweede botsings onderskeidelik, terwyl E_1 en E_2 die energieë van die ion na die eerste en tweede botsing is. E_0 is die energie van die invallende ione.

Uit vergelyking 4.4 volg dat:

$$E_1 = \frac{\left[\cos \theta_1 + \sqrt{\left(\frac{M_A}{m} \right)^2 - \sin^2 \theta_1} \right]^2}{\left(1 + \left(\frac{M_A}{m} \right)^2 \right)} E_0 \quad (4.12)$$

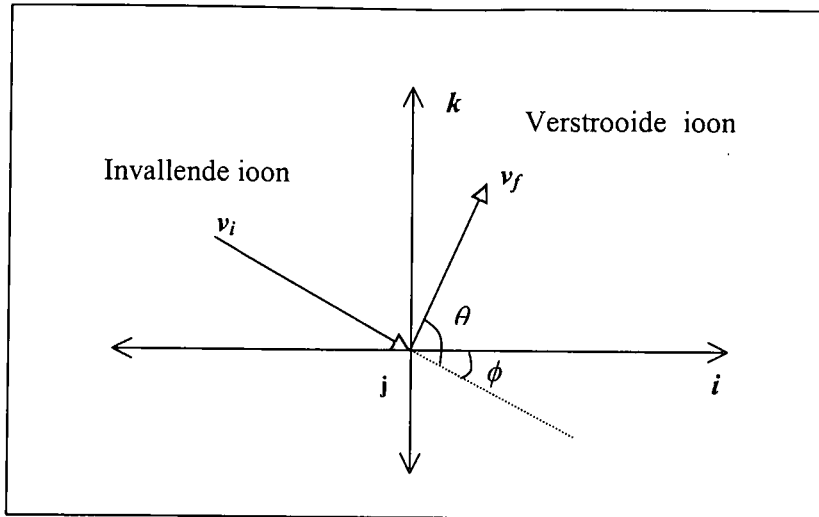
waar M_A die massa van atoom A is en ook dat:

$$E_2 = \frac{\left[\cos \theta_2 + \sqrt{\left(\frac{M_B}{m} \right)^2 - \sin^2 \theta_2} \right]^2}{\left(1 + \left(\frac{M_B}{m} \right)^2 \right)} E_1 \quad (4.13)$$

waar M_B die massa van atoom B is.

Wanneer 'n ioon meer as een keer verstrooi word, kan dit tydens elke verstrooiing in enige rigting verstrooi word. Dit wil sê meervoudige verstrooiing vind nie slegs in 'n enkele vlak plaas nie. Slegs ione wat met die laaste verstrooiing in die vlak wat deur die ioongeweër, die teikenatoom en die detektor gevorm word, verstrooi is, word in die detektor waargeneem. Om waargeneem te word, moet ione dus in 'n enkele vlak verstrooi word, of ione wat uit die vlak verstrooi is, moet met die tweede botsing weer in die vlak terug verstrooi word.

Die feit dat die invallende ione tydens die eerste botsing van 'n dubbele verstrooiing in enige rigting verstrooi kan word, kompliseer die berekening van die moontlike finale strooiingsenergieë daarvan. Dit is egter steeds moontlik om die oorsprong van die dubbelstrooië in die LEISS spektra te bepaal deur die volgende metode te gebruik:



Figuur 4.5: 'n Skematiese voorstelling van die verwysingsraamwerk wat gebruik word om die invalrigting en finale strooirigting van 'n dubbelverstrooide ion in vektorvorm te beskryf. (Let wel: die j -as is loodreg op die vlak van die bladsy inwaarts)

Veronderstel 'n verwysingsraamwerk word gedefinieer waarvan die komponent van die invalrigting van die ionbundel parallel aan die kristaloppervlak, die $+x$ -rigting is. Laat hierdie rigting aangedui word met i vir die eenheidsvektor. Die eenheidsvektore in die rigtings loodreg op i , word aangedui as j en k .

Indien die ionbundel inval met 'n hoek ϕ t.o.v. die oppervlak, kan die invalsvektor, of te wel, die eenheidsvektor in die invalrigting, geskryf word as:

$$v_i = \cos\phi i + 0j - \sin\phi k \quad (4.14)$$

Indien die totale strooihoek gegee word deur θ , volg dit dat die finale strooivektor gegee word deur:

$$v_f = \cos(\theta - \phi) i + 0j + \sin(\theta - \phi) k \quad (4.15)$$

Daar is reeds vroeër genoem dat die invallende ione wat betrokke is by 'n dubbele verstrooiing tydens die eerste botsing in enige rigting verstrooi kan word. Ten einde uiteindelik weer met 'n tweede verstrooiing in die rigting van die detektor verstrooi te

word moet daar 'n tweede teikenatoom langs die strooirigting in die pad van die ioon lê. Veronderstel die eenheidsvektor parallel aan die strooirigting word gegee deur:

$$v_s = xi + yj + zk \quad (4.16)$$

Die eerste strooihoek θ_1 en die tweede strooihoek θ_2 word nou gegee deur:

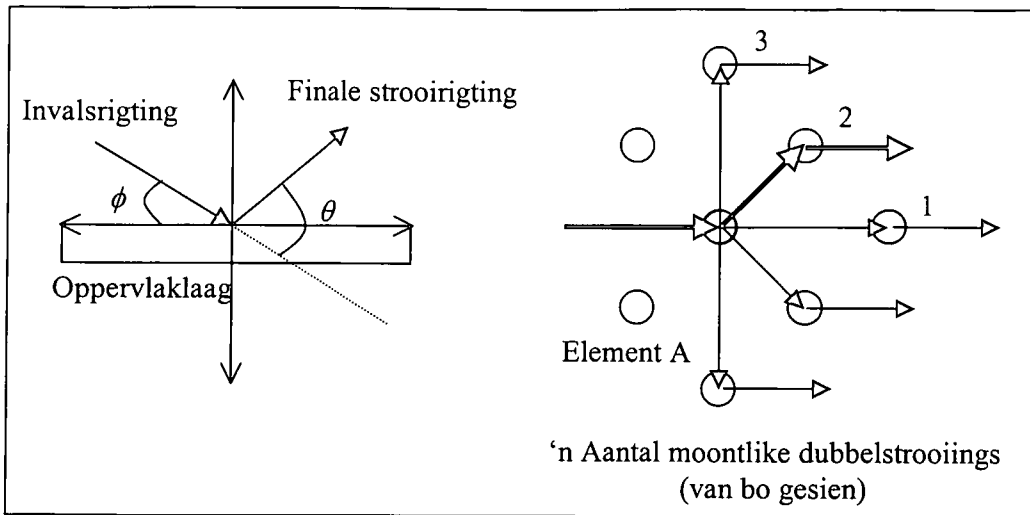
$$\cos \theta_1 = x \cos \phi - z \sin \phi \quad (4.17)$$

en

$$\cos \theta_2 = x \cos (\theta - \phi) + z \sin (\theta - \phi) \quad (4.18)$$

Die energie van die dubbelverstrooide ioon kan dus bepaal word indien die waardes van x , y en z bepaal kan word. Die eerste strooirigting van die dubbelverstrooiing is egter feitlik parallel aan die reguitlyn wat die middelpunte van die eerste en tweede teikenatome verbind. Die eenheidsvektor parallel aan hierdie lyn in die rigting van die eerste verstrooiing is dus 'n goeie benadering van die eerste strooivektor van die dubbelverstrooiing. Deur gebruik te maak van hierdie vektor kan 'n benaderde waarde vir die dubbelstrooienergie dus bepaal word. Hierdie waarde kan vergelyk word met die waargenome energieë van dubbelstrooipieke wat in die LEISS-spektra voorkom en sodoende kan die oorsprong van die dubbelstrooipiek dus bepaal word. Op hierdie manier kan daar dus 'n direkte verband gevind word tussen die relatiewe atoomposisies in die kristal en die energieposisies van waargenome dubbelstrooipieke in die LEISS spektra.

Ter illustrasie van die bogenoemde verduideliking, beskou die voorbeeld van 'n bundel edelgas-ione, bv. Ne^+ , wat inval op 'n oppervlak van 'n suiwer kristal van element A. Veronderstel dat slegs ione wat vanaf die oppervlak verstrooi word, in die detektor waargeneem word en dat die atome in die oppervlaklaag gerangskik is soos aangetoon in figuur 4.6.



Figuur 4.6: 'n Skematiese voorstelling van dubbelstrooiings wat plaasvind vanaf die oppervlak van 'n suiwer kristal van 'n element A. Die Ne^+ -ione val in op die oppervlak teen 'n hoek ϕ en word waargeneem in die detektor as dit verstrooi word in die waarnemingsvlak deur 'n hoek θ . Drie verskillende moontlike dubbelstrooiings word aangedui met 1, 2 en 3.

Die energie van enkelverstrooide Ne^+ - ione wat in die detektor waargeneem word, word gegee deur:

$$E = \frac{\left[\cos \theta + \sqrt{\left(\frac{M_A}{M_{\text{Ne}}} \right)^2 - \sin \theta} \right]^2}{\left(1 + \left(\frac{M_A}{M_{\text{Ne}}} \right)^2 \right)} E_0 \quad (4.19)$$

Drie moontlike dubbelstrooiings wat kan plaasvind as 'n bundel Ne^+ -ione op die oppervlak inval, word in figuur 4.6 getoon. Die energie van die dubbelverstrooide ione kan vir elk van die drie moontlikhede bereken word. In die geval van dubbelstrooiing 1, word die eenheidsvektor langs die rigting waarin die ioon beweeg nadat dit die eerste keer verstrooi is, gegee deur:

$$\mathbf{v}_1 = i + 0j + 0k \quad (4.20)$$

Volgens vergelykings 4.17 en 4.18 word die eerste en tweede strooihoeke van die dubbelstrooiing dus gegee deur:

$$\cos \theta_1 = \cos \phi \quad (4.21)$$

en

$$\cos \theta_2 = \cos (\theta - \phi) \quad (4.22)$$

Volgens vergelyking 4.12 en 4.17 word die energie van die ion na die eerste verstrooiing, E_1 , dus gegee deur:

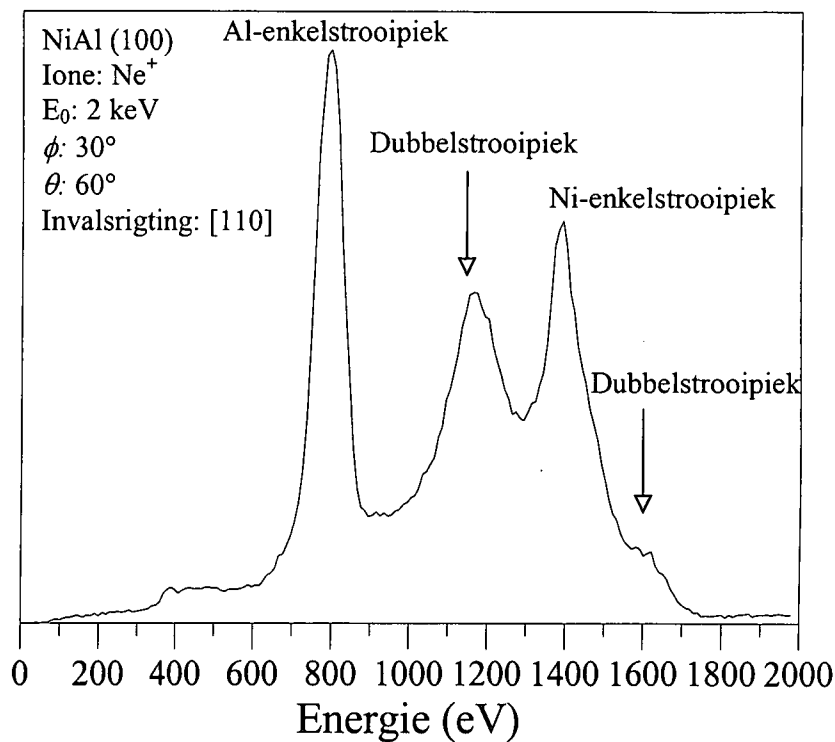
$$E_1 = \frac{\left[\cos \phi + \sqrt{\left(\frac{M_A}{M_{Ne}} \right)^2 - \sin^2 \phi} \right]^2}{\left(1 + \left(\frac{M_A}{M_{Ne}} \right)^2 \right)} E_0 \quad (4.23)$$

en volgens vergelyking 4.13 en 4.18 word die energie van die ion na die tweede verstrooiing, E_2 , gegee deur:

$$E_2 = \frac{\left[\cos(\theta - \phi) + \sqrt{\left(\frac{M_A}{M_{Ne}} \right)^2 - \sin^2(\theta - \phi)} \right]^2}{\left(1 + \left(\frac{M_A}{M_{Ne}} \right)^2 \right)} E_1 \quad (4.24)$$

Op soortgelyke wyse kan die energieë van die dubbelstrooiings 2 en 3 ook bepaal word. Die dubbele verstrooide ione word net soos die enkelverstrooide ione in die detektor waargeneem. Die energiespektrum van die verstrooide ione toon dus 'n verhoogde intensiteit by die energieë van die verskillende dubbelstrooiings vanaf die oppervlak.

Figuur 4.7 toon 'n voorbeeld van 'n LEISS-energiespektrum waarin beide enkelstrooipieke en 'n dubbelstrooipiek waargeneem kan word. Die spektrum is verkry deur Ne^+ -ione wat verstrooi is vanaf 'n $\text{NiAl}(100)$ -oppervlak langs die $[110]$ -invalsrigting. Die invalshoek ϕ , was 30° en die strooihoek θ , was 60° . Die enkelstrooiingspieke van Al en Ni, sowel as 'n prominente dubbelverstrooiingspiek kan in die spektrum waargeneem word.



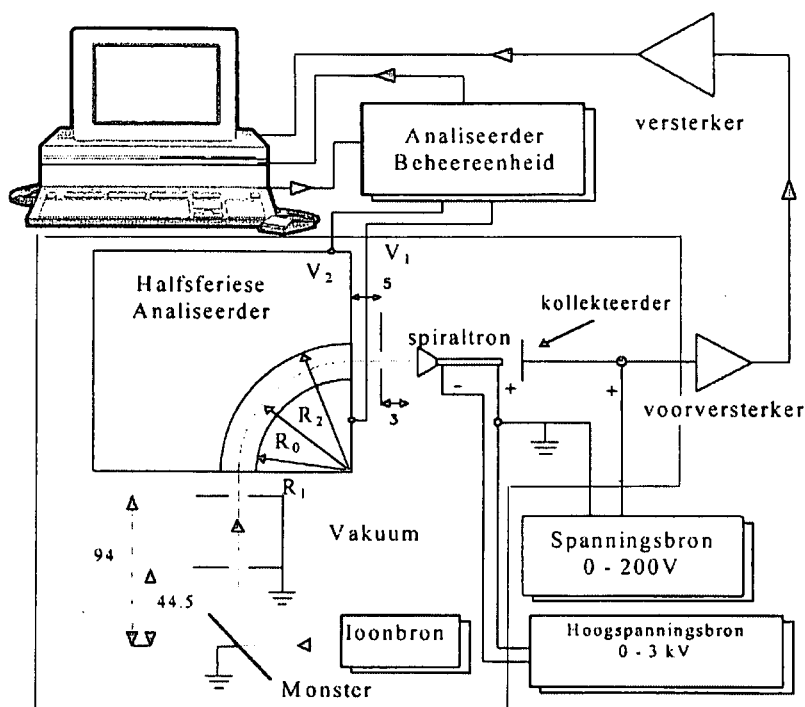
Figuur 4.7: 'n ISS-spektrum vanaf die (100)-oppervlak van 'n NiAl enkelkristal. Die spektrum toon die enkelstrooiingspieke vir Al en Ni sowel as 'n prominente dubbelstrooiing tussen die twee enkelstrooipieke en 'n minder prominente dubbelstrooipiek aan die hoë energiekant van die Ni-enkelstrooipiek.

Hoofstuk 5

Die lae energie ISS meetsisteem

5.1 Inleiding

Een van die doelwitte van hierdie studie is om te toon dat LEISS gebruik kan word as primêre tegniek vir die bestudering van enkelkristaloppervlakke. Die LEISS meetsisteem wat in hierdie studie gebruik is, word dus breedvoerig bespreek. Hoewel tegnieke soos AES en LEED ook in hierdie studie gebruik is, word hierdie sisteme nie bespreek nie aangesien dit slegs in ondersteunende rolle aangewend is en die spesifieke sisteme voorheen in detail beskryf is.^[29] Figuur 5.1 toon 'n skematiese voorstelling van die meetsisteem wat in hierdie studie gebruik is.



Figuur 5.1: 'n Skematiese voorstelling van die LEISS-meetsisteem wat in hierdie studie gebruik is.^[30]

5.2 Die vakuumsisteem

LEISS-metings word in ultra hoë vakuum (laer as 1×10^{-9} Torr) uitgevoer. Ultra hoë vakuum in die sisteem word verkry met 'n 300 l/s ioonpomp ondersteun deur 'n titaan-sublimasiepomp. Die sisteem is ook toegerus met 'n differensieël gepompte ioongeweer wat gebruik word om ione na die monsteroppervlak te versnel vir ioonsverstooing sowel as vir verstuiwing. 'n Hoë vloeitempo in die ioongeweer en lae drukke in die ondersoekkamer word verkry met 'n 250 l/s turbo-molekulêre pomp wat aan die ionisasiekamer van die ioongeweer gekoppel is. Druk in die sisteem vanaf atmosfeer tot 3×10^{-3} torr, word met 'n termokoppeldrukmeter gemeet. Drukke laer as 5×10^{-4} Torr word met 'n ionisasiedrukmeter gemeet. Die druk in die ioongeweer (2×10^{-6} torr tot 1×10^{-9} torr) word met 'n koue-katode drukmeter gemeet.

5.3 Die ioonbron

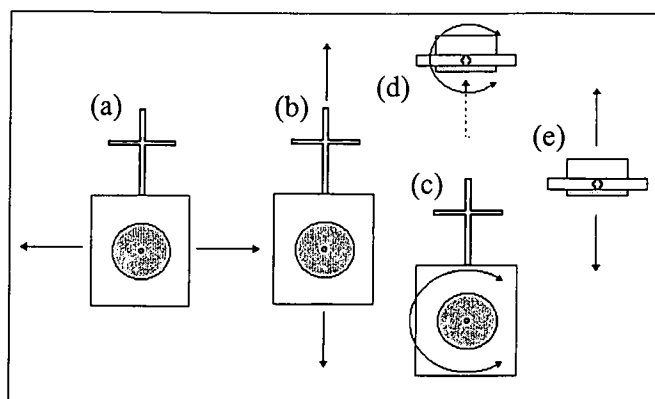
Soos reeds genoem, word ione versnel in 'n differensieël gepompe ioongeweer. Hoogs gesuiwerde edelgasse, He (99.99999%), Ne (99.99995%) of Ar (99.99995%) word in die ioongeweer ingelaat tot by 'n druk van ongeveer 2×10^{-6} torr en geïoniseer om onderskeidelik He^+ , Ne^+ of Ar^+ ione te lewer. Primêre energieë van 500 eV tot 5 keV en bundelstrome van 0 tot 50 nA is moontlik. Die primêre bundel kan oor areas van 1 mm^2 tot $500 \text{ } \mu\text{m}^2$ geskandeer word. Die posisie van die bundel word beheer deur defleksieplate.

5.4 Die monstermanipulator en -verhittingsisteem

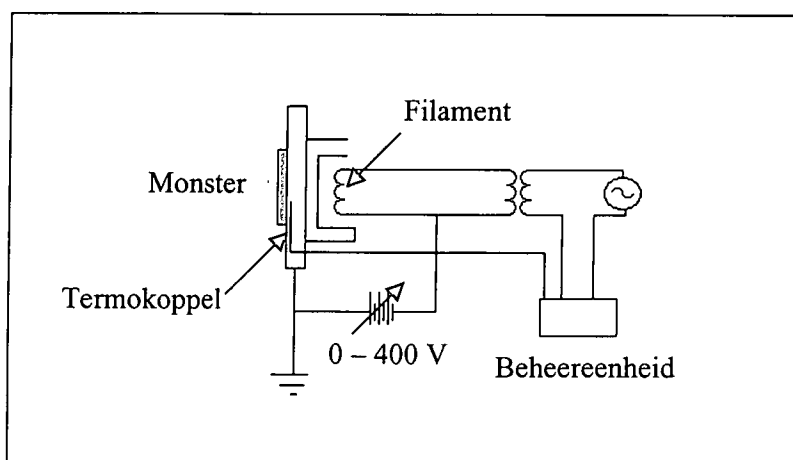
'n Manipulator met vyf vryheidsgrade van beweging word gebruik om die posisie en oriëntasie van die monsteroppervlak te beheer. Die vryheidsgrade van beweging van die manipulator word getoon in figuur 5.2. Die figuur toon dat die monster na links en regs, op en af en vorentoe en agtertoe ten opsigte van die ioonbron kan beweeg ((a), (b) en (e) in figuur 5.2). Die monster kan roteer word om 'n as loodreg deur die middel daarvan ((c) in figuur 5.2). Hierdie rotasiebeweging maak metings langs verskillende kristalrigtings, parallel aan die oppervlak van die monster moontlik. Die monster kan ook om 'n as loodreg op die invalrigting van die ione roteer word ((d) in figuur 5.2). Hierdeur kan die invalshoek van die ione op die oppervlak verstel word.

Die monster is in 'n spesiale monsterhouer monteer waarin dit verhit kan word deur middel van 'n W-filament. 'n K-tipe termokoppel wat deur middel van 'n puntsweiskoppeling aan 'n plaatjie agter die monster vas is, word gebruik om die temperatuur mee te meet. Die verhitting van die monster word beheer met 'n elektroniese beheereenheid. Temperature van tot 1073 K kan bereik word. Hoër temperature word verkry deur 'n potensiaalverskil van tot 400 V aan te lê tussen die

filament en die monsterhouer. Figuur 5.3 toon 'n skematiese voorstelling van die verhittingsstelsel.



Figuur 5.2: Die verskillende vryheidsgrade van beweging van die manipulator.



Figuur 5.3: 'n Skematiese voorstelling van die LEISS verhittingsstelsel.

5.5 Die analiseerder

Die verstrooide ione word waargeneem in 'n halfsferiese elektrostatische sektoranaliseerder met 'n sektorhoek van 90° . Ione wat deur die analiseerder beweeg, tref 'n vermenigvuldiger (spiraltron) waar die kinetiese energie van die ione omgeskakel word na ladingspulsse. Die analiseerder gebruik 'n elektriese veld tussen

twee sektore om invallende ione met die regte energie so te deflekteer dat dit deur die vermenigvuldiger waargeneem kan word. Energieseleksie word dus deur die grote van die elektriese veld bepaal. Die elektriese veld word verkry deur afsonderlike potensiale op die metaalplate te plaas, sodanig dat daar 'n nul potensiaal ten opsigte van grond in die middel, tussen die sektore is.

Die analiseerder is gemonteer op 'n horisontale vlekvrre staalplaat wat van buite die vakuumkamer roteer kan word. Verstrooiingshoeke is verstelbaar tussen 0° en 150° . Die spannings op die sektore van die analiseerder kan sodanig verander word dat ionenergieë van 0 tot 2000 eV geselekteer kan word. Die analiseerder, kollekteerder en elektronvermenigvuldiger is afgeskerm deur 'n metaalhouer. Die posisies van die kollimators en analiseerder ten opsigte van die monster word getoon in figuur 5.1.

Die spannings op die sektorplate van die analiseerder word beheer met behulp van 'n elektroniese beheereenheid. Die boonste- en onderste limiete van die ionenergieë is verstelbaar van enige beginwaarde tot enige eindwaarde in die gebied 0 – 2000 eV asook die skandeertyd oor die gekose energiegebied. 'n Handbeheer is ook in die beheereenheid beskikbaar waarmee die analiseerder op enige energie tussen 0 en 2000 eV ingestel kan word. Die eenheid kan ook aan 'n eksterne beheerder soos 'n rekenaar gekoppel word.

5.6 Die telsisteem

Die telsisteem bestaan uit die elektronvermenigvuldiger wat reeds in die vorige afdeling genoem is, 'n kollekteerder, voorversterker, versterker en 'n enkelkanaal-analiseerder. 'n Potensiaalverskil van 3 kV word aangelê oor die elektronvermenigvuldiger om 'n versterking van 10^9 te verkry. Die vermenigvuldiger is so gemonteer dat die ionbundel die opening van die vermenigvuldiger aan die kant tref. Dit lei daartoe dat die ionbotsings hoër elektronopbrengste gee. 'n Teenvoorspanning van 100 tot 200 V word tussen die vermenigvuldiger en die kollekteerder aangelê om sekondêre emmissie vanaf die kollekteerder te onderdruk.

Die voorversterker het 'n versterkingsfaktor van een en tree slegs op as impedansaanpasser tussen die kollekteerder en die versterker. Die versterker het 'n verstelbare versterkingsfaktor van 0 tot 750. 'n Versterking van 300 word in dié sisteem gebruik. Die enkelkanaalanaliseerder het 'n verstelbare energievenster. Hierdie fasiliteit is noodsaaklik veral vir eksperimente by hoë temperature. Die enkelkanaalanaliseerder verander die vorm en amplitude van die pulse waarna dit deur 'n pulsteller of rekenaar getel kan word.

5.7 Die rekenaarbeheersisteem

Die beheer van die analiseerder en insameling van data word grootliks vereenvoudig deurdat die LEISS-meetsisteem gerekenariseer is. Dit is gedoen deur gebruik te maak van 'n Intel 80486 persoonlike rekenaar wat toegerus is met 'n aantal 12-bis analoog na digitaal (A/D) en digitaal na analoog (D/A) omsetters, digitale TTL-intree en uitree lyne en 'n 1 MHz 64K pulsteller.

Twee A/D lyne word gebruik om die energiegebied, wat per hand op die analiseerder beheereenheid ingestel word, te meet en een D/A lyn word gebruik om die spannings op die sektorplate van die analiseerder te beheer via die beheereenheid. Die aantal pulse vanaf die enkelkanaalanaliseerder word met behulp van die rekenaar pulsteller getel.

Die rekenaarprogram waarmee die sisteem beheer word is geskryf in 'n weergawe van Quickbasic wat binne die Labwindows omgewing funksioneer. Labwindows is 'n grafiese gasheerplatform waarop 'n hoëvlak rekenaartaal soos Quickbasic funksioneer. Deur middel van die rekenaarprogram kan die energiegebied wat skandeer moet word, die aantal kanale in die gekose energiegebied en die telyd per kanaal gespesifiseer word. Wanneer 'n spektrum gemeet word, is die program verantwoordelik vir die verandering van die spannings op die sektorplate van die analiseerder deur middel van die analiseerderbeheereenheid. Die pulse vanaf die telsisteem word vanaf die pulsteller ingelees en op die skerm vertoon. Nadat die

meting voltooi is, kan die gebruiker die data en eksperimentele parameters stoor in ASCII formaat.

Hoofstuk 6

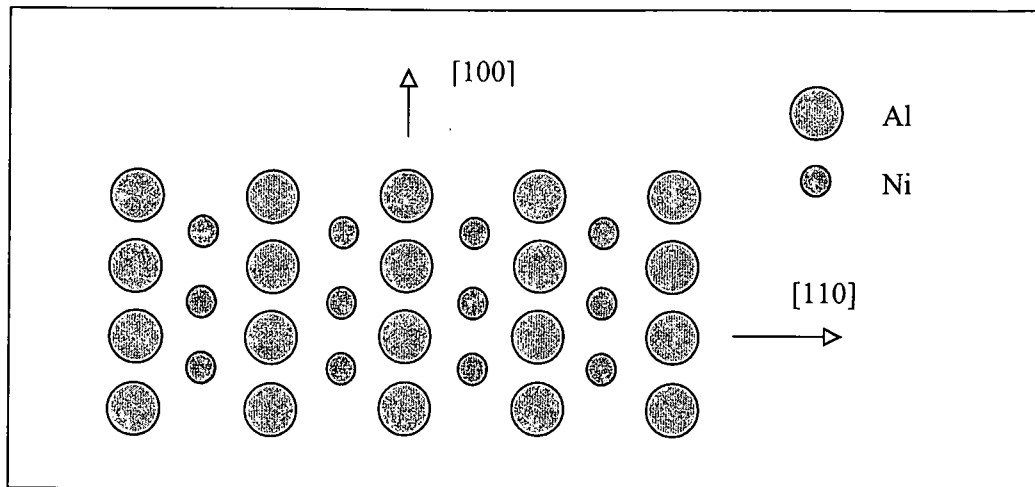
'n Literatuurstudie van die NiAl(110)-oppervlak

6.1 Inleiding

Verskeie intensiewe ondersoeke van die NiAl(110)-oppervlak is oor die afgelope tyd van stapel gestuur met tegnieke soos LEED^[31], MEIS/CB (medium energy ion scattering/channeling and blocking)^[32], AES en LEISS^[33]. Die resultate van hierdie ondersoeke stem grootliks ooreen en die (110)-oppervlak is gevolglik die een lae-indeks enkelkristalvlak van NiAl waaroor min of geen kontroversie bestaan nie. In hierdie hoofstuk word die NiAl(110)-orientasie bespreek na aanleiding van die resultate van vorige ondersoeke.

U.O.V.S. BIBLIOTEEK

6.2 Die NiAl(110)-oppervlak

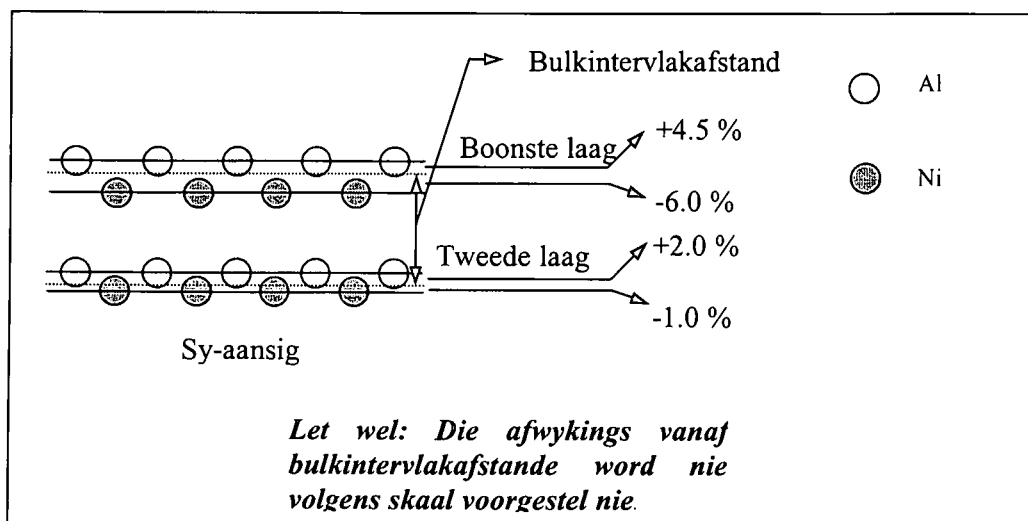


Figuur 6.1: 'n Skematiese voorstelling van die NiAl(110)-oppervlak.

Die (110)-vlakke in die bulk van die NiAl enkelkristal is saamgestel uit gelyke hoeveelhede Al en Ni. Die Al- en Ni-atome is gerangskik in afwisselde rye langs die [100]-rigting. 'n Voorstelling van hierdie oppervlak word gegee in figuur 6.1. Eksperimentele ondersoeke het getoon dat die werklike oppervlak grootliks 'n bulk beëindiging weerspieël, maar dat belangrike verskille tog waargeneem kan word.

In 'n aanvanklike studie deur Davis en Noonan^[31], is LEED I-V (intensiteit teen versnelling) profiele van verskillende intensiteitskolle vanaf die NiAl(110)-oppervlak geneem en vergelyk met berekende profiele wat gegrond was op voorafopgestelde modelle van die oppervlakstruktuur en samestelling. Daar is gevind dat die beste ooreenstemming tussen die eksperimentele en berekende profiele verkry kon word deur gebruik te maak van 'n model van die oppervlak wat Al en Ni in 'n verhouding van 1:1 in die oppervlaklaag gehad het. Relaksasie van die oppervlaklaag, dit wil sê 'n afwyking in die intervlakafstand tussen die oppervlaklaag en tweede laag ten opsigte van die bulk, is ook waargeneem. Alhoewel hierdie verskynsel min of meer te wagte was, is die interessante waarneming gemaak dat die Al en Ni atome in die oppervlaklaag nie dieselfde mate van relaksasie ondergaan het nie. Die Al relaksasie is gemeet as 4.5% van die bulkintervlakafstand uitwaarts en die Ni

relaksasie as 6.0% van die bulkintervlakafstand inwaarts. Daar is gevind dat die tweede laag ook 'n mate van relaksasie toon. Ook hier is verskillende relaksasies gemeet vir Al (2% uitwaarts) en Ni (1% inwaarts). Die gevolg van verskillende relaksasies vir die verskillende soorte atome in die oppervlaklaag is 'n sogenaamde rimpel-effek. Figuur 6.2 toon 'n voorstelling van die waargenome NiAl(110)-oppervlak waarop die rimpel-effek aangetoon word.



Figuur 6.2: 'n Voorstelling van die NiAl(110)-oppervlak met die verskillende relaksasies van die Al en Ni rye in die eerste en tweede laag aangetoon. (Davis en Noonan.^[31])

Die resultate van Davis en Noonan^[31] is bevestig deur Yalislove en Graham.^[32] In hierdie studie is die NiAl(110)-oppervlak ondersoek met behulp van MEISS (medium energie ISS) deur gebruik te maak van die kanalisierungs- en blokkerings-effek wat waargeneem kan word in medium en hoë energie ionverstrooiing vanaf enkelkristalle. Net soos in die geval van Davis en Noonan^[31] is verskillende relaksasies vir die Al en Ni in die eerste en tweede laag waargeneem. 'n Relaksasie van 5% van die bulkintervlakafstand uitwaarts vir Al in die eerste laag en 7% van die bulkintervlakafstand inwaarts vir Ni in die eerste laag is gemeet. In die tweede laag is 'n relaksasie van 1% inwaarts vir die Al en 1% uitwaarts vir die Ni waargeneem.

Mullins en Overbury^[33] het die NiAl(110)-oppervlak met behulp van LEED en AES ondersoek. Hierdie ondersoek het getoon dat die oppervlaksimmetrie grootliks ooreenstem met dit wat verwag sou word uit 'n eenvoudige beëindiging van die bulk. Metings van die oppervlaksamestelling het 'n Al:Ni verhouding van 1:1 getoon. Die oppervlaksamestelling is by verskillende temperature bepaal en daar is gevind dat geen verandering waargeneem kon word tot by 'n temperatuur van 1000 K nie.

6.3 Samevatting

Wat die samestelling aanbetref kan die NiAl(110)-oppervlak beskou word as 'n eenvoudige beëindiging van die bulk langs die [110]-rigting. Hierdie samestelling bly onveranderd tot by temperature van ten minste 1000 K. Relaksasie, ofte wel veranderinge in die intervlakafstande tussen die eerste en tweede lae en tussen die tweede en derde lae, ten opsigte van die bulk intervlakafstande, vind plaas. In beide gevalle ondergaan die Al- en Ni-rye verskillende mates van relaksasie. In die geval van die oppervlaklaag is die effek hiervan dat die Al-atome bo die Ni-atome uitstaan sodat 'n rimpel-effek op die oppervlak waargeneem kan word.

Die rimpel-effek in die NiAl(110)-oppervlak kan op 'n kwalitatiewe wyse verklaar word deur gebruik te maak van 'n teorie van Finnis en Heine^[34]. In hierdie teorie word die relaksasie van atome in 'n mono-atomiese metaaloppervlak toegeskryf aan die verandering van die elektronverspreiding in die oppervlak ten opsigte van die bulk. Die verandering in die elektronverspreiding veroorsaak 'n verandering in die elektrostatiese kragte op die atome in die oppervlak en dit lei uiteindelik tot die waargenome relaksasies. In die geval van metaaloppervlakke waarin verskillende soorte atome aangetref word, is daar 'n ooreenstemmende verandering in die elektronverspreiding in die oppervlaklaag met 'n gevolglike verandering in die elektrostatiese kragte op die atome in die oppervlak. Die verskillende soort atome ondervind egter verskillende elektrostatiese kragte as gevolg van 'n spesifieke elektronverspreiding in die omgewing van elke soort atoom en sodoende kan die relaksasie van die Al atome verskil van dié van die Ni atome.

Hoofstuk 7

Die NiAl(111)-oppervlak

7.1 Inleiding

Soos in die geval van NiAl(110), is die NiAl(111)-oppervlak intensief ondersoek oor die afgelope aantal jare. In teenstelling met die NiAl(110)-oppervlak, bestaan daar egter nog nie eenstemmigheid oor die struktuur van hierdie oppervlak nie. Aangesien NiAl 'n CsCl kristalstruktuur het, het die (111)-oppervlak 'n oop struktuur wat sowel 'n Al- as 'n Ni-terminering kan hê. Die afstand tussen die opeenvolgende Al en Ni (111)-vlakke in die bulk, is slegs 0.83 Å. LEED ondersoek het getoon dat die (111)-oppervlak nie enige waarneembare mate van oppervlakrekonstruksie in die horisontale vlak ondergaan nie, maar dat dit dieselfde laterale simmetrie as die bulk [111]-vlakke het ^[16]. As deel van hierdie studie, is die NiAl(111)-oppervlak ondersoek met behulp van LEISS. In hierdie hoofstuk word die resultate van die LEISS ondersoek weergegee en met resultate van studies uit die literatuur vergelyk.

7.2 Literatuurstudie

Davis en Noonan^[31] het die NiAl(111)-oppervlak ondersoek met behulp van LEED. Eksperimentele I-V profiele is vergelyk met teoreties berekende profiele van 'n vooraafopgestelde model van die oppervlak. Die model is aangepas totdat die beste ooreenstemming tussen die teoretiese I-V profiele en die eksperimentele profiele gevind is. Hierdie berekeninge het egter slegs die moontlikheid van 'n enkele soort oppervlakterminering in ag geneem. Hoewel goeie ooreenstemming gevind is tussen die berekende en gemete profiele, is daar besluit om die moontlikheid van meer as een soort terminering ook te ondersoek. Berekende profiele van modelle met gebiede van beide Al- en Ni-terminering het selfs beter ooreenstemming met die eksperimentele profiele getoon as wat aanvanklik verkry is en die gevolgtrekking is gemaak dat die NiAl(111)-oppervlak uit verskillende gebiede met Al- en Ni-terminerings bestaan. Wat die oppervlaksamestelling aanbetref het die studie getoon dat die beste ooreenstemming tussen die eksperimentele en berekende profiele verkry kon word indien modelle gebruik is waarvan die verhouding van Al tot Ni in die oppervlaklaag 'n 1:1 verhouding was.

Die moontlikheid van relaksasie van die oppervlaklaag en ander lae naby die oppervlak is ook ondersoek. Veranderinge in die intervlakafstande tussen die eerste en tweede lae sowel as tussen die tweede en derde lae, ten opsigte van dié in die bulk, is waargeneem. Daar is gevind dat die oppervlakrelaksasie wat voorkom by Al-getermineerde gebiede verskil van dié wat voorkom by Ni-getermineerde gebiede. In die geval van Al-getermineerde gebiede is 'n inwaartse relaksasie van 5% van die bulkintervlakafstand waargeneem tussen die eerste en tweede lae. In die geval van Ni-getermineerde gebiede is 'n inwaartse relaksasie van 50% van die bulkintervlakafstand tussen die eerste en tweede lae waargeneem.

In 'n uitgebreide studie deur Niehus et al.^[35] is die NiAl(111)-oppervlak ondersoek met behulp van STM (skandeer tonnelmikroskopie) en He⁺ NICISS (Neutral Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy). Die resultate van Davis en Noonan^[31] het

gedui op die moontlike voorkoms van trappies op die oppervlak aangesien gebiede met verskillende terminering waargeneem is. Die STM ondersoek is dus gedoen om die voorkoms van trappies op die oppervlak te bepaal en He^+ -NICISS is gebruik om die oppervlak verder te ondersoek om meer inligting omtrent die struktuur en veral ook die samestelling te verkry.

Die STM ondersoek is gedoen op 'n oppervlak wat voorberei is met Ar^+ -verstuiwing en uitgloeïing by 1300 K. Trappies is wel op die oppervlak gevind, maar die traphoogte is gemeet as 1.7 Å, wat ongeveer die hoogte van twee atoomlae is. Die trappies was geskei deur groot terasse, waarop klein, driehoekige struktuurtjies waargeneem is. Metings van die hoogtes van die driehoekige struktuurtjies het getoon dat dit ongeveer een atoomlaag hoog was.

Na die STM ondersoek is dieselfde NiAl(111)-oppervlak verder ondersoek met behulp van He^+ -NICISS. Die voordeel van hierdie tegniek is dat die He^+ -ione wat geneutraliseer is tydens verstrooiing, ook gemeet kan word. Op hierdie manier kan heelwat meer inligting omtrent die oppervlakstruktuur verkry word. 'n Klein hoeveelheid residuele suurstof wat nie verwyder kon word tydens die aanvanklike uitgloeïing by 1300 K nie, is op die oppervlak waargeneem. Die metings het ook getoon dat beide Al en Ni op die oppervlak voorkom. In 'n poging om van die residuele suurstof ontslae te raak, is die oppervlak uitgegloeï bo 1400 K en is die He^+ -NICISS metings herhaal. Geen residuele suurstof is hierna op die oppervlak waargeneem nie. Metings het egter getoon dat daar nou slegs Ni in die oppervlaklaag voorkom en geen Al nie.

Die verklaring wat gegee is vir die waarnemings in die bogenoemde studie is dat die aanvanklike voorkoms van Al in die oppervlak toegeskryf kan word aan die teenwoordigheid van suurstof op die oppervlak. Die suurstof veroorsaak dat Al na die oppervlak diffundeer en dan die klein driehoekige struktuurtjies op die Ni-terasse vorm. Die feit dat slegs 'n klein hoeveelheid suurstof waargeneem is, word toegeskryf daaraan dat die suurstof tussen die Al-atome van die klein driehoekige struktuurtjies en die Ni-atome in die onderliggende Ni-terras vasgevang word (Sien ook Roux en

Grabke^[16]). Uitgloeing by 'n hoër temperatuur (1400 K), lei daartoe dat die Al en residuele suurstof op die Ni-terasse van die oppervlak verwyder word en dat slegs 'n suiwer Ni-getermineerde oppervlak oorbly.

In 'n studie deur Overbury et al.^[36] is 'n groot aantal trappies op die NiAl(111)-oppervlak geskep deur die kristal teen ongeveer 1.7° vanaf die [111]-rigting te sny. Hierdie oppervlak is ondersoek d.m.v. Li⁺-ICISS (Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy). Die voordeel van hierdie metode is dat die Li⁺-ione nie maklik geneutraliseer word nie en die opbrengs van waargenome verstrooide ione dus baie groter is. Die oppervlak is by verskillende uitgloeitemperature tussen 1075 K en 1425K ondersoek om 'n moontlike verandering in die oppervlaksamestelling met temperatuur te bepaal. Soos in die vorige ondersoeke het die resultate van hierdie studie getoon dat gebiede van beide Al en Ni op die oppervlak voorkom. 'n Oppervlaksamestelling van ongeveer 54 at. % Ni en 46 at. % Al is waargeneem. In teenstelling met die resultate van Niehus et.al. kon daar egter geen veranderinge in die oppervlaksamestelling by hoë uitgloeitemperature waargeneem word nie.

Relaksasie van die oppervlaklaag en lae naby die oppervlak is ook waargeneem in die ondersoek van Overbury et.al. Verskillende relaksasies vir gebiede met verskillende terminerings is weereens waargeneem. In die geval van Al-getermineerde gebiede is 'n uitwaartse relaksasie van 9% van die bulkintervlakafstand tussen die eerste twee lae gemeet. Ni-getermineerde gebiede het 'n inwaartse relaksasie van 38% van die bulkintervlakafstand tussen die eerste twee lae getoon.

Uit die resultate van die voorafgaande ondersoeke blyk dit dat daar nie net onsekerheid bestaan omtrent die oppervlakterminering nie, maar ook omtrent die invloed wat temperatuur op die oppervlaksamestelling het. Al die ondersoeke het getoon dat beide Ni en Al op die oppervlak voorkom, maar in twee van die ondersoeke is hierdie waarneming geïnterpreteer as verskillende gebiede met Al- of Ni-terminering terwyl 'n derde voorgestel het dat die Al in die vorm van klein driehoekige struktuurtjies op 'n onderliggende Ni-laag voorkom. Een van die ondersoeke het gevind dat daar geen Al in die oppervlak voorkom na uitgloeing by

temperature bo 1400 K nie (Overbury et al.^[36]) terwyl 'n ander gevind het dat geen verandering van die oppervlaksamestelling met verandering in die uitgloeitemperatuur gemeet kon word nie (Niehus et. al.^[35].).

7.3 Eksperimenteel

7.3.1 Inleiding

In 'n poging om die resultate van die voorafgaande ondersoeke te verklaar, en om sodoende meer lig op die eienskappe van die NiAl(111)-oppervlak te werp, is die oppervlak verder ondersoek met behulp van He⁺- en Ne⁺-LEISS. Die verloop en resultate van hierdie ondersoek word vervolgens uiteengesit en bespreek.

7.3.2 Voorbereiding van die NiAl(111)-oppervlak

'n Enkelkristal NiAl monster met 'n oppervlak binne 1° loodreg op die (111)-kristalrigting is in die ondersoek gebruik. Ten einde 'n gladde en skoon oppervlak te verseker, is die monster vooraf meganies poleer met diamantpoeier met 'n grofheid van 1 µm waarna dit in 'n ultrasoniese bad met aseton skoongemaak is.

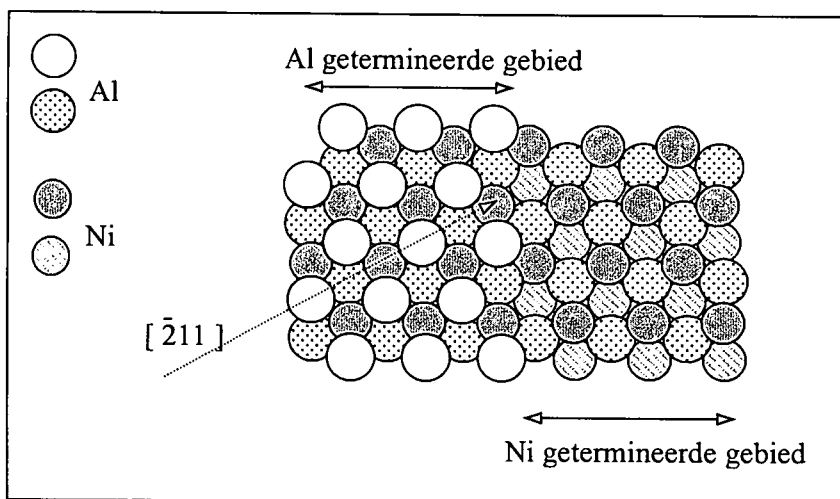
'n Dik oksiedlaag het op die oppervlak gevorm, selfs wanneer dit slegs vir 'n baie kort tydperk aan die atmosfeer blootgestel was. Dit was dus nodig om die oksiedlaag van die oppervlak te verwyder nadat dit in die vakuumsisteem geplaas is. Dit is gedoen deur die oppervlak te onderwerp aan verskeie siklusse van verstuiwing en verhitting. Verstuiwing is uitgevoer met 2 keV Ar⁺-ione terwyl die monster agtereenvolgens tot ongeveer 773 K verhit en onmiddelik weer tot kamertemperatuur afgekoel is. Verskeie verstuiwing- en verhitingsiklusse het gelei tot 'n skoon oppervlak waarop slegs 'n klein hoeveelheid residuele suurstof sigbaar was met LEISS. Die verstuiwingsproses het egter die oppervlak versteur en dit is herstel deur uitgloeïing

by hoë temperatuur. Vir die doel van hierdie ondersoek is die oppervlak voor elke stel metings vir 15 tot 20 minute uitgloeï by temperature van 1023 K.

7.3.3 Bepaling van die oppervlakoriëntasie

'n LEISS-studie van 'n enkelkristaloppervlak vereis 'n akkurate bepaling van die oriëntasie van die oppervlaklaag aangesien metings gewoonlik langs spesifieke kristalrigtings op die oppervlak gedoen word. In hierdie ondersoek is die oriëntasie van die NiAl(111)-oppervlak bepaal deur gebruik te maak van die Laue metode.

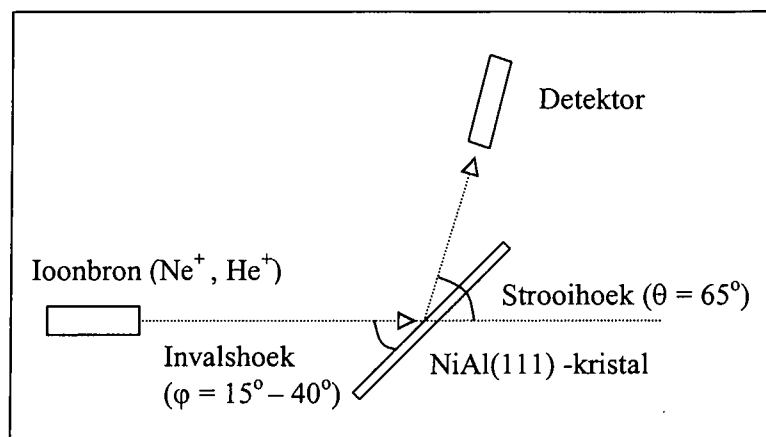
Die $[\bar{2}11]$ - rigting is gekies as 'n gerieflike rigting waarlangs metings gedoen kan word aangesien atome van die oppervlaklaag, die tweede laag en die derde laag in dieselfde vertikale vlak langs hierdie rigting lê. 'n Voorstelling van die eerste paar atoomlae van die NiAl(111)-oppervlak word in figuur 7.1 gegee. Die figuur toon 'n Al sowel as 'n Ni getermineerde gebied. Die $[\bar{2}11]$ - rigting word in die figuur aangedui.



Figuur 7.1: 'n Voorstelling van die eerste paar atoomlae van die NiAl(111)-oppervlak. 'n Gebied met Al-terminering en 'n gebied met Ni-terminering word getoon.

7.3.4 Eksperimentele opstelling

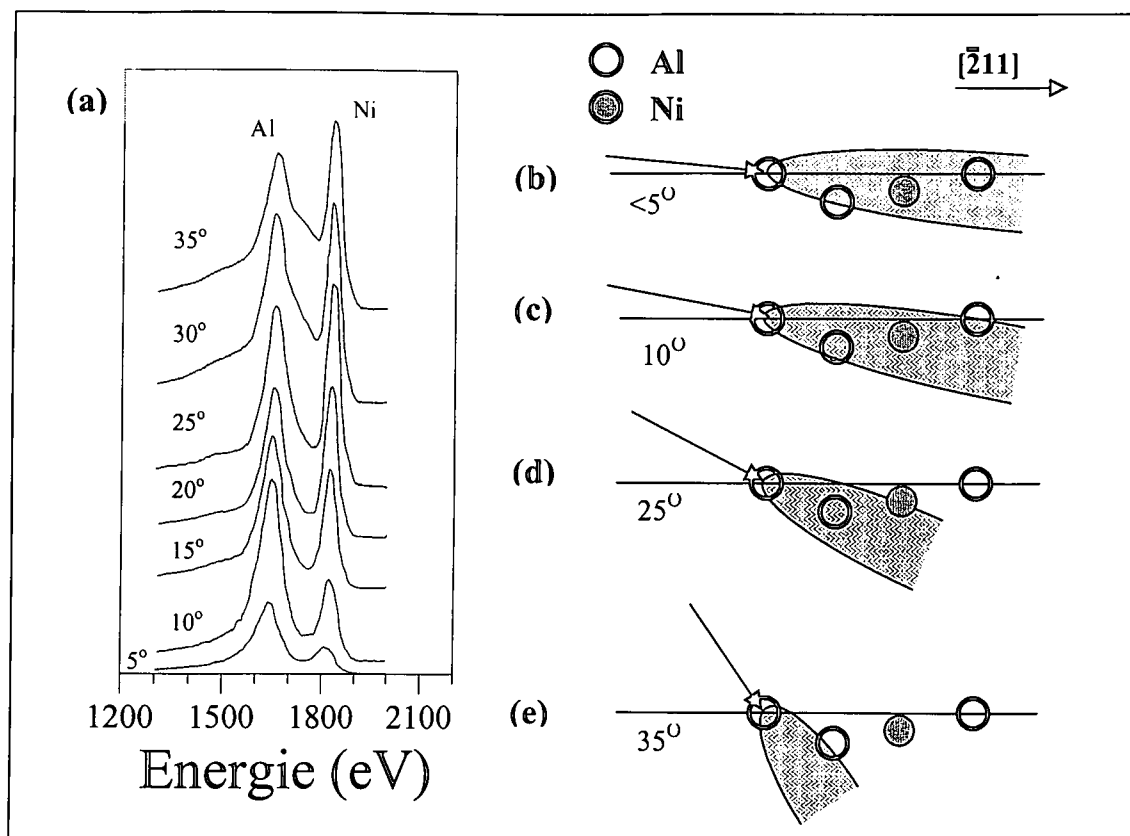
Die eksperimentele opstelling wat gebruik is vir hierdie ondersoek word in figuur 7.2 getoon. He^+ - of Ne^+ -ione met 'n energie van 2 keV is ingeskiet op die oppervlak langs die $[\bar{2}11]$ -rigting teen 'n bepaalde invalshoek en 'n vaste strooihoek van 65° . Spesifieke eksperimentele parameters word saam met die resultate vir elke stel metings gerapporteer.



Figuur 7.2: 'n Skematiese voorstelling van die eksperimentele opstelling vir die ondersoek van die NiAl(111)-oppervlak.

7.3.5 He^+ -LEISS metings

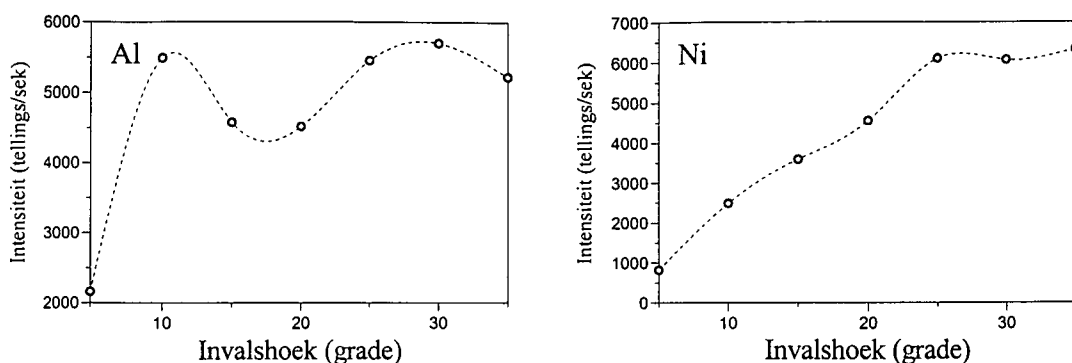
Figuur 7.3 (a) toon 'n aantal He^+ -LEISS spektra wat geneem is by verskillende invalshoeke langs die $[\bar{2}11]$ - rigting. Die verandering in die intensiteite van die Al- en Ni-pieke met verandering in die invalshoek kan gebruik word om inligting omtrent die samestelling en struktuur van die oppervlak te verkry.



Figuur 7.3: Figuur (a) toon 'n stel He⁺-LEISS spektra wat geneem is langs die $[\bar{2}11]$ -rigting van die NiAl(111)-oppervlak, by invalshoeke van 5° tot 35°. Figure (b)-(e) illustreer hoe die oppervlakatome hulle buuratome en atome dieper in die oppervlak afskerm by die verskillende invalshoeke.

Die verandering in intensiteite van die Al- en Ni-pieke in die LEISS-spektra van figuur 7.3 word getoon in figuur 7.4. Hierdie figuur toon dat die Al-piek aanvanklik toeneem tot 'n maksimum by ongeveer 10° waarna dit afneem voordat dit weer toeneem tot 'n maksimum by ongeveer 30°. Die Ni-piek se intensiteit neem geleidelik toe totdat dit ook 'n maksimum bereik by ongeveer 30°.

Figuur 7.3 (a) en 7.4 toon dat die intensiteite van beide die Al en Ni-pieke baie laag is by 'n invalshoek van 5°. Figuur 7.3 (b) illustreer hoe atome in die oppervlaklaag by hierdie hoek in die skadukeëls van hul buuratome lê. Die feit dat die Al- en Ni-pieke



Figuur 7.4: Die verandering in die intensiteit van die Al en Ni pieke in die LEISS spektra vs invalshoek.

enigsins waargeneem kan word by hierdie hoek dui daarop dat beide Al en Ni in die oppervlaklae wat deur die ioonbundel belig word, voorkom.

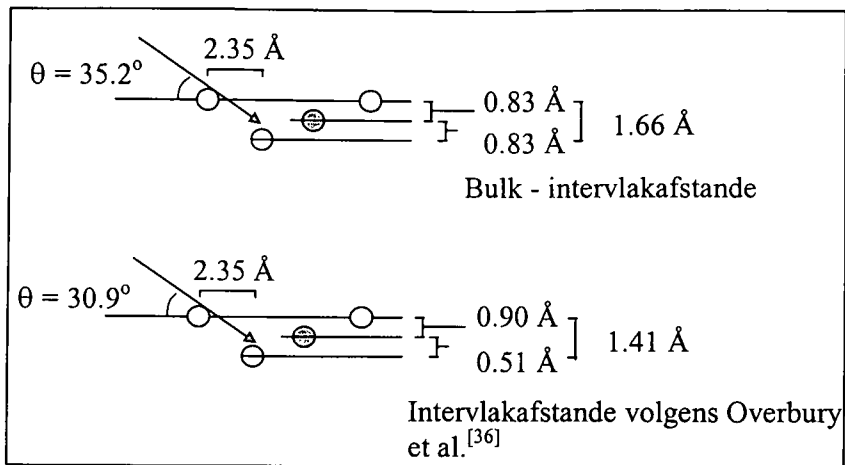
Figuur 7.3 (a) en 7.4 toon 'n skerp toename in die intensiteit van die Al-piek as die invalshoek toeneem van 5° na 10° . Hierdie toename in intensiteit kan toegeskryf word aan die fokus effek. Dit vind plaas wanneer naasliggende Al-atome in die oppervlaklaag reg op die rand van hul buuratome se skadukeëls lê. Die invallende ione word op die Al-atome wat op die rand van die skadukeël lê, gefokus en gevolglik is daar 'n sterk toename in die vloed van verstrooide ione vanaf hierdie atome. Hierdie effek word geïllustreer in figuur 7.3 (c). Aangesien die Al-atome in die oppervlak langs die $[\bar{2}11]$ -rigting vër van mekaar geleë is ($7.04 \text{ \AA}$), word die fokus-effek reeds by 'n baie lae invalshoek waargeneem. By lae invalshoeke word atome in die lae onder die oppervlak, langs die $[\bar{2}11]$ -rigting, deur die oppervlakatome van die invallende ione afgeskerm. Die Al-piek in die LEISS-spektrum by invalshoeke van 5° en 10° is dus uitsluitlik die gevolg van verstrooiing vanaf Al-atome in die oppervlaklaag.

By 'n invalshoek van ongeveer 30° bereik die Al-piekintensiteit weer 'n maksimum. Intensiteitsmaksima by hoër invalshoeke kom voor omdat die atome in dieper lae by hierdie invalshoeke ook aan die invallende ione blootgestel word. Hierdie effek word geïllustreer in figuur 7.3 (d) en (e). Indien die oppervlak beskou sou word as 'n eenvoudige beëindiging van die bulk met Al in die oppervlaklaag, sou die tweede Al-

intensiteitsmaksimum by 'n invalshoek van 35° langs die $[\bar{2}11]$ -rigting verwag word. Die rede hiervoor is dat die derde laag, wat bestaan uit Al-atome, by hierdie invalshoek vir die invallende ione toeganklik behoort te raak. Die teenwoordigheid van die Al-intensiteitsmaksimum alreeds by 'n invalshoek van 30° toon egter dat die afstande tussen die lae naby die oppervlak verskil van dié in die bulk. 'n Verskuiwing in die posisie van die intensiteitsmaksimum van 35° na 30° dui daarop dat die totale intervlakafstande tussen die eerste drie lae afgeneem het ten opsigte van dié in die bulk.

Vorige ondersoeke waarin metings van die veranderinge in die intervlakafstande tussen die eerste drie lae gedoen is^[31,35], het getoon dat die intervlakafstand tussen die Ni-laag en die onderliggende Al-laag in 'n Ni-getermineerde gebied tussen 30% en 50% kleiner is as die intervlakafstande in die bulk. Soortgelyke metings van die intervlakafstande tussen 'n Al-oppervlaklaag en die onderliggende Ni-laag in 'n Al-getermineerde gebied, het relaksasies van tussen 5% inwaarts en 9% uitwaarts getoon. Figuur 7.5 toon dat indien die intervlakafstande tussen die eerste drie lae, soos gemeet deur Overbury et al.^[36], gebruik word, die verwagte invalshoek waarby die derde laag Al-atome vir die invallende ione toeganklik raak, verander van 35.2° na 30.9° .

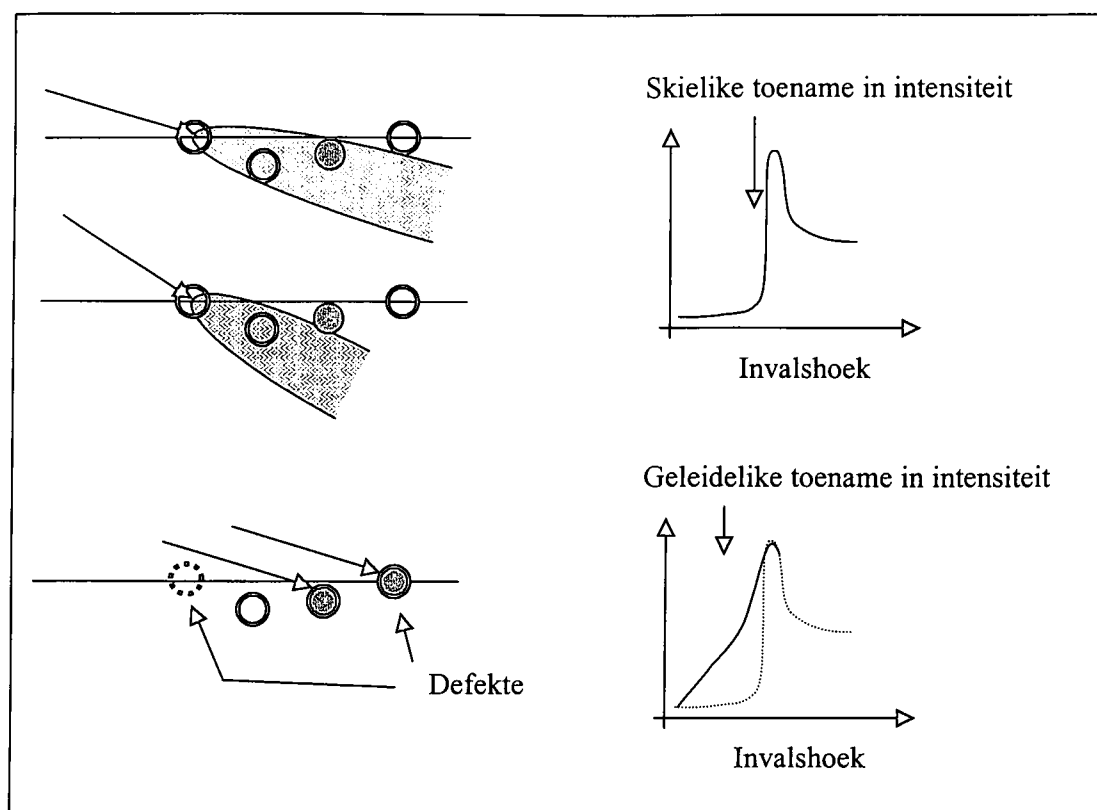
Die Ni-piekintensiteit toon nie 'n maksimum by 'n lae invalshoek nie, maar neem geleidelik toe met invalshoek totdat dit 'n maksimum bereik by ongeveer 30° . Indien daar geen Ni in die oppervlaklaag voorkom nie, sal daar ook geen Ni-pieke in die LEISS spektra by lae invalshoeke waargeneem word nie, omdat die oppervlakatome, die atome in die onderliggende lae van die invallende ione afskerm. Hoewel die Ni-piek in die LEISS spektra by die laagste invalshoeke baie klein is, is dit egter beslis daar en gevolglik moet die afleiding gemaak word dat daar wel Ni-atome in die oppervlak teenwoordig is. Net soos in die geval van die Al atome in 'n Al-getermineerde gebied, sal die Ni-atome in 'n Ni-getermineerde gebied langs die $[\bar{2}11]$ -rigting op 'n afstand van $7.04 \text{ \AA}$ van mekaar aangetref word. As gevolg van die fokuseffek, behoort 'n intensiteitsmaksimum soortgelyk aan dié van die Al-piek dus ook by die Ni-piek waargeneem te word by lae invalshoeke.



Figuur 7.5: Die figuur toon dat indien die waardes vir dieintervlakafstande tussen die eerste drie lae van die NiAl(111)-oppervlak, soos bepaal deur Overbury et al.^[36], gebruik word in die berekening van die hoek waarby die derde laag Al-atome toeganklik raak vir die invallende He⁺-ione, die verwagte invalshoek afneem van net meer as 35° na net meer as 30° .

Figuur 7.4 toon egter dat geen sodanige intensiteitsmaksimum voorkom nie maar dat die Ni-piek geleidelik toeneem in intensiteit. Hierdie waarneming dui daarop dat daar nie groot Ni-getermineerde gebiede met rye Ni-atome langs die $[\bar{2}11]$ -rigting voorkom nie. Die enigste verklaring vir die teenwoordigheid van 'n Ni-piek by 'n baie lae invalshoek van 5° is dus dat die oppervlak grootliks 'n Al-terminering het, maar dat daar 'n groot aantal defekte in die oppervlaklaag bestaan. Hierdie defekte neem die vorm van leemtes aan waardeur die Ni-atome in die onderliggende laag blootgestel word aan die invallende ione of van Ni-atome wat posisies in die Al-substruktuur in die oppervlaklaag inneem.

Die feit dat die Ni-piek se intensiteit toeneem met toename in invalshoek toon dat die Ni-atome in die laag onder die Al-getermineerde oppervlak toeganklik raak vir die invallende ione. Dit gebeur omdat die dieperliggende atome uit die afgeskernde gebied agter die oppervlakatome uitbeweeg soos die invalshoek toeneem. Dit word geïllustreer in figuur 7.3 (d).



Figuur 7.6: Die teenwoordigheid van defekte in die oppervlaklaag kan lei tot 'n geleidelike toename in die Ni-intensiteit met 'n toename in invalshoek.

Figuur 7.6 toon dat in die geval van 'n oppervlaklaag waarin baie min of geen defekte voorkom nie, verwag sou word dat die Ni-piek se intensiteit skielik toeneem wanneer die invalshoek groot genoeg word dat die Ni-atome in die tweede laag vir die invallende ione toeganklik raak. Die teenwoordigheid van defekte, beide leemtes of Ni-atome in die Al-posisies van die kristalstruktuur, sal egter veroorsaak dat die Ni-piek reeds by die lae invalshoeke waargeneem kan word. Gevolglik neem die Ni-intensiteit geleidelik toe met toename in invalshoek.

7.3.6 Ne^+ -LEISS metings

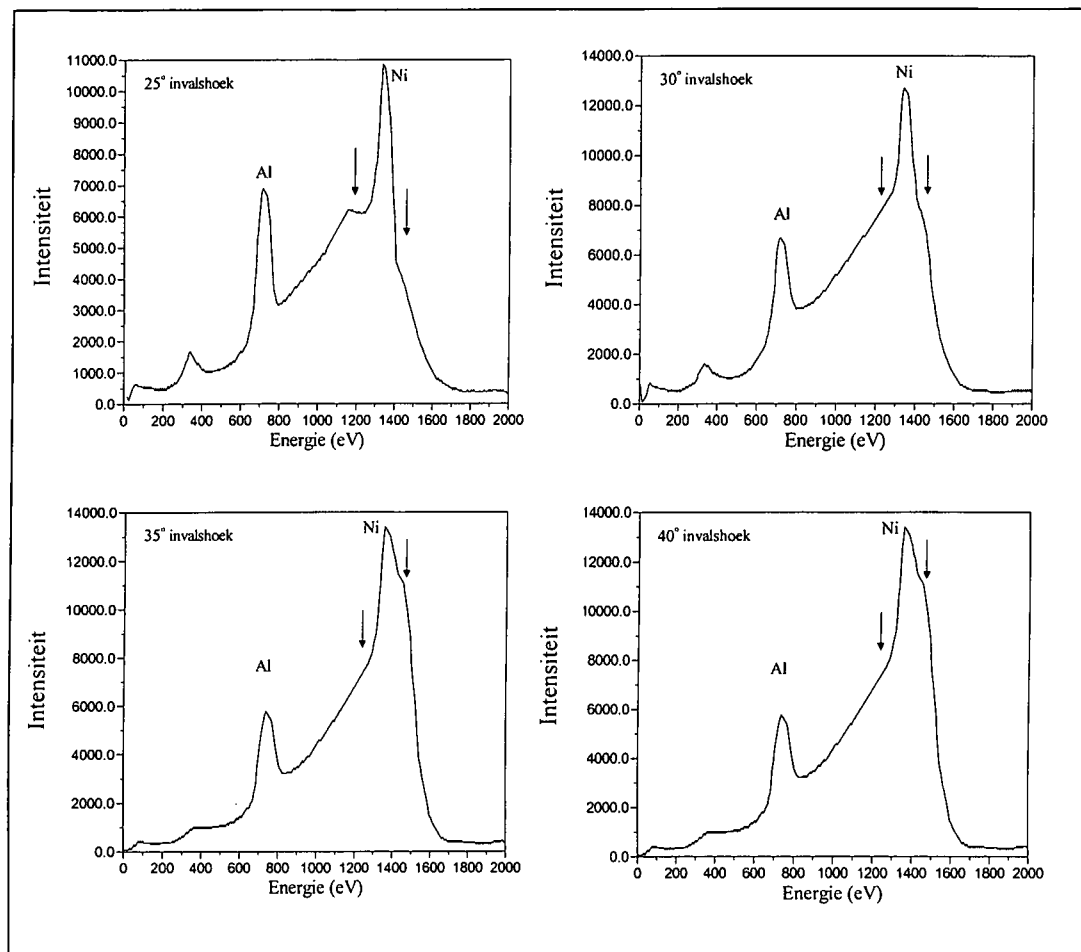
Die oppervlak is verder ondersoek met behulp van Ne^+ -LEISS. Ne^+ -ione word nie heeltemal so maklik soos He^+ -ione geneutraliseer nie en kan gevolglik meer as een keer verstrooi word en steeds in die detektor waargeneem word. Aangesien die waarskynlikheid vir die ioon om geneutraliseer te word met elke verstrooiing toeneem, kan aanvaar word dat die meeste Ne^+ -ione wat in die detektor waargeneem word, wat meer as een keer verstrooi is, slegs 'n dubbele verstrooiing ondergaan het. Deur die energieposisies waarby die dubbelverstrooiings voorkom te ondersoek kan waardevolle inligting omtrent die struktuur en samestelling van die oppervlak verkry word (Sien afdeling 4.6 waar meervoudige verstrooiing in detail bespreek word).

Die eksperimentele opstelling was dieselfde as in die He^+ -LEISS ondersoek in die eerste deel van die hoofstuk. Ne^+ -ione met 'n primêre-energie van 2keV is ingeskiet op die oppervlak langs die $[\bar{2}11]$ -rigting met invalshoeke van 25° , 30° , 35° en 40° onderskeidelik. Die energieë is gemeet by 'n strooihoek van 65° . Die resultate van hierdie metings word getoon in figuur 7.7. Die Al- en Ni-enkelstrooipieke, sowel as die dubbelstrooipieke word in die figuur aangedui. Die energieposisies van die dubbelstrooipieke kan gebruik word om die relatiewe posisies van die atome wat aan die dubbelstrooiings deelgeneem het, te bepaal.

Uit die He^+ -LEISS ondersoek blyk dit dat die oppervlaklaag hoofsaaklik uit Al-atome met 'n aantal defekte in die vorm van leemtes en/of Ni-atome wat van die Al-posisies in die kristalstruktuur beset, bestaan. By lae invalshoeke behoort daar dus hoofsaaklik dubbelstrooiings tussen naasliggende Al-pare waargeneem te word, hoewel Al-Ni en selfs Ni-Ni dubbelstrooiings ook moontlik behoort te wees. By invalshoeke waar die tweede en derde laag aan die invallende ione blootgestel word, kan ook dubbelstrooiings tussen atome uit verskillende lae verwag word.

Die spektra in figuur 7.7 toon 'n prominente dubbelstrooipiek in die energiegebied tussen die Al- en Ni-enkelstrooipieke. Aangesien die oppervlaklaag grootliks Al-atome bevat, kan verwag word dat Al-Al dubbelstrooiings in die LEISS spektra moet

voorkom. Figuur 7.8 toon die verwagte Al-Al dubbelstrooiings vir 'n Al-getermineerde gebied van die NiAl(111)-oppervlak langs die $[\bar{2}11]$ -rigting. Die energieë van die dubbelstrooiings wat in die figuur aangedui word, is bereken vir invalshoeke van 25° en 35° met 'n strooihoek van 65° . Die resultate van die berekening word in tabel 7.1 getoon.



Figuur 7.7: Ne⁺-LEISS spektra van die NiAl(111)-oppervlak langs die $[\bar{2}11]$ -rigting. Die Al- en Ni-enkelstrooipieke sowel as die dubbelstrooipieke word in die figuur aangedui. Die spektra toon ook die teenwoordigheid van 'n klein hoeveelheid residuele suurstof links van die Al-enkelstrooipiek.

Indien die Ne⁺-LEISS spektrum in figuur 7.7 beskou word, is dit duidelik dat die dubbelstrooipiek tussen die Al- en Ni-enkelstrooipieke baie breed is. Hierdie breë piek is 'n aanduiding daarvan dat dit veroorsaak word deur verskeie dubbelstrooipieke wat nie afsonderlik deur die die LEISS-spektrometer opgelos kan word nie.

Die maksimum van die dubbelstrooipiek by 25° inval stem ook goed ooreen met die dubbelstrooiing wat aangedui word as D in figuur 7.8. Hierdie waarnemings is 'n sterk aanduiding daarvan dat die breë dubbelstrooipiek tussen die Al en Ni enkelstrooiepeke die gevolg van Al-Al dubbelstrooiings parallel aan die oppervlak is.

'n Tweede dubbelstrooipiek kan waargeneem word in die vorm van 'n skouer aan die hoë energie kant van die Ni-enkelstrooipiek. Aangesien die piek nie goed opgelos word deur die LEISS-spektrometer nie, is dit moeilik om 'n akkurate bepaling van die energieposisie van die piek te doen. Dit is egter steeds moontlik om die mees waarskynlike oorsprong van die piek te bepaal. Die feit dat die intensiteit van die dubbelstrooipiek skerp toeneem met toename in die invalshoek bo 25° , impliseer dat atome uit dieper lae by die dubbelstrooiing betrokke is. Die He^+ -LEISS ondersoek het getoon dat die oppervlaklaag hoofsaaklik uit Al-atome bestaan, die tweede laag uit Ni-atome en die derde laag weer uit Al-atome. By invalshoeke bo 20° raak die Ni-atome in die tweede laag toeganklik vir die invallende ione en by invalshoeke bo 30° raak die Al-atome in die derde laag ook toeganklik vir die invallende ione. Gevolglik word dubbelstrooiings tussen atome in die twee lae onder die oppervlaklaag moontlik by invalshoeke bo 30° . Die moontlike dubbelstrooiings langs die $[\bar{2}11]$ -rigting wat kan voorkom, indien atome uit die tweede en derde lae ook betrokke is, word getoon in figuur 7.9.

Die energië van die dubbelstrooiings in figuur 7.9 is bereken vir 'n invalshoek van 35° en 'n strooihoek van 65° . Vir die doel van die berekeninge is die afstand tussen die eerste en tweede laag geneem as $0.9\text{\AA}$ en tussen die tweede en derde laag as $0.5\text{\AA}$, soos bepaal met die He^+ -LEISS ondersoek. Die resultate van die berekeninge word getoon in tabel 7.2.

Op die oog af lyk dit asof die energieposisie van die dubbelstrooiskouer aan die hoë-energie kant van die Ni-enkelstrooipiek goed ooreenstem met die berekende energie van die dubbelstrooiing wat aangedui is met B in figuur 7.9. Ten einde 'n meer akkurate bepaling van die verskillende bydraes tot die dubbelstrooiintensiteite in die Ne^+ -LEISS spektra in figuur 7.7 te doen, was dit egter nodig om 'n piekpassing op die

data in die LEISS-spektra uit te voer met behulp van 'n rekenaarprogram. In die proses word 'n aantal pieke wat elk beskryf word deur 'n Lorentzfunksie op die data gepas. Die gemete data, die aantal pieke en die energieposisie van elke piek wat gepas moet word, word deur die gebruiker in die program ingevoer. Die Lorentzfunksie word gegee deur:

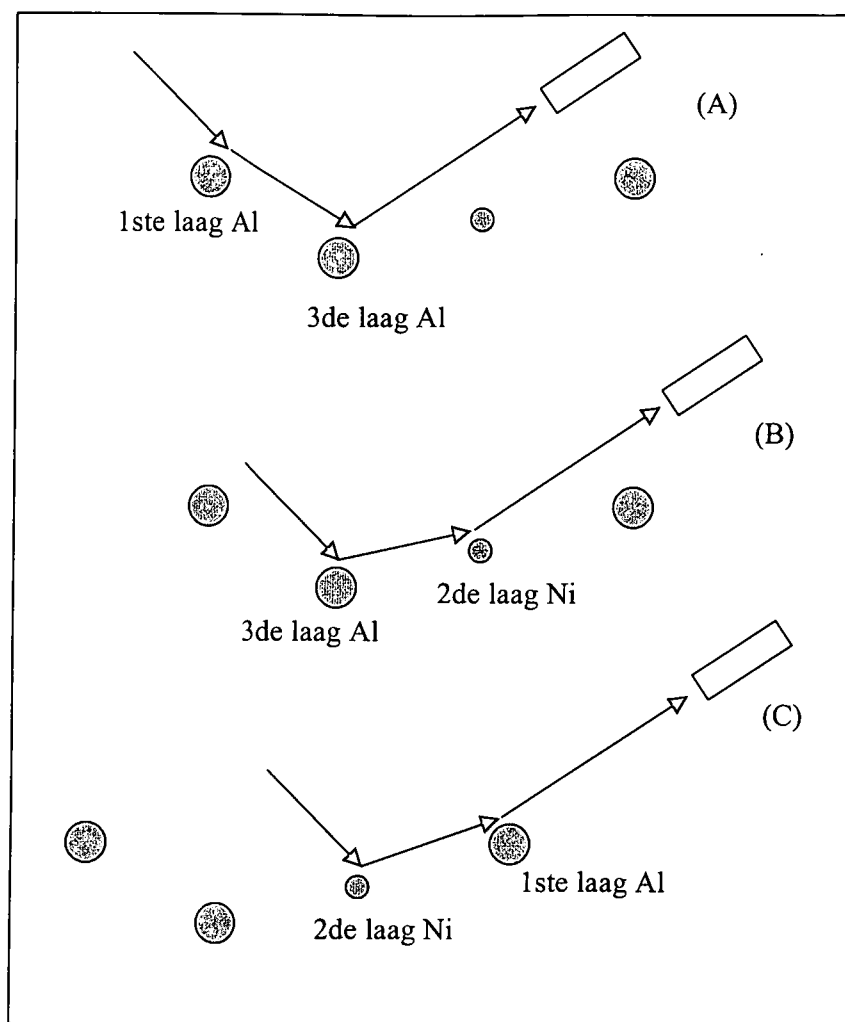
$$I(E)=\left(\frac{2A}{\pi}\right)\left(\frac{w}{4(E-E_p)^2+w^2}\right) \tag{7.1}$$

waar I die maksimum intensiteit, E_p die energieposisie van die maksimum, E die energie, A die area onder die piek en w die wydte by halfhoogte van die maksimum is. Elke piek wat in die data gepas word, verteenwoordig die afsonderlike bydrae van 'n enkel- of dubbelverstrooiing.

Tabel 7.1: Die energieë van die dubbelstrooiings wat getoon word in figuur 7.8.

Dubbelstrooiing	A		B		C		D	
	Energie (eV)	w	Energie (eV)	w	Energie (eV)	w	Energie (eV)	w
25°	812	450	1002	350	1136	300	1185	300
35°	835	450	1032	350	1171	300	1222	300

Piekpassings is gedoen vir die LEISS-spektra in figuur 7.7 wat geneem is by invalshoeke van 25° en 35° omdat die dubbelstrooi pieke in hierdie spektra meer prominent en duideliker opgelos was. Die energieposisies soos aangedui in tabel 7.1 is gebruik om die dubbelstrooi-intensiteit tussen die Al- en Ni-enkelstrooi pieke te simuleer. Die beste passing is gevind by 'n energieposisie van 1426 eV vir die piek wat die skouer vorm aan die hoë energiekant van die Ni-enkelstrooi piek. Die resultate van hierdie passings word getoon in figure 7.10 en 7.11.



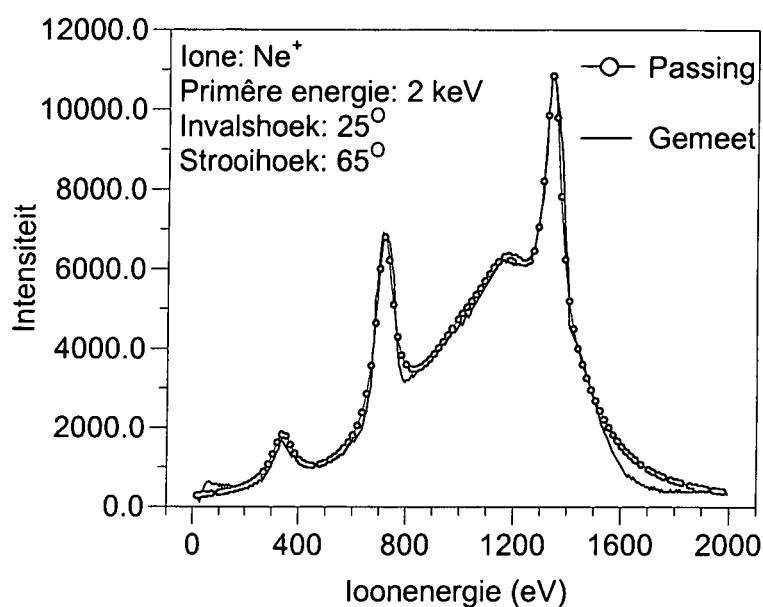
Figuur 7.9: Die verwagte dubbelstrooiings tussen atome uit die eerste drie atoomlae langs die $[211]$ -rigting. Die verskillende soort dubbel-strooiings word aangedui as A, B en C dubbelstrooiings.

Tabel 7.2: Die energieë van die dubbelstrooiings wat getoon word in figuur 7.9.

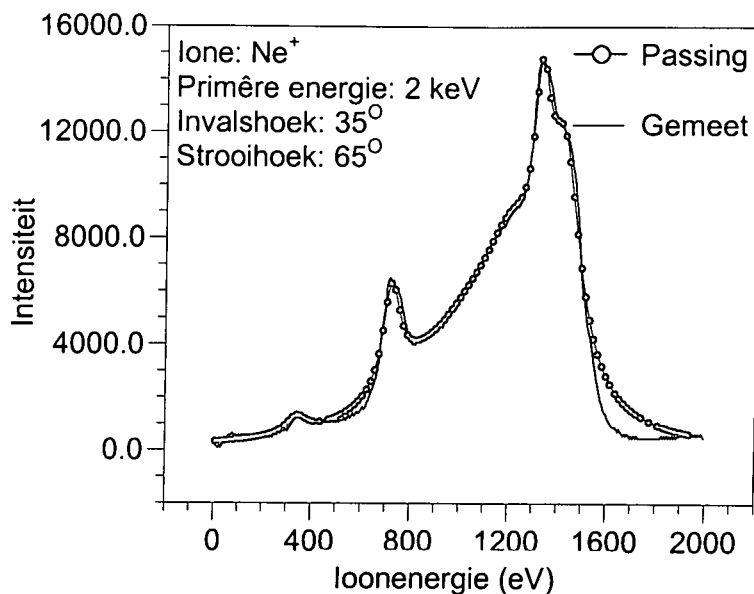
Dubbelstrooiing	A	B	C
35° invalshoek	626	1430	1770

Die goeie ooreenstemming tussen die passings en die gemete data is 'n bevestiging van die afleiding wat vroeër gemaak is dat die dubbelstrooipieke tussen die Al- en Ni-enkelstrooipieke veroorsaak word deur Al-Al dubbelstrooiings parallel aan die oppervlak. Die energieposisie van 1426 eV wat gevind is vir die dubbelstrooiskouer aan die hoë-energie kant van die Ni-enkelstrooipiek toon dat dié intensiteit veroorsaak

word deur 'n dubbelstrooiing tussen 'n Al-atoom in die derde laag en 'n Ni-atoom in die tweede laag. Dié resultaat bevestig ook die resultate ten opsigte van die verandering in die intervlakafstand tussen die tweede en derde laag wat verkry is uit die He^+ -LEISS ondersoek deurdat dit toon dat die afstand tussen die tweede laag en derde laag $0.5\text{\AA}$ is. Dit verteenwoordig 'n inwaartse relaksasie van 39% wat in uitstekende ooreenstemming met die resultate van Overbury et al.^[36] is.



Figuur 7.10: Die gemete en gepaste spektra van die verstrooiing van Ne^+ -ione by 'n invalshoek van 25° .



Figuur 7.11: Die gemete en gepaste spektra van die verstrooiing van Ne^+ -ione by 'n invalshoek van 35° .

7.3.7 Die invloed van temperatuur op die NiAl(111)-oppervlak

Ten einde te bepaal of enige veranderinge in die eienskappe van die oppervlak plaasvind by hoër temperature, is die oppervlak uitgedroei by 1273 K. Geen veranderinge in die He^+ - of Ne^+ -LEISS spektra kon waargeneem word nie. Die klein residuele suurstofpiek kon ook steeds na uitdroeiing by hierdie temperatuur in die Ne^+ -LEISS spektrum waargeneem word.

7.3.8 Gevolgtrekkings

Die He^+ -LEISS metings toon dat die oppervlaklaag hoofsaaklik uit Al-atome bestaan en dat Ni in die tweede laag voorkom. Hierdie waarnemings word bevestig deur die Ne^+ -LEISS metings wat 'n groot aantal Al-Al dubbelstrooiing op die oppervlak toon met Al-Ni dubbelstrooiings tussen die oppervlak en die tweede laag. Die He^+ -LEISS

spektra toon ook duidelik die teenwoordigheid van Ni in die oppervlaklaag. Die Ni in die oppervlaklaag kan egter op twee maniere geïnterpreteer word. Dit kan beteken dat die Ni-atome in die Al-posisies van die kristalstruktuur in die oppervlaklaag voorkom of dat daar gebiede is waar die Al-laag onderbreek is sodat die onderliggende Ni-laag blootgestel word en as't ware die oppervlaklaag in die blootgestelde gebiede vorm.

Ni-atome in die Al-posisies van die oppervlaklaag sal reeds by lae invalshoeke in die He^+ -LEISS spektra sigbaar wees. Die He^+ -LEISS spektrum by 'n invalshoek van 5° toon inderdaad 'n klein maar duidelike Ni-piek. Die geleidelike verandering in die intensiteit met invalshoek van die Ni-piek in die He^+ -LEISS spektrum toon verder dat daar nie groot oop Ni-getermineerde gebiede in die oppervlak voorkom nie. Uit hierdie resultate blyk dit dat die NiAl(111)-oppervlak 'n volledige Al-terminering met defekte bevat. Dit is egter nie noodwendig die geval nie. STM waarnemings deur Niehus et.al.^[35] het getoon dat Al-atome in die vorm van klein driehoekige struktuurtjies op die oppervlak voorkom. Metings deur Davis en Noonan.^[31], Overbury et.al.^[36] het getoon dat Al- en Ni-atome in ongeveer gelyke hoeveelhede in die oppervlaklaag voorkom. Indien hierdie resultate gekombineer word is die beeld wat van die oppervlak gevorm word, een wat bestaan uit 'n groot aantal enkelatoomhoogte Al-struktuurtjies wat verspreid oor die NiAl(111)-oppervlak op die onderliggende Ni-laag voorkom om ongeveer 50% van die oppervlak te bedek. Die oorblywende 50% van die oppervlak is dus die Ni-getermineerde gebiede tussen die Al-struktuurtjies. Hoewel die totale Ni-getermineerde gebied dus omtrent die helfte van die oppervlak mag beslaan, is daar nie noodwendig groot oop Ni-getermineerde gebiede nie.

Die resultate van hierdie studie sowel as dié van die vorige ondersoeke wat elders in hierdie hoofstuk bespreek word, dui dus op 'n NiAl(111)-oppervlak wat beide Al- en Ni-getermineerde gebiede het. Die Al-getermineerde gebiede kom voor as klein enkelatoomhoogte struktuurtjies wat oor ongeveer 50% van die oppervlak van die onderliggende Ni-laag versprei is. Vorige studies het getoon dat die relaksasie van die lae verskil in gebiede met verskillende terminerings. Die Al-getermineerde gebiede toon 'n verandering in die intervlakafstand tussen die eerste en tweede laag van tussen

-5% en +9%. By Ni-getermineerde gebiede is veranderinge in die intervlakafstand tussen die eerste en tweede lae van tussen -30% en -50% gemeet. Hierdie waarnemings is bevestig deur beide die He^+ - en die Ni^+ -LEISS resultate van hierdie studie.

Betreffende die verandering in die samestelling van die oppervlak met temperatuur, blyk dit dat die teenwoordigheid van suurstof 'n bepalende rol speel. In hierdie studie, sowel as in die studie deur Overbury et al.^[36] kon geen verandering in die oppervlaksamestelling met toenemende uitgloeitemperatuur gemeet word nie. Residuele suurstof is egter telkens waargeneem. Dit is dus moontlik dat suurstof op die oppervlak tot die teenwoordigheid van Al op die oppervlak lei deurdat dit segregasie van Al na die oppervlak bevorder. Die feit dat die suurstof glad nie in die He^+ -LEISS spektra waargeneem kon word nie en slegs as klein pieke in die Ne^+ -LEISS spektra waargeneem word, dui daarop dat die suurstof atome nie aan die invallende ione blootgestel was nie¹. 'n Moontlike verklaring is dat dit tussen die Al-atome en die onderliggende Ni-laag vasgevang was. Die resultate van Niehus et.al. toon dat indien die $\text{NiAl}(111)$ -oppervlak in 'n suurstof vrye atmosfeer aan temperature bo 1400 K blootgestel word, Al van die oppervlak verwyder word. Dit blyk dus dat die oppervlaksamestelling van die $\text{NiAl}(111)$ -oppervlak nie net 'n funksie van die interaksies tussen die Ni- en Al-atome is nie, maar dat dit ook beïnvloed word deur die teenwoordigheid van suurstof.

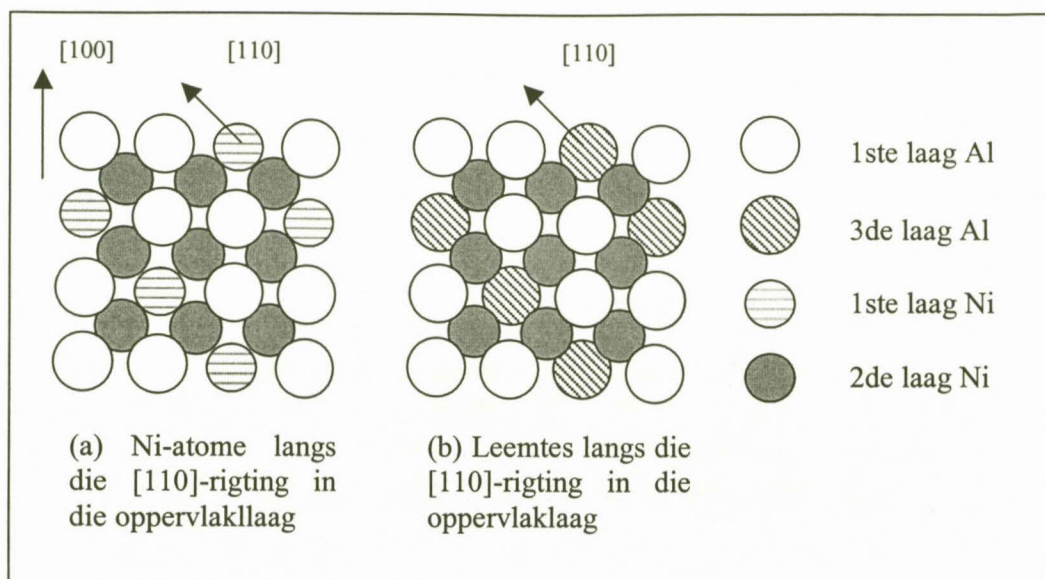
¹ Suurstof wat slegs waargeneem word in die Ne^+ spektra kan ook daarop dui dat die Ne^+ gas wat gebruik is in die ondersoek met suurstof gekontamineer was. In hierdie studie is egter altyd gevind dat indien die NiAl kristal vir tye langer as ongeveer 30 minute gelaat is, selfs by drukke kleiner as 1×10^{-10} torr, 'n duidelike suurstofpiek daarna sigbaar was met He^+ . Daar was dus ongetwyfeld residuele suurstof in die sisteem.

Hoofstuk 8

Die NiAl(100)-oppervlak

8.1 Inleiding

Soos in die geval van die NiAl(110) en NiAl(111)-oppervlakke was die NiAl(100)-oppervlak die onderwerp van verskeie ondersoeke. Die (100)-oppervlak is egter dié een waaroor die minste duidelikheid bestaan. Die belangrikste redes hiervoor is dat die voorbereiding van die oppervlak en die temperature waarby metings gedoen word, 'n baie belangrike invloed op die samestelling en struktuur van die oppervlak het. Verskeie ondersoeke het die sensitiewe aard van die oppervlak bevestig, maar teenstrydige resultate was tot dusver steeds 'n kenmerk in die literatuur oor hierdie oppervlak. In hierdie ondersoek is die NiAl(100)-oppervlak aan 'n omvattende LEED, LEISS, ICISS en AES ondersoek onderwerp in 'n poging om die oppervlakstruktuur en samestelling van die NiAl(100) oppervlak te verklaar. Hierdie hoofstuk gee 'n oorsig van resultate van vorige ondersoeke sowel as die resultate van die ondersoeke wat as deel van hierdie studie uitgevoer is.



Figuur 8.1: 'n Voorstelling van die moontlike oppervlakstrukture wat 'n $c(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})R45^\circ$ LEED-patroon kan veroorsaak. Figuur (a) toon die (100)-oppervlak met twee verskillende soort atome wat in rye langs die [110]-rigting gerangskik is. Figuur (b) toon die oppervlak met afwisselende rye van atome en leemtes langs die [110]-rigting.

8.2 Literatuurstudie

Die NiAl(100)-oppervlak is ondersoek met behulp van LEED deur Davis en Noonan.^[31] Verskeie LEED I-V profile is van die oppervlak geneem en vergelyk met teoretiese berekende profile van vooraf bepaalde modelle van die oppervlak. Die belangrikste oogmerke van die ondersoek was die bepaling van die oppervlaksamestelling en die mate van relaksasie wat die eerste paar atoomlae ondergaan.

Aangesien die sensitiwiteit van die oppervlak ten opsigte van veral temperatuur nie tydens hierdie ondersoek bekend was nie, is die oppervlaksamestelling by 'n enkele uitgloeitemperatuur van 1143 K bepaal. Die beste ooreenstemming tussen die eksperimentele en berekende I-V profile is verkry deur gebruik te maak van 'n Al-getermineerde oppervlakmodel. Daar is ook gevind dat die oppervlaklaag 'n inwaartse

relaksasie van 8.5% van die bulkintervlakafstand ondergaan terwyl 'n 4.0% uitwaartse relaksasie vir die tweede laag waargeneem is.

In 'n daaropvolgende ondersoek deur Mullins en Overbury^[33] is die NiAl(100)-oppervlak met behulp van LEED en Li⁺-LEISS ondersoek. In hierdie ondersoek is die invloed van oppervlakvoorbereiding en temperatuur waargeneem en die oppervlak is dus onder verskillende toestande ondersoek. Daar is gevind dat verskillende LEED patrone van die NiAl(100)-oppervlak verkry kon word deur dit by verskillende temperature uit te gloei. Uitgloeïing by temperature tussen 750 K en 950 K het 'n $c(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})R45^\circ$ -patroon tot gevolg gehad. Hierdie patroon is kenmerkend van 'n oppervlaksamestellingsverhouding van 2:1 waar verskillende atome, of atome en leemtes, in rye langs die [110]-rigting gerangskik is. Die moontlike oppervlakstrukture wat die $c(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})R45^\circ$ -patroon kan veroorsaak, word getoon in figuur 8.1. Na uitgloeïing by temperature bo 1000 K het die $c(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})R45^\circ$ -patroon egter verdwyn en is dit vervang met 'n eenvoudige $p(1 \times 1)$ -patroon.

Die twee verskillende oppervlakstrukture, dit wil sê, die strukture wat verantwoordelik is vir die $c(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})R45^\circ$ -patroon en die $p(1 \times 1)$ -patroon, is verder ondersoek met Li⁺-LEISS met die oog op die bepaling van die oppervlaksamestelling van elkeen. Die samestelling van die oppervlak met die $c(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})R45^\circ$ -struktuur is bepaal as 65 at. % Al en 35 at. % Ni. Verdere ondersoek is ingestel om te bepaal of hierdie oppervlaklaag uit Al en leemtes of Al en Ni bestaan. Hierdie ondersoek het getoon dat Ni-atome inderdaad in die oppervlaklaag aangetref word en die gevolgtrekking is gemaak dat die gemete samestelling van 65 at. % Al en 35 at. % Ni, die werklike samestelling van die oppervlaklaag is. Li⁺-LEISS metings van die oppervlak wat die $p(1 \times 1)$ -LEED patroon vertoon het, het 'n oppervlaksamestelling van 78 at. % Al en 22 at. % Ni opgelewer. Verdere ondersoek het getoon dat die Ni atome in die oppervlak willekeurig tussen die Al atome versprei is. Daar is ook gevind dat die tweede laag feitlik uitsluitlik uit Ni saamgestel is.

In 'n omvattende studie deur Blum et al.^[37] is die NiAl(100)-oppervlak ondersoek met behulp van LEED, SPA-LEED (Spot Profile Analysis LEED) en He⁺-NICISS. Hierdie tegnieke is gebruik om die oppervlaksamestelling en struktuur by verskeie temperature vanaf 500 K tot 1400 K te ondersoek.

Die LEED-ondersoek van die oppervlak het by temperature laer as 500 K 'n p(1×1)-patroon met relatief hoë agtergrond-intensiteit en breë kolle opgelewer. SPA-LEED metings het getoon dat die agtergrond en die breë LEED-kolle die gevolg was van defekte in die oppervlaklaag. Uit die LEED-metings is ook gevind dat die oppervlaklaag 'n inwaartse relaksasie van 6% van die bulkintervlakafstand ondergaan.

Die $c(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})R45^\circ$ -patroon is waargeneem by temperature tussen 600 K en 1300K. Die addisionele kolle in die LEED-patroon, dit wil sê kolle wat nie in die p(1×1) patroon voorkom nie, het 'n maksimum intensiteit by ongeveer 800 K gehad en het geleidelik verdof totdat dit verdwyn het by ongeveer 1300 K. By uitgloeïing bo 1400 K is die p(1×1)-patroon weereens waargeneem. Hierdie patroon het egter verskil van die p(1×1)-patroon wat waargeneem is by lae temperature aangesien dit feitlik geen agtergrond intensiteit gehad het nie en die LEED-kolle skerp en goed gedefinieër was. Hierdie waarnemings het gedui op 'n goed gedefinieerde oppervlak met baie min defekte.

Die oppervlak is ook ondersoek met behulp van He⁺-NICISS by die temperature waar die verskillende LEED-patrone waargeneem is. Daar is gevind dat in die geval van uitgloeïing by lae temperature (500 K) die oppervlak feitlik uitsluitlik uit Al atome bestaan, maar dat dit 'n groot hoeveelheid defekte in die vorm van leemtes bevat. In teenstelling met 'n Al-terminering by lae temperature is 'n goed gedefinieerde Ni terminering na uitgloeïing by baie hoë temperature (1400 K) waargeneem. 'n NICISS ondersoek van die oppervlak by 800 K, dit wil sê die temperatuur waarby die LEED ondersoek 'n $c(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})R45^\circ$ -patroon opgelewer het, het 'n Al- getermineerde oppervlak met rye leemtes langs die [110]-rigtings opgelewer. By al drie temperature waarby die NICISS studie uitgevoer is, is daar in ooreenstemming met die LEED-

metings, 'n inwaartse relaksasie van 6% van die bulkintervlakafstand tussen die eerste en tweede lae waargeneem.

SPA-LEED metings by 'n aantal temperature tussen 500 K en 1400 K het daarop gedui dat die aantal defekte, in die vorm van leemtes, in die oppervlak toeneem met toenemende temperatuur. Die konsentrasie Al-atome in die oppervlaklaag het dus afgeneem terwyl die konsentrasie leemtes toeneem het. By ongeveer 800 K word 'n Al:leemte verhouding van 2:1 bereik wat dan die $c(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})R45^\circ$ LEED-patroon tot gevolg het. By baie hoë temperature (>1400 K) is daar geen Al meer in die oppervlaklaag oor nie en gevolglik bly slegs die onderliggende Ni-laag oor.

Uit bogenoemde opsomming, blyk dit dat daar nie ooreenstemming bestaan oor die samestelling van die NiAl(100)-oppervlak by verskillende temperature nie. In sommige ondersoeke is gevind dat Ni- sowel as Al-atome in die oppervlaklaag voorkom, terwyl ander ondersoeke gevind het dat slegs Al aangetref word. Hierdie verskille word veral duidelik in die geval van temperature rondom 800 K waar die $c(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})R45^\circ$ LEED-patroon waargeneem is.

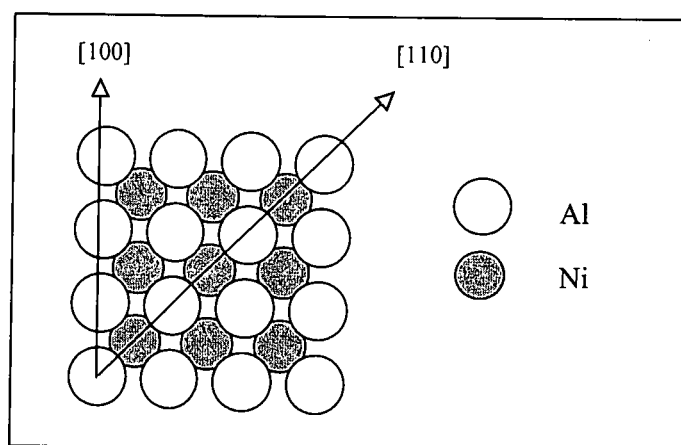
8.3 Eksperimenteel

8.3.1 Voorbereiding van die NiAl(100)-kristal

'n Enkelkristal NiAl- met 'n oppervlak binne 1° loodreg op die (100)-kristalrigting, is in hierdie ondersoek gebruik. Die prosedure vir die voorbereiding van die oppervlak buite en binne die vakuumsisteem, was dieselfde as vir die NiAl(111)-oppervlak en word nie weer herhaal nie. Nadat 'n skoon oppervlak in die vakuumsisteem verkry is deur siklusse van verstuiwing en verhitting, is dit voor elke ondersoek uitgegloeï by 'n temperatuur van tussen 773 en 1273 K na gelang van die ondersoek.

8.3.2 Bepaling van die oppervlakeriëntasie

Daar is reeds vroeër genoem dat die oppervlakeriëntasie bekend moet wees om LEISS metings langs spesifieke kristalrigtings parallel aan die oppervlak, te kan doen. Die oriëntasie van die NiAl(100)-kristal wat in hierdie ondersoek gebruik is, is bepaal met behulp van die Laue-metode. 'n Voorstelling van 'n Al-getermineerde NiAl(100) oppervlak met die verskillende kristalrigtings daarop aangedui word getoon in figuur 8.2



Figuur 8.2: 'n Voorstelling van 'n Al-getermineerde NiAl(100) oppervlak met die verskillende kristalrigtings daarop aangedui.

8.4 Die struktuur van die NiAl(100)-oppervlak.

8.4.1 Inleiding

Die resultate van vorige ondersoeke van die NiAl(100)-oppervlak het getoon dat die algemene oppervlakstruktuur grootliks dieselfde bly as die struktuur van die (100)-lae in die bulk. Dit wil sê die posisies van die atome in die oppervlaklaag ten opsigte van mekaar is dieselfde as in die bulk (100)-lae. 'n Aanvanklike ondersoek van die NiAl(100)-oppervlak is gedoen om die algemene oppervlakstruktuur te bevestig. Vir

die doel van die ondersoek is die oppervlak uitgegloeï by 'n temperatuur van 1073 K. Hierdie temperatuur is gekies omdat die literatuur getoon het dat die NiAl(100)-oppervlak na uitgloeïing by 1073 K, relatief min verskil van 'n eenvoudige bulk-beëindiging langs die [100]-rigting met 'n Al terminering.

8.4.2 Oppervlaksimmetrie

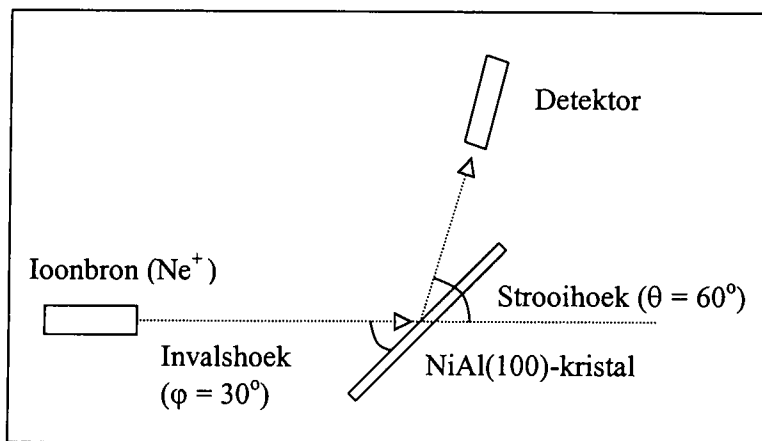


Figuur 8.3: Die LEED-patroon van die NiAl(100)-oppervlak na uitgloeïing by 1073 K. Die meting is geneem by 'n energie van 105 eV

Die studie van die NiAl(100)-oppervlak is begin deur van LEED gebruik te maak om die oppervlaksimmetrie na uitgloeïing by 1073 K te bepaal. Die patroon wat verkry is, word in figuur 8.3 getoon. Dit toon dat die NiAl(100)-oppervlak na uitgloeïing by 1073 K, 'n eenvoudige $p(1 \times 1)$ -struktuur het. Dit beteken dat die atome in eerste paar atoomlae geen verandering in posisie ten opsigte van die bulk, parallel aan die oppervlak, ondergaan het nie. Hoewel die samestelling van die oppervlaklaag nie uit die LEED-patroon afgelei kan word nie, kan wel gesê word dat indien meer as een element in die oppervlaklaag voorkom, die verskillende soort atome onwillekeurig in die oppervlaklaag versprei is aangesien enige sistematiese verspreiding as addisionele intensiteite in die LEED-patroon waargeneem sou word. Hierdie waarnemings is in ooreenstemming met die resultate van vorige studies ^[31,33,37].

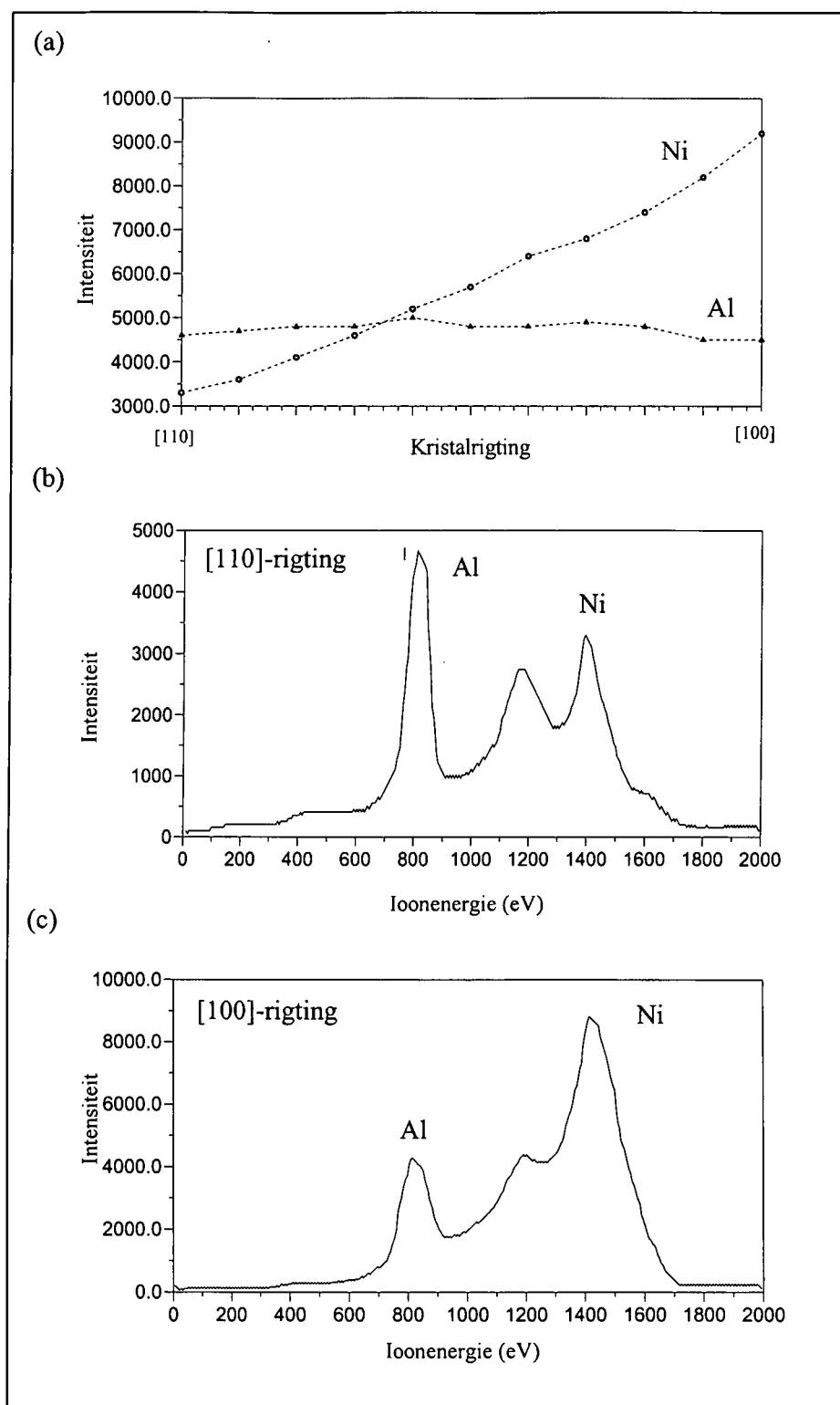
8.4.3 LEISS

Nadat die oppervlaksimmetrie bepaal is, is die oppervlak ondersoek met behulp van Ne^+ -LEISS. Die LEISS-sisteem is reeds voorheen in volle besonderhede beskryf en slegs die spesifieke eksperimentele opstelling vir hierdie ondersoek word in figuur 8.4 getoon.



Figuur 8.4: Die eksperimentele opstelling vir die LEISS-ondersoeke van die NiAl(100)-oppervlak.

'n Aantal Ne^+ -LEISS spektra is geneem by verskillende rigtings tussen die [100]- en die [110]-kristalrigtings na uitgloeïing by 1073 K. Figuur 8.5 (a) toon hoe die intensiteite van die Al- en Ni-pieke verander met die verandering in invalsrigting. Die figuur toon ook die volledige spektra langs die [100]- en die [110]-rigtings ((b) en (c) onderskeidelik). Die invalshoek van 30° en strooihoek van 60° is gekies omdat die oppervlakatome by hierdie opstelling, atome in dieperliggende lae van die invallende ione afskerm langs die [110]-rigting.



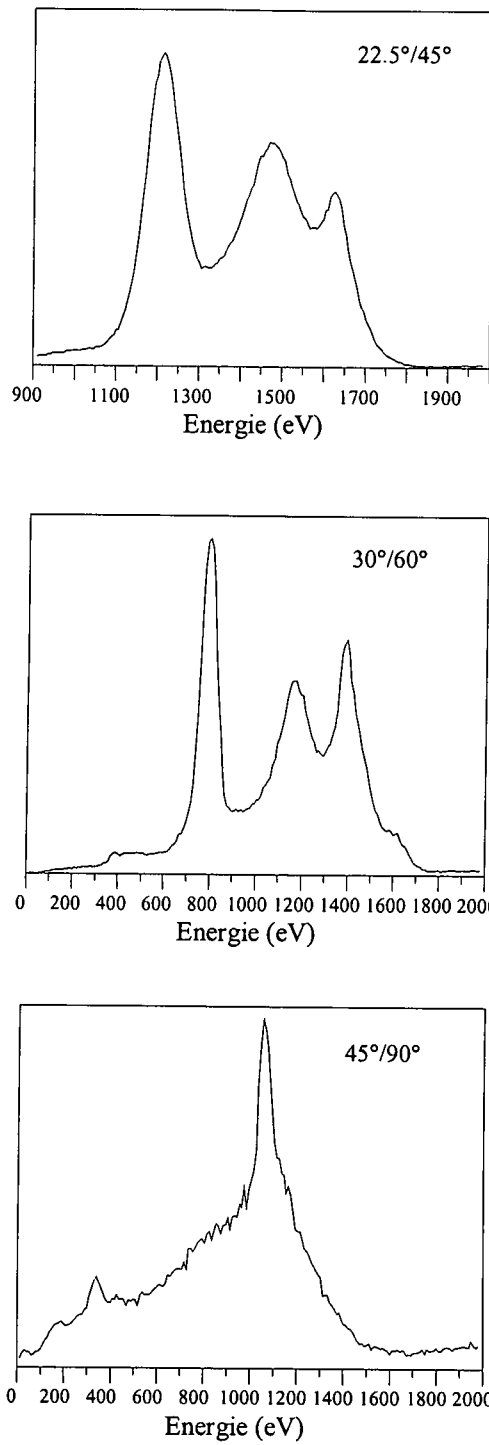
Figuur 8.5: (a) Die verandering in intensiteit van die Al- en Ni - enkelstrooipieke met verandering in die invalrigting van die Ne^+ -ione. Die volle Ne^+ -LEISS spektra langs die (b) [110]- en die (c) [100]-rigtings word ook getoon

Langs die [110]-rigting, lê die atome in die tweede laag in dieselfde vertikale vlak as die atome in die oppervlaklaag. By die gekose invalshoek van 30° behoort die oppervlakatome die atome in die tweede laag van die invallende ione af te skerm.

Langs die [100]-rigting is die atome in die tweede laag egter blootgestel aan die invallende ione en is verstrooiing vanaf hierdie atome dus moontlik. Indien die verandering in die intensiteit van die Al- en Ni- enkelstrooipieke met verandering in invalrigting beskou word, is dit duidelik dat die Ni-piek sterk toeneem vanaf die [110]-rigting na die [100]-rigting. Die intensiteit van die Al-piek daarenteen, verander baie min. Die toename in die Ni-piekintensiteit is die gevolg van die toenemende mate van blootstelling van die Ni-atome in die tweede laag aan die invallende ione soos die invalrigting verander van [110] na [100]. Aangesien die Al-piekintensiteit grootliks onveranderd bly en slegs die Ni-piekintensiteit toeneem, kan afgelei word dat die tweede laag uitsluitlik uit Ni atome bestaan.

Langs die [110]-rigting kan beide Al- en Ni waargeneem word. Aangesien die atome in onderliggende lae langs hierdie rigting van die invallende ione afgeskerm behoort te wees, toon hierdie waarneming dat beide Al en Ni in die oppervlaklaag voorkom. Die waarneming van Ni langs hierdie rigting kan op twee maniere deur die teenwoordigheid van defekte verklaar word. Eerstens is dit moontlik dat Ni-atome in die oppervlaklaag voorkom deurdat dit posisies in die Al-substruktuur van die NiAl-kristal in die oppervlaklaag beset. Tweedens is dit moontlik dat die oppervlaklaag defekte in die vorm van leemtes bevat. Die onderliggende Ni-atome word dan deur die leemtes aan die invallende ione blootgestel en lewer sodoende 'n bydra tot die Ni-piek in die LEISS-spektrum langs die [110]-rigting.

Bogenoemde waarneming word bevestig deur Ne^+ -LEISS metings waarin simmetriese invalshoek/strooihoek opstellings gebruik is. Figuur 8.6 toon die verskillende LEISS spektra wat verkry is by invalshoek/strooihoek opstellings van $22.5^\circ/45^\circ$, $30^\circ/60^\circ$ en $45^\circ/90^\circ$ langs die [110]-rigting. In die geval van die $22.5^\circ/45^\circ$ en die $30^\circ/60^\circ$ opstellings is die inval- en strooihoeke klein genoeg dat die oppervlakatome die atome in die dieper lae afskerm. Duidelike Ni-pieke kan in beide



Figuur 8.6: Ne⁺-LEISS spektra van die NiAl(100)-oppervlak langs die [110]-rigting by invalshoek/strooihoek opstellings van 22.5°/45°, 30°/60° en 45°/90°.

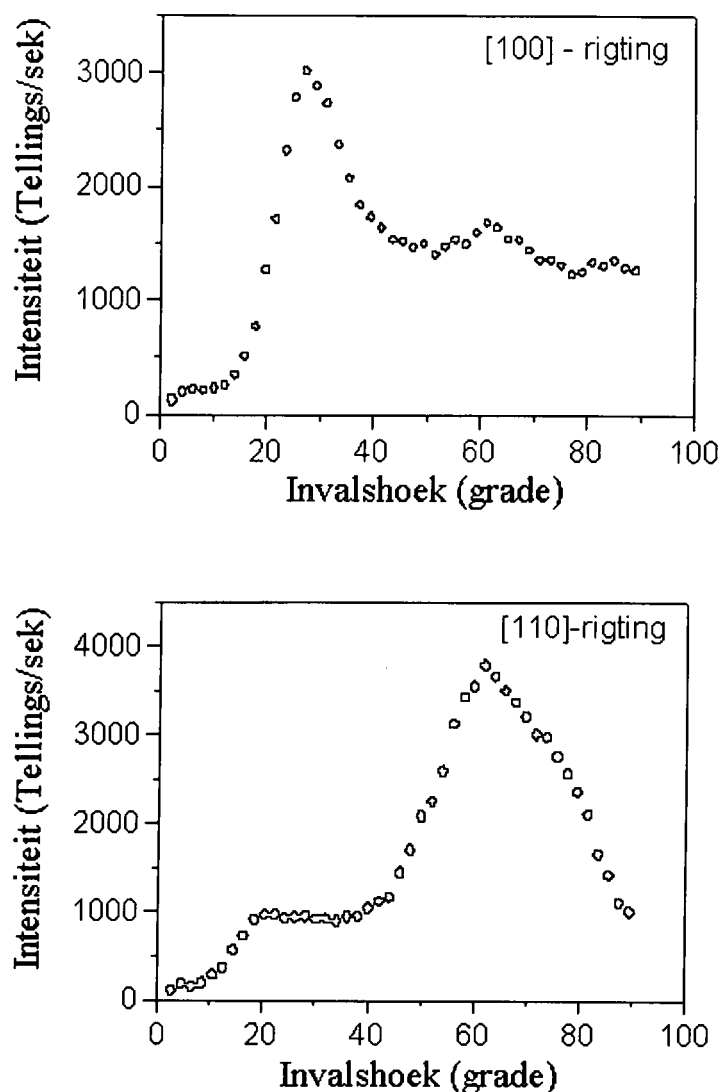
hierdie spektra waargeneem word, wat 'n sterk aanduiding is dat Ni in die oppervlaklaag voorkom. In die geval van die $45^\circ/90^\circ$ konfigurasie is die invalshoek groot genoeg dat die atome in die tweede laag nie meer deur die oppervlakatome afgeskerm word nie. Die opbrengs by 'n strooihoek van 90° is nie baie hoog nie, maar die spektrum toon duidelik dat die Ni-piek by hierdie konfigurasie baie groter is as die van die Al-piek langs die [110]-rigting. Hierdie waarneming bevestig die afleiding wat vroeër gemaak is dat die tweede laag hoofsaaklik uit Ni bestaan.

8.4.4 ICISS

Die NiAl(100)-oppervlak is ook ondersoek met behulp van ALICISS of te wel Alkali-ICISS. Die voordeel van alkali-ione is dat dit nie so maklik geneutraliseer word soos edelgasione nie en dat dit dus gebruik kan word om struktuurinligting vanaf die oppervlak sowel as lae onder die oppervlak te verkry.

Na^+ -ione met 'n energie van 1450 eV is vir die doel van die ondersoek gebruik en die intensiteit van die Ni-piek is gemonitor by 'n strooihoek van 145° . Hoewel die strooihoek nie gelyk is aan die teoretiese 180° waarby trompop botsings plaasvind nie, kan botsings by hierdie hoek steeds as 'n goeie benadering tot trompop botsings beskou word. Metings van die intensiteit van die Ni-piek is geneem as 'n funksie van die invalshoek langs beide die [100]- en die [110]-rigtings. Die oppervlak is vooraf uitgegloeï by 'n temperatuur van 1073 K wat ook die $p(1 \times 1)$ LEED-patroon tot gevolg gehad het. Die resultate van die ALICISS metings word getoon in figuur 8.7.

Die intensiteit van die verstooide Na^+ -ione langs die [100]-rigting is nul, by baie klein invalshoeke, aangesien die Ni atome deur hul buuratome afgeskerm word. 'n Sekere invalshoek word egter bereik waar trompop botsings plaasvind, wanneer die Ni-atome in die oppervlaklaag uit die skadukeël van hulle buuratome beweeg. By hierdie invalshoek, begin die intensiteit van die verstrooide ione skerp toeneem as gevolg van die fokus effek wat op die rand van die skadukeël voorkom.



Figuur 8.7: Die intensiteit van Na^+ -ione verstrooi vanaf Ni atome as 'n funksie van die invalshoek langs die [100]- en die [110]-rigtings op die NiAl(100)-oppervlak.

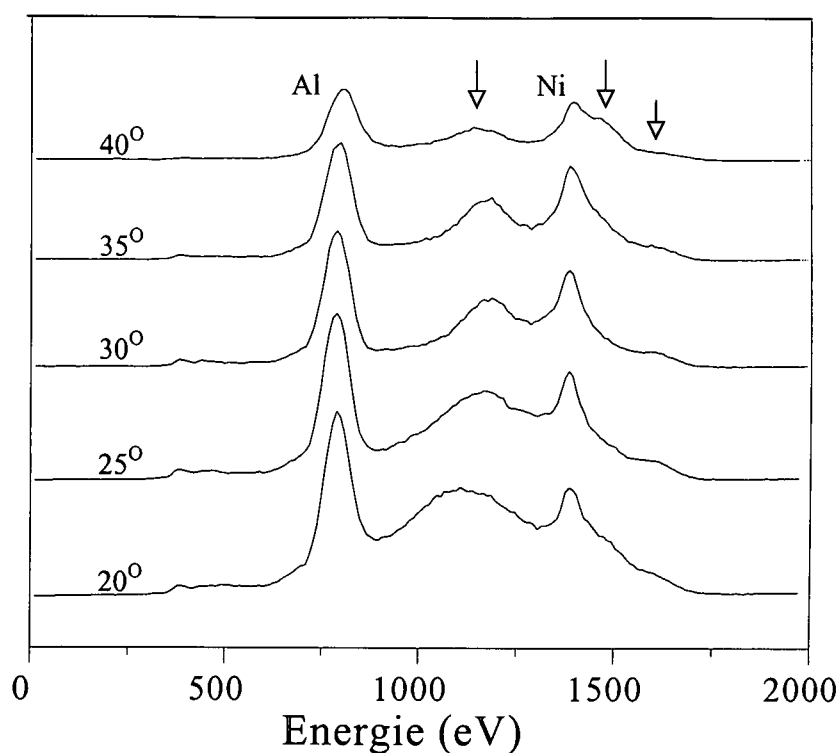
Met verdere toename in die invalshoek, beweeg die rand van die skadukeël verby die oppervlakatome en neem die intensiteit van die verstrooide ione weer af na 'n laer intensiteit. Langs die [100]-rigting is die tweede laag atome van die NiAl(100)-oppervlak aan die invallende ione blootgestel. Die intensiteitsmaksimum by 27° kan dus toegeskryf word aan Ni-atome in die tweede laag wat by hierdie invalshoek uit die skadukeëls van hulle buuratome beweeg.

Die intensiteitspektrum wat gemeet is langs die [110]-rigting toon 'n klein maar duidelike intensiteitspiek by ongeveer 20° . Hierdie intensiteitspiek is die gevolg van atome in die eerste laag wat uit die skadukeëls van hulle buuratome beweeg. Aangesien die spektrum metings van die Ni-intensiteit toon, bevestig hierdie piek die teenwoordigheid van Ni in die eerste laag van die NiAl(100)-oppervlak. Die piek by ongeveer 61° is die gevolg van skadu- en blokkeringsseffekte tussen die eerste en tweede atoomlae en die skouer by ongeveer 80° is die gevolg van die blokkeringsseffek tussen die eerste en tweede lae. Die maksimum intensiteit van die eerste piek in die spektrum langs die [110]-rigting is heelwat laer as dié van die eerste piek in die spektrum langs die [100]-rigting. Eersgenoemde intensiteit is 'n aanduiding van die aantal Ni-atome in die oppervlaklaag terwyl die laasgenoemde piek 'n aanduiding van die aantal Ni-atome in die tweede laag is. Die afleiding wat gemaak kan word is dus dat die aantal Ni-atome in die eerste laag baie minder is as dié in die tweede laag. Die aanduiding is egter slegs kwalitatief en 'n kwantitatiewe bepaling van die oppervlaksamestelling word later in die ondersoek gedoen.

8.4.5 Meervoudige verstrooiing

Die resultate van die ondersoek tot dusver toon dat die oppervlak 'n hoë konsentrasie Al-atome bevat maar dat Ni-atome ook teenwoordig is. Dubbelverstrooiings tussen Al-Al en Al-Ni pare in die oppervlaklaag kan dus verwag word. Indien die hoeveelheid Ni-atome in die oppervlaklaag genoeg is dat 'n beduidende aantal Ni-Ni pare voorkom, behoort Ni-Ni dubbelstrooiings ook waargeneem te word.

Figuur 8.8 toon dat, bo en behalwe die Al- en Ni-enkelstrooipieke, 'n aantal dubbelstrooiintensiteite in die Ne^+ -LEISS spektrum van die NiAl(100)-oppervlak langs die [110]-rigting na uitgloeïing by 1073 K waargeneem kan word. In die energiegebied tussen die twee enkelstrooipieke is 'n prominente, breë dubbelstrooiintensiteit waarvan die maksimum posisie verander soos die invalshoek verander van 20° na 40° . 'n Dubbelstrooi-intensiteit kan ook waargeneem word aan die hoë energiekant van die Ni-enkelstrooipiek. Dié intensiteit word egter eers by 'n invalshoek van 40° waargeneem.



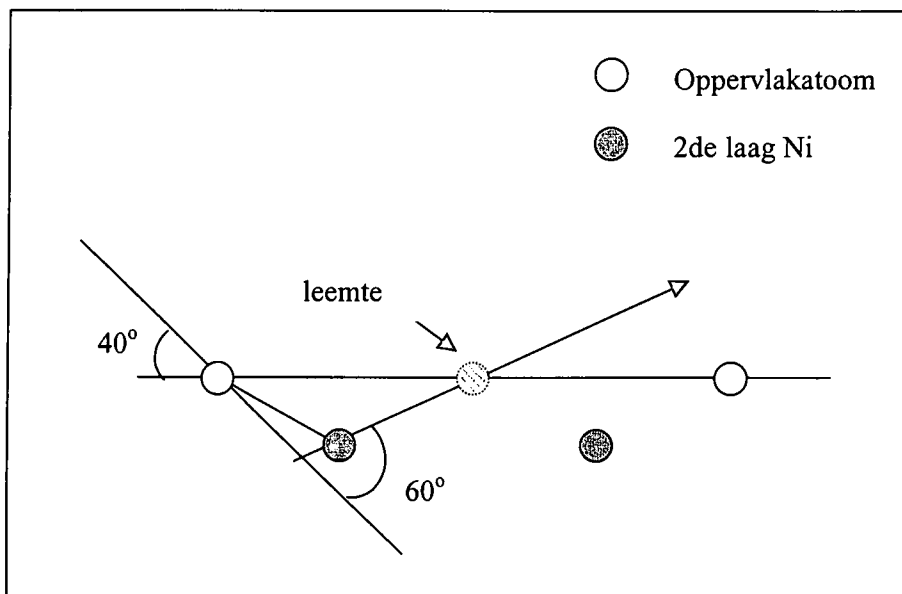
Figuur 8.8: Dubbelstrooi-intensiteite in die Ne^+ -LEISS spektrum langs die $[110]$ -rigting met verandering in invalshoek. Die strooihoek is 60° .

Soos in die geval van die $\text{NiAl}(111)$ -oppervlak is dit moontlik om die dubbelstrooiings vanaf die $\text{NiAl}(100)$ -oppervlak by die verskillende invalshoeke te voorspel. By 'n invalshoek van 20° word die atome in die tweede laag, langs die $[110]$ -rigting, deur die oppervlakatome van die invallende ione afgeskerm en slegs atome in die oppervlaklaag sal dus by dubbelstrooiings betrokke wees. Daar is reeds voorheen getoon dat die oppervlaklaag grootliks uit Al-atome bestaan, maar dat 'n klein aantal Ni-atome ook aangetref word. Dubbelstrooiings tussen atome in die oppervlaklaag sal dus hoofsaaklik Al-Al dubbelstrooiings wees met 'n klein aantal Ni-Al of Ni-Ni dubbelstrooiings wat ook mag voorkom.

Die breë dubbelstrooi-intensiteit in die energiegebied tussen die Al- en Ni-enkelstrooiëpieke is reeds in die ondersoek van die $\text{NiAl}(111)$ -oppervlak waargeneem.

In hierdie ondersoek het dit duidelik geblyk dat hierdie intensiteit veroorsaak word deur die verskillende moontlike dubbelstrooiings wat tussen die Al-atome in die oppervlaklaag plaasvind.

Die dubbelstrooiskouer aan die hoë energiekant van die Ni-enkelstrooipek wat eers bo 35° sigbaar word, dui daarop dat 'n atoom uit die tweede laag by die dubbelstrooiing betrokke is en daar is reeds voorheen getoon dat die tweede laag hoofsaaklik uit Ni-atome bestaan. Figuur 8.9 toon die moontlike dubbelstrooiing tussen 'n atoom in die oppervlaklaag en 'n Ni-atoom uit die tweedelaag langs die $[110]$ -rigting.



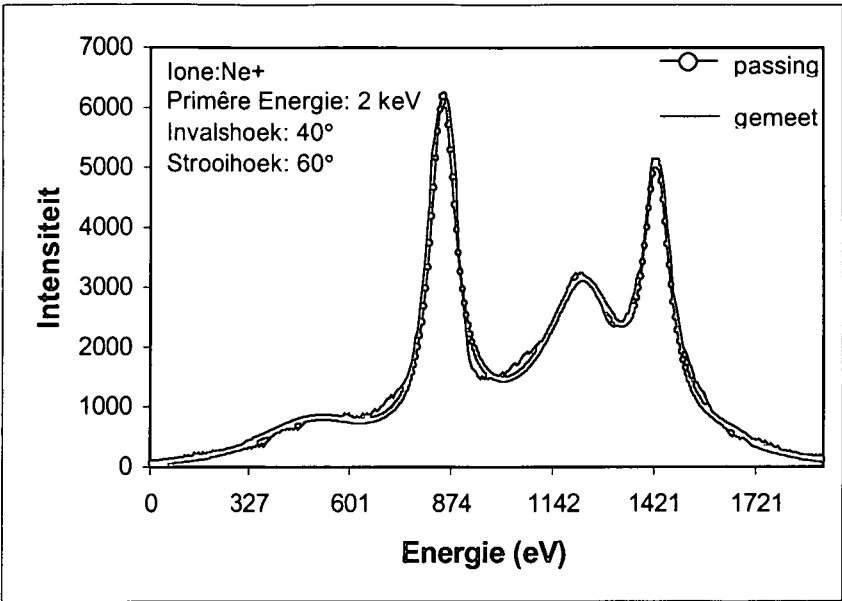
Figuur 8.9: Die moontlike dubbelstrooiing wat kan plaasvind tussen 'n atoom in die oppervlaklaag en 'n Ni-atoom in die tweede laag wanneer Ne^+ -ione inval op die NiAl(100)-oppervlak langs die $[110]$ -rigting.

Piekpassings, soortgelyk aan dié wat gedoen is tydens die ondersoek van die NiAl(111)-oppervlak, het getoon dat die beste ooreenstemming tussen die passings en gemete pieke gevind kan word indien die energieposisie van die dubbelstrooiskouer aan die hoë energiekant van die Ni-enkelstrooipek 1455 eV is (Figuur 8.10, tabel 8.1 en tabel 8.2 toon die resultate van die piekpassings). Indien aanvaar word dat die afstand tussen die oppervlaklaag en die tweede laag dieselfde as in die bulk is, sal 'n dubbelstrooiing tussen 'n atoom in die eerste laag en 'n atoom in die tweede laag by

'n invalshoek van 40° en 'n strooihoek van 60° , slegs in die detektor waargeneem kan word indien die eerste strooihoek van die dubbelstrooiing ongeveer 5° en die tweede ongeveer 55° is. Hieruit kan die dubbelstrooienergie dan maklik bereken word deur gebruik te maak van vergelykings 4.12 en 4.13. Dié energie is bereken as 1460 eV. Hierdie waarde stem goed ooreen met die posisie van die dubbelstrooi piek in die Ne^+ -LEISS spektrum in figuur 8.8 (Sien ook figuur 8.10, tabel 8.1 en tabel 8.2).

Figuur 8.9 toon egter dat die dubbelstrooiing slegs waargeneem sal word indien daar leemtes in die oppervlaklaag voorkom. As dit nie die geval is nie, sal die dubbelverstrooide ion verhoed word om die detektor te bereik deur 'n atoom in die oppervlaklaag. Die waarneming toon dus dat die defekte in die oppervlaklaag nie net uit Ni-atome wat Al- posisies in die NiAl-kristalstruktuur beset, bestaan nie, maar dat daar ook 'n beduidende aantal leemtes voorkom.

'n Addisionele dubbelstrooi-intensiteit by ongeveer 1630 eV kan waargeneem word. Deur gebruik te maak van piekpassings op die spektrum in figuur 8.8 met 30° inval en 60° strooihoek, is die posisie van hierdie piek bepaal as 1630 eV. Deur gebruik te maak van vergelykings 4.12 en 4.13 kan maklik getoon word dat die dubbelstrooi-energie van 'n Ni-Ni dubbelstrooiing parallel aan die oppervlak by 2 keV, 30° inval en 60° strooihoek 1632 eV is. Hierdie dubbelstrooi-intensiteit kan dus geïdentifiseer word as 'n Ni-Ni dubbelstrooiing. Hierdie waarneming toon verder dat daar nie net Ni-atome in die oppervlaklaag voorkom nie, maar dat 'n genoegsame hoeveelheid Ni-atome in die oppervlaklaag voorkom dat die aantal naasliggende Ni-atome 'n waarneembare dubbelstrooi-intensiteit in die Ne^+ -LEISS spektra veroorsaak.



Figuur 8.10: Piekpassings van die Ne^+ -LEISS spektrum in figuur 8.8 met 'n invalshoek van 40° en 'n strooihoek van 60°

Tabel 8.1: Energieë en piekwydtes van Al-Al dub belstrooiings langs die [110]-rigting van die NiAl(100)-oppervlak by 'n invalshoek van 40° en 'n strooihoek van 60°

Al-Al		Al-Al		Al-Al	
Energie (eV)	Piekwydte,w (eV)	Energie (eV)	Piekwydte,w (eV)	Energie (eV)	Piekwydte,w (eV)
912	250	1066	250	1220	250

Tabel 8.2: Energieë en piekwydtes van Ni-Al dubbelstrooiings langs die [110]-rigting van die NiAl(100)-oppervlak by 'n invalshoek van 40° en 'n strooihoek van 60°

Ni-Al	
Energie (eV)	Piekwydte,w (eV)
1455	250

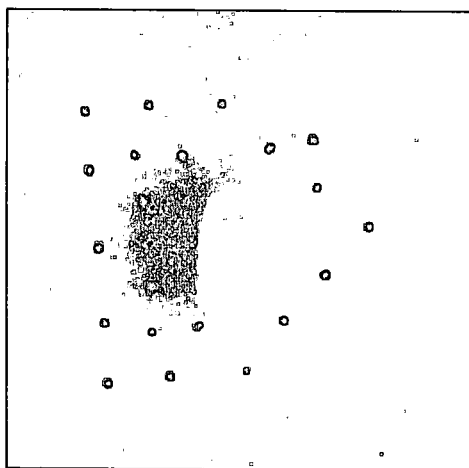
8.5 Die invloed van temperatuur op die samestelling van die NiAl(100)-oppervlak

8.5.1 Inleiding

Dit blyk duidelik uit die literatuur dat die NiAl(100)-oppervlak baie sensitief is vir temperatuur. Ten einde die invloed van temperatuur op die NiAl(100)-oppervlak te bepaal is 'n ondersoek van die oppervlaksamestelling by verskillende temperature uitgevoer met behulp van LEED, Ne^+ -LEISS, He^+ -LEISS en AES.

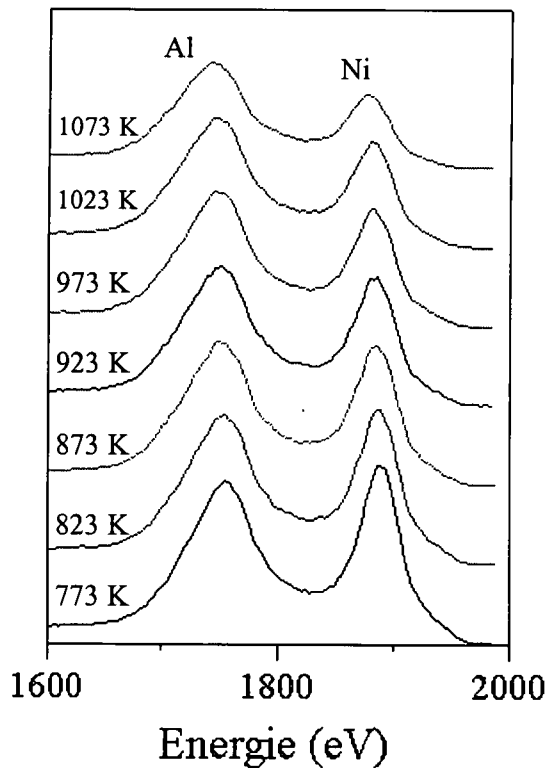
8.5.2 Resultate en bespreking

LEED-patrone van die oppervlak is bepaal by verskillende temperature tussen 773 K en 1223 K. Twee verskillende patrone kon waargeneem word. By temperature bo 1073 K is 'n eenvoudige $p(1 \times 1)$ struktuur waargeneem. Hierdie patroon is reeds getoon in figuur 8.3. By temperature tussen 773 K en 973 K is 'n $c(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})R45^\circ$ - patroon waargeneem. Hierdie LEED-patroon word in figuur 8.11 getoon.

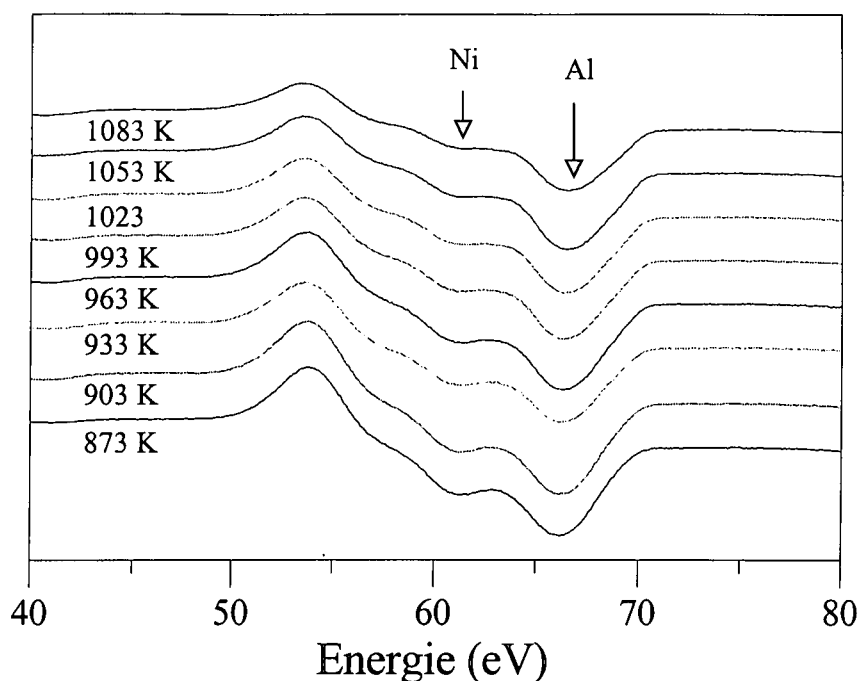


Figuur 8.11: Die LEED-patroon van die NiAl(100)-oppervlak na uitglouing by 873 K. Die meting is geneem by 'n energie van 105eV

Die LEED-patrone toon dat die oppervlak 'n transformasie ondergaan in die temperatuurgebied tussen 873 K en 1073 K. Die feit dat die oppervlaksimmetrie van 'n $c(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})R45^\circ$ -patroon na 'n $p(1 \times 1)$ -patroon verander is 'n aanduiding daarvan dat die transformasieproses in werklikheid 'n verandering in die samestelling van die oppervlaklaag is. Die rede hiervoor is dat die $c(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})R45^\circ$ -patroon gewoonlik daarop dui dat die verskillende soort atome in die oppervlaklaag op 'n spesifieke manier gerangskik is as gevolg van 'n samestellingsverhouding van 1:2. Daarteenoor dui 'n $p(1 \times 1)$ -patroon op 'n laterale oppervlakstruktuur wat ooreenstem met dié van die bulk. He^+ -LEISS metings van die oppervlak langs die $[110]$ -rigting is gedoen in 'n poging om die verandering in die oppervlaksamestelling oor hierdie temperatuurgebied te bepaal. 'n Opstelling met 30° invalshoek en 60° strooihoek is gebruik om te verseker dat hoofsaaklik ione wat vanaf die oppervlaklaag verstrooi is, waargeneem word. Die verandering in die He^+ -LEISS spektra met temperatuur word getoon in figuur 8.12.



Figuur 8.12: Die verandering in die He^+ LEISS-spektra van die NiAl(100)-oppervlak in die temperatuurgebied 773 K tot 1073 K.



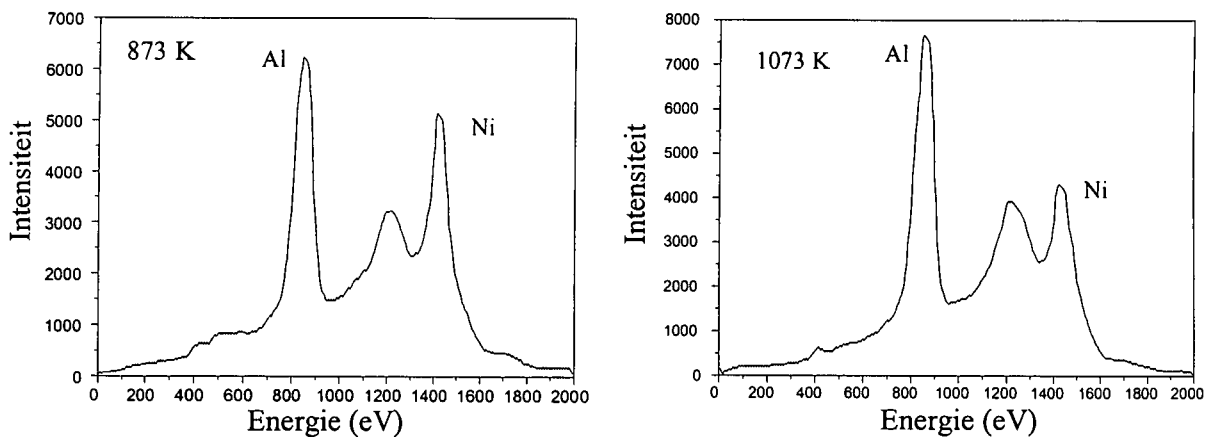
Figuur 8.13: Die verandering in die lae energie AES-pieke van Al en Ni vir die NiAl(100)-oppervlak tussen 873 K en 1073 K.

Deur gebruik te maak van standarde van suiwer Al en Ni en vergelyking 4.11 is die oppervlaksamestelling van die NiAl(100)-oppervlak na uitgloeïing by 873 K en 1073 K uit die He^+ -LEISS spektra bepaal. Die berekeninge het getoon dat die oppervlak 'n samestelling van 65 at. % Al en 35 at. % Ni by 873 K en 75 at. % Al en 25 at. % Ni by 1073 K het. Hierdie resultate stem baie goed ooreen met die resultate van Mullins en Overbury^[33], wat die oppervlaksamestelling tussen 750 K en 950 K as 65 at. % Al en 35 at. % Ni en by temperature bo 1000 K as 78 at. % Al en 22 at. % Ni bepaal het^[32].

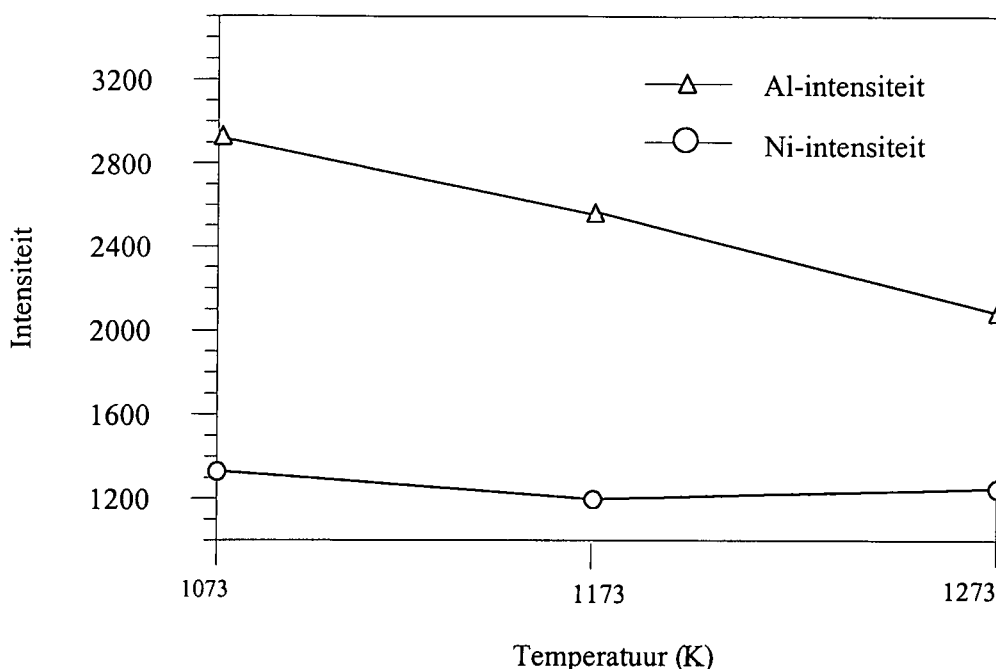
Dit blyk uit hierdie resultate dat die oppervlaksamestelling tussen 873 K en 1073 K verander van 'n samestellingsverhouding van 1:2 - ofte wel 65 at. % Al en 35 at. % Ni na 'n oppervlaksamestelling van 75 at. % Al en 25 at. % Ni. Die metode wat egter gebruik is om die oppervlaksamestelling te bepaal berus op die feit dat die oppervlaklaag ononderbroke is - dit wil sê dat daar geen defekte in die vorm van leemtes is wat die onderliggende laag aan die invallende ione blootstel nie. Die teenwoordigheid van leemtes in hierdie geval sal veroorsaak dat die werklike hoeveelheid Ni-atome in die oppervlaklaag oorskat word aangesien 'n aantal Ni-atome

in die onderliggende Ni-laag ook tot die piekintensiteit in die LEISS spektrum bydra. Indien die effek van die leemtes in ag geneem word moet die oppervlaksamestellings dus as 65 at. % Al en 35 at. % Ni en leemtes by 873 K en 75 at. % Al en 25 at. % Ni en leemtes by 1073 K gerapporteer word.

Die waarnemings van die He^+ -LEISS metings is bevestig deur die oppervlak ook met AES en Ne^+ -LEISS te ondersoek. AES metings is gedoen by 'n aantal temperature tussen 873 K en 1073 K. Die resultate word getoon in figuur 8.13. Die lae energie Al- en Ni-Augerpieke is gemonitor omdat hierdie pieke hoofsaaklik inligting omtrent die oppervlaklaag bevat. Die spektra toon 'n duidelike afname in die intensiteit van die Ni-piek en 'n toename in die intensiteit van die Al-piek tussen 873K en 1073 K. Figuur 8.14 toon Ne^+ -LEISS-spektra van die oppervlak wat by 873 K en 1073 K onderskeidelik geneem is. Soos in die geval van die He^+ -LEISS en AES metings toon hierdie spektra ook dat die Al-konsentrasie toeneem terwyl die Ni-konsentrasie afneem tussen 873 K en 1073K.



Figuur 8.14: Ne^+ -LEISS spektra van die NiAl(100)-oppervlak na uitglouing by 873K en 1073 K.



Figuur 8.15: Die Al- en Ni-intensiteit van Ne^+ -LEISS metings van die NiAl(100)-oppervlak as 'n funksie van temperatuur.

Tydens 'n ondersoek van die NiAl(100)-oppervlak deur Blum et al.^[37] is gevind dat na uitgloeïing by 1400 K slegs Ni in die oppervlaklaag voorkom. Tydens hierdie studie is ook gevind dat die Al-konsentrasie begin afneem wanneer die oppervlak aan temperature hoër as 1073 K blootgestel word. Figuur 8.15 toon hoe die intensiteit van die Al- en Ni-pieke in 'n stel Ne^+ -LEISS metings verander met temperatuur tussen 1073 K en 1273 K. Die metings toon dat die Al konsentrasie afneem na 1073 K terwyl die Ni-konsentrasie feitlik konstant gebly het. As gevolg van 'n beperking op die maksimum temperatuur wat bereik kon word, is die invloed van hoër temperature nie ondersoek nie. Die waarnemings wat egter wel gemaak is blyk egter in ooreenstemming met die resultate van Blum et al.^[37] te wees.

8.6 Gevolgtrekkings

Die resultate van die eerste deel van hierdie ondersoek gee 'n duidelike beeld van die NiAl(100)-oppervlak na uitgloeïing by 1073 K. LEED toon 'n oppervlak met 'n laterale simmetrie wat ooreenstem met dié van atome in die bulk [100]-vlakke. Dit wil sê daar is geen verandering in die posisies van die atome in die oppervlaklaag parallel aan die (100)-vlak ten opsigte van die atoomposisies in die bulk nie. Ne⁺-LEISS spektra by 'n invalshoek van 30° langs die [110]-rigting, waar slegs die oppervlaklaag sigbaar behoort te wees, toon dat beide Al en Ni in die oppervlaklaag waargeneem kan word. Die verandering in die intensiteite van die Al- en Ni-pieke in die Ne⁺-LEISS spektra met verandering in invalsrigting tussen die [100]- en die [110]-rigtings toon verder dat die tweede laag uitsluitlik uit Ni bestaan.

Die Ne⁺-LEISS resultate dui wel op die teenwoordigheid van Ni in die oppervlak, maar dit kan nie onderskei tussen Ni-atome wat werklik tussen die Al-atome in die oppervlaklaag voorkom en Ni-atome in die onderliggende lae wat aan die invallende ione blootgestel word deur leemtes in die Al-oppervlaklaag nie. Die ICISS-resultate klaar hierdie punt heeltemal op. Dit toon baie duidelik dat Ni-atome in die oppervlaklaag voorkom. Die dubbelstrooiskouer aan die hoë energie kant van die Nienkelstrooipiek in die Ne⁺-LEISS spektra in figuur 8.8 toon egter dat daar ook 'n groot aantal leemtes in die oppervlaklaag voorkom. Die verskillende soort atome en die leemtes in die oppervlaklaag toon bo en behalwe die p(1×1)-kolle geen addisionele kolle in die LEED-patroon van die oppervlak nie. Dit beteken dat die Ni-atome en die leemtes in die oppervlaklaag willekeurig deur die oppervlaklaag versprei is.

Die LEED-metings in figure 8.3 en 8.11 toon dat die simmetrie van die NiAl(100)-oppervlak verander met verandering in temperatuur tussen 873 K en 1073 K. By 873K word daar 'n afwyking in die oppervlakstruktuur ten opsigte van dié in die bulk waargeneem. Die afwyking kom voor in die vorm van 'n addisionele simmetrie in die rangskikking van die atome op die oppervlak as gevolg van 'n verandering in

oppervlaksamestelling. Dit wil sê die oppervlaksamestelling by 873 K lei tot 'n rangskikking van die verskillende soorte atome in die oppervlak om 'n addisionele simmetrie te veroorsaak wat waargeneem kan word as 'n $c(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})R45^\circ$ -patroon in figuur 8.11. 'n Bepaling van die oppervlaksamestelling by die verskillende waargenome strukture het getoon dat die oppervlak by 873 K 'n samestelling van 65 at. % Al en 35 at. % Ni en leemtes het terwyl dit by 1073 K 'n samestelling van 75 at. % Al en 25 at. % Ni en leemtes het. Hierdie resultate is ondersteun deur die AES en Ne^+ -LEISS metings wat ook beide 'n duidelike afname in die Ni-konsentrasie en 'n toename in die Al-konsentrasie met verandering in temperatuur tussen 873 K en 1073 K getoon het. By baie hoë temperature (hoër as 1073 K) begin die aantal Al-atome in die oppervlaklaag afneem. Uit die literatuur blyk dit dat hierdie afname voortduur soos wat die temperatuur toeneem totdat al die Al-atome verwyder is en slegs die onderliggende Ni-laag oorbly.

Uit hierdie en ander studies van die NiAl(100)-oppervlak blyk dit dat die waargenome samestelling en struktuur van hierdie oppervlak nie op 'n eenvoudige wyse verklaar kan word nie. Betreffende die algemene struktuur van die oppervlak het LEED metings getoon dat die laterale posisies van die atome in die oppervlaklaag en lae naby die oppervlak onveranderd bly ten opsigte van die bulk. Relaksasie, ofte wel veranderinge in die intervlakafstande ten opsigte van die bulk, van die eerste twee lae is egter wel waargeneem. Die oppervlaksamestelling word deur 'n aantal faktore beïnvloed en kan slegs op 'n sinvolle wyse verklaar word indien al hierdie faktore in ag geneem word.

Die beeld van die NiAl(100)-oppervlak wat deur die resultate van die voorafgaande ondersoeke geskets is, toon 'n oppervlak waarvan die samestelling grootliks afhanklik is van die temperatuur en heel moontlik ook van die manier waarop dit voorberei is vir studie. By lae temperature, dit wil sê by temperature van ongeveer 500 K, toon die studie deur Blum et al.^[37] dat die oppervlak 'n $p(1 \times 1)$ -LEED patroon met 'n Al-terminering en 'n groot aantal defekte het. By 873 K het die oppervlak 'n $c(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})R45^\circ$ -LEED patroon met 'n samestelling van 65 at. % Al en 35 at. % Ni en leemtes. As die temperatuur toeneem na 1073 K verander die oppervlakstruktuur

onomkeerbaar sodat dit 'n $p(1 \times 1)$ -LEED patroon vertoon en die samestelling verander na 75 at. % Al en 25 at. % Ni en leemtes. By baie hoër temperature, dit wil sê bo 1073 K begin die Al-konsentrasie afneem totdat slegs die onderliggende Ni-laag oorbly.

Die bepaling van die ewewigsamestelling van die NiAl(100)-oppervlak by lae temperature, dit wil sê temperature so laag soos 500 K, is baie moeilik. Die oppervlak moet vooraf verstuif word om dit skoon te maak, of om 'n oppervlakstruktuur wat voorheen by 'n hoër temperatuur gevorm het, te verwyder. 'n Verdere probleem is dat die verandering in die oppervlak by lae temperature geweldig stadig plaasvind. Die oppervlak moet dus vir baie lang tye uitgegloeï word om ewewig te bereik. In hierdie studie is gevind dat 'n oksiedlaag op die oppervlak begin vorm na slegs 'n paar minute by 500 K, selfs by 'n totale druk laer as 1×10^{-10} torr¹.

Die $c(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})R45^\circ$ -struktuur wat vorm by 873 K kon relatief vinnig (dit wil sê met uitgloeïing van tussen 15 en 20 minute) en herhaalbaar verkry word. Ioonverstuiwing het nie 'n invloed op die vorming van die struktuur nie. Die oppervlak het wel begin oksideer indien dit vir lang tye gelaat is, selfs by drukke van laer as 1×10^{-10} torr. Die oppervlak het egter oor die algemeen vir langer tye skoon gebly by hoër temperature. Indien die resultate van Blum et al.^[37] by lae temperature dus beskou word, het die oppervlaksamestelling 'n verandering ondergaan van oorwegend Al met 'n groot aantal defekte by lae temperature na 'n oppervlak met 'n Al:Ni en leemtes verhouding van 2:1 by 873 K. Dit blyk dus dat die Al-konsentrasie in die oppervlaklaag afgeneem het van 'n aanvanlike hoër konsentrasie by lae temperature terwyl die konsentrasie van die Ni-atome en leemtes toegeneem het.

By 'n temperatuur van 873 K het die oppervlaksamestelling weereens verander. Die oppervlak het by hierdie temperatuur 'n $p(1 \times 1)$ -struktuur en 'n samestelling van 75 at. % Al en 25 at. % Ni en leemtes. Die situasie is dus soortgelyk aan die wat

¹ Die suurstof wat op die oppervlak waargeneem word is residuele suurstof in die vakuumsisteem en nie suurstof wat uit die bulk segregeer nie. Dit blyk uit die feit dat oksidasie van die oppervlak selfs by kamertemperature plaasvind. By kamertemperature sal segregasie van suurstof uit die bulk nie plaasvind nie. By hoër temperature neem die hoeveelheid waargenome suurstof af. As segregasie die bron van die suurstof was, sou die toename in die suurstofkonsentrasie op die oppervlak met temperatuur waargeneem word.

waargeneem is by baie lae temperature. Die Al-konsentrasie het toegeneem van 65 at.% by 873 K tot 75 at. % by 1073 K terwyl die Ni- en leemte-konsentrasie afgeneem het van 35 at. % by 873 K tot by 25 at. % by 1073 K.

By temperature hoër as 1073 K begin 'n proses wat verskil van die vorige veranderinge in die oppervlaksamestelling. Die konsentrasie van Al-atome wat die grootste fraksie van die oppervlak beslaan het, begin afneem en die onderliggende Ni-laag is blootgestel. Hierdie waarneming dui daarop dat die Al-atome deur een of ander proses van die oppervlak verwyder word. Moontlike prosesse wat vir die verdwyning van die Al-atome verantwoordelik kan wees is verdamping of diffusie terug in die bulk in. Die mees waarskynlike proses is verdamping, maar meer werk sal op hierdie onderwerp gedoen moet word om uitsluitsel te verkry.

Hoofstuk 9

Algemene bespreking

9.1 Inleiding

In die voorafgaande hoofstukke is die resultate van verskeie ondersoeke van die NiAl(110), die NiAl(111) en die NiAl(100)-oppervlakke weergegee. Die NiAl(110)-oppervlak het 'n groot mate van stabiliteit getoon terwyl veranderinge in die samestellings en soms ook die oppervlakstruktuur van NiAl(111) en NiAl(100) met verandering in temperatuur waargeneem is. In hierdie hoofstuk volg 'n algemene bespreking van die verskillende waargenome struktuur en samestelling van die drie oppervlakke.

In hoofstuk 2 word 'n verklaring aangebied vir die verandering van die oppervlaksamestelling van 'n kristal met temperatuur in terme van die interaksies of bindings tussen die atome in die kristal, die vrye energie en die entropie. Die samestelling van 'n oppervlak kan verander met verandering in temperatuur om sodoende die totale vrye energie van die oppervlak en die bulk tot 'n minimum te beperk. Met 'n toename in die temperatuur van die kristal, neem die waarskynlikheid

vir die vorming van defekte in die kristalstruktuur en dus ook in die oppervlak, toe. Indien defekte in die kristalstruktuur ontstaan, neem die interne energie van die kristal toe, maar die entropie, wat 'n maatstaf van die orde, of om meer presies te wees, die wanorde, in die kristal is, neem ook toe. Onder toestande van ultra hoë vakuum kan die Gibbs vrye energie gebruik word om die vrye energie van die kristal te beskryf:

$$G = U - TS \quad (9.1)$$

waar U die interne energie, T die temperatuur en S die entropie is. (sien ook vergelyking 2.4.)

Hierdie vergelyking toon dat indien die toename in temperatuur daartoe lei dat die aantal defekte wat in die kristal gevorm word, sodanig toeneem dat die gepaardgaande toename in entropie die toename in die interne energie oorskadu, die vrye energie sal afneem, sodat die meer ongeordende struktuur energeties meer voordelig sal wees as die geordende struktuur.

Indien die bindings tussen die atome van die kristal baie sterk is, sal die waarskynlikheid vir die ontstaan van defekte baie kleiner wees omdat baie energie nodig sal wees om 'n atoom uit sy posisie in die kristal na 'n ander posisie te verplaas. Die vorming van elke defek in die kristal sal dus lei tot 'n baie groter toename in die interne energie as in die geval van kristalle waarvan die atome swakker gebind is. Vir 'n spesifieke toename in die temperatuur sal die aantal defekte wat gevorm word in 'n kristal, waar die atome baie sterk gebind is, dus baie minder wees as in die geval van 'n kristal met 'n soortgelyke kristalstruktuur, waarvan die atome baie swakker gebind is. In die geval van die NiAl-enkelkristal is die atome aan mekaar gebind deur baie sterk kovalente bindings. Die ordening van die kristal word dus nie maklik deur 'n toename in temperatuur versteur nie. Studies het getoon dat die ordening van die NiAl-enkelkristal grootliks behoue bly tot by die smeltpunt van die allooi^[9].

Wat die oppervlak aanbetref geld soortgelyke oorwegings. Die atome in die oppervlaklaag is aan mekaar en aan atome in die onderliggende lae gebind. Die Gibbs vrye energie vir die oppervlak kan geskryf word as:

$$G^\phi = U^\phi - TS^\phi \quad (9.2)$$

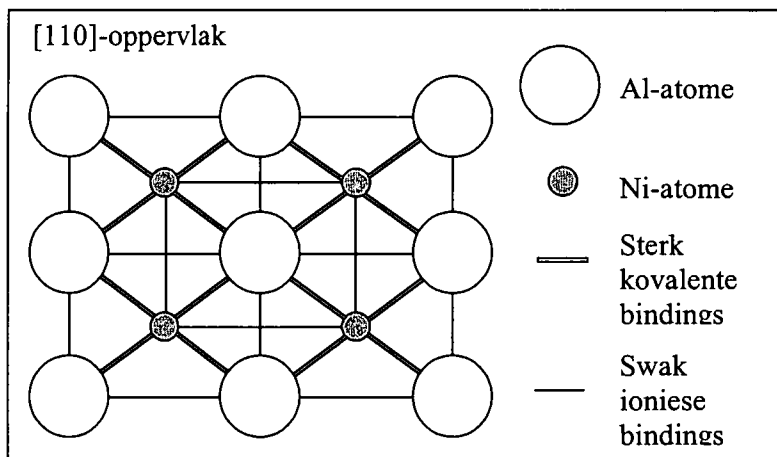
waar U^ϕ die interne energie van die oppervlak, T die temperatuur en S^ϕ die entropie van die oppervlak is.

Net soos in die geval van die bulk, veroorsaak 'n toename in die temperatuur dat daar defekte in die oppervlak en lae naby aan die oppervlak ontstaan. Die defekte lei tot 'n toename in die vrye energie van die oppervlak, maar verteenwoordig ook 'n afname in die mate van ordening van die oppervlak en veroorsaak dus 'n toename in die entropie. Indien die entropie genoegsaam toeneem dat dit die toename in die interne energie oorheers, kan die oppervlak dus 'n verandering ondergaan wat waargeneem word as 'n verandering van 'n geordende toestand na 'n meer ongeordende toestand. Verskillende soorte defekte, waardeur die ordening van die oppervlak beïnvloed word, kan gevorm word. In die geval van die NiAl-enkelkristal is die defekte wat meestal waargeneem word leemtes, d.w.s. ongevulde posisies in die NiAl-kristalstruktuur, en Ni-atome wat Al-posisies in die NiAl-kristalstruktuur beset^[9,11] (sien weer hoofstuk 3, afdeling 3.2).

Daar is reeds genoem dat die ontstaan van defekte in die oppervlaklaag tot 'n toename in die interne energie van die oppervlak lei. Om die toename tot 'n minimum te beperk, kan die defekte in die oppervlaklaag op so 'n manier versprei word dat die energie van die oppervlak geminimaliseer word. 'n Proses van oppervlakrekonstruksie kan dus plaasvind. 'n Voorbeeld hiervan is dat indien die energie van twee naasliggende defekte groter is as wanneer die defekte nie langs mekaar geleë is nie, die verspreiding van die defekte in die oppervlaklaag sodanig plaasvind dat so min as moontlik of geen defekte langs mekaar voorkom nie.

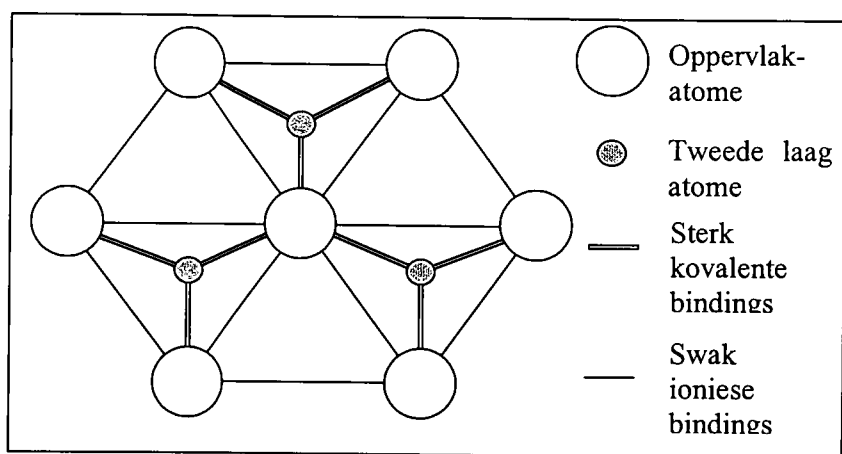
9.2 Binding in die NiAl(110)-, NiAl(111)- en die NiAl(100)-oppervlakke

Die eienskappe van die NiAl lae-indeks enkelkristaloppervlakke kan grootliks verklaar word aan die hand van die bindings tussen oppervlakatome onderling en tussen die oppervlakatome en die atome in die onderliggende lae. In elke vorige ondersoek van die NiAl(110)-oppervlak is gevind dat die oppervlakstruktuur en samestelling in 'n groot mate ooreenstem met wat verwag sou word indien die oppervlak beskou sou word as 'n eenvoudige beëindiging van die bulk in die [110]-rigting. Daar is ook gevind dat die oppervlak onveranderd bly met toename in temperatuur. Figuur 9.1 is 'n voorstelling van die NiAl(110)-oppervlak met die bindings tussen die atome. Hierdie figuur toon dat elkeen van die oppervlakatome deur sterk aantrekkende kovalente bindings gebind is aan hul naastebure en met swak afstotende ioniese bindings aan hulle tweedenaaste bure. (Sien weer hoofstuk 3, afdeling 3.2) Elke oppervlakatoom word deur twee sterk kovalente bindings aan die onderliggende laag verbind.



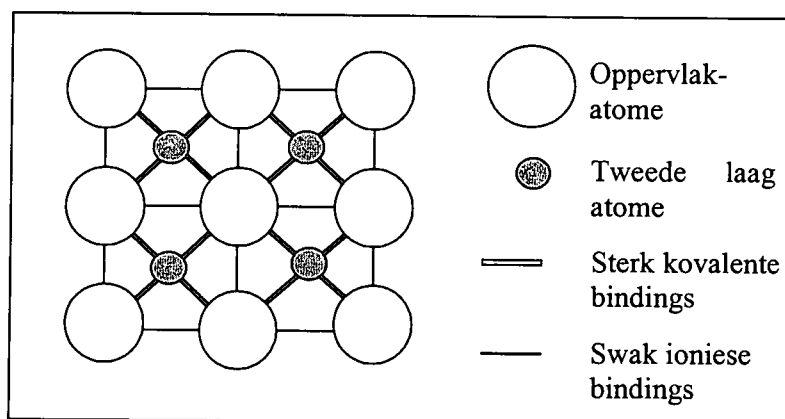
Figuur 9.1: 'n Voorstelling van die bindings tussen atome in die NiAl(110)-oppervlak.

Die bindings in die NiAl(111)-oppervlak word getoon in figuur 9.2. In hierdie geval kan verwag word dat daar slegs swak afstotende ioniese bindings tussen die oppervlakatome sal voorkom. Elke oppervlakatoom is aan drie atome in die tweede laag gebind met sterk kovalente bindings.



Figuur 9.2: 'n Voorstelling van die bindings tussen atome in die NiAl(111)-oppervlak.

Figuur 9.3 toon 'n voorstelling van die bindings in die NiAl(100)-oppervlak. In die geval van hierdie oppervlak word daar ook slegs swak afstotende ioniese bindings tussen die oppervlakatome verwag. Elke oppervlakatoom is aan vier atome in die tweede laag gebind met sterk kovalente bindings.



Figuur 9.3: 'n Voorstelling van die bindings tussen atome in die NiAl(100)-oppervlak

In die geval van die NiAl(110)-oppervlak word die oppervlakatome deur ses sterk kovalente binding aan mekaar en aan die onderliggende laag gebind. In die geval van die NiAl(111)- en die NiAl(100)-oppervlakke is die oppervlakatome egter slegs deur swak ioniese binding aan mekaar en met slegs drie en vier kovalente bindings onderskeidelik, aan die atome in die onderliggende laag gebind. Die waarskynlikheid

vir die vorming van defekte in die oppervlaklae van die laasgenoemde twee vlakke is dus groter as in die geval van die NiAl(110)-oppervlak omdat 'n kleiner aantal sterk kovalente bindings gebreek moet word om dit te bewerkstellig.

By beide die NiAl(111)- en die NiAl(100)-oppervlakke word hoofsaaklik Al-terminering waargeneem wat gekenmerk word deur die voorkoms van defekte in die vorm van leemtes en Ni-atome wat in Al-posisies van die kristalstruktuur voorkom. Die NiAl(110)-oppervlak daarenteen, is besonder stabiel wat sowel die oppervlakstruktuur as oppervlaksamestelling betref. By baie hoë temperature is daar gevind dat die Al-oppervlaklaag in die geval van beide die NiAl(111)- en die NiAl(100)-oppervlakke verdwyn, terwyl geen verandering in die samestelling van die NiAl(110)-oppervlak by hoë temperature waargeneem is nie. Hierdie effek kan mees waarskynlik toegeskryf word aan die feit dat die oppervlakatome van die NiAl(111) en NiAl(100)-oppervlakke nie so sterk aan mekaar en aan die onderliggende laag gebind is as in die geval van die NiAl(110)-oppervlak nie.

9.3 Die verandering in die samestelling van die NiAl(100)-oppervlak met temperatuur

'n Interessante waarneming wat in hierdie studie sowel as in 'n aantal vorige studies gemaak is, is die verandering in die samestelling van die NiAl(100)-oppervlak met temperatuur. In die vorige hoofstuk is verwys na die ondersoek deur Blum et al.^[37] waarin getoon is dat hierdie oppervlak by 'n temperatuur van ongeveer 500 K grootliks uit Al-atome bestaan, maar dat daar ook 'n groot aantal defekte in die oppervlaklaag voorkom. Met toename in temperatuur tot ongeveer 873 K, verander die oppervlaksamestelling sodat die oppervlaklaag bestaan uit 65 at. % Al en 35 at. % Ni en leemtes. Verdere toename in temperatuur tot ongeveer 1073 K lei weer tot 'n toename in die Al-konsentrasie na 75 at. % en 'n afname van die Ni- en leemte konsentrasie na 25 at. %. By temperature bo 1073 K begin die Al konsentrasie op die oppervlak geleidelik afneem totdat slegs die onderliggende Ni-laag by temperature bo 1400 K oorbly.

Die werklike ewewigsamestelling by lae temperature ($<773\text{ K}$) is baie moeilik bepaalbaar. Die waarneming dat die NiAl(100)-oppervlak grootliks uit Al bestaan by 'n temperatuur van ongeveer 500 K is egter in ooreenstemming met wat verwag kan word indien die algemene reël dat die oppervlaklaag gewoonlik bestaan uit die element met die grootste verdampingswarmte, toegepas word. Vir die doel van die volgende argument word daar dus aanvaar dat die ewewigsamestelling van die NiAl(100)-oppervlak by lae temperature 'n volledige, geordende Al-laag is en dat die daaropvolgende lae afwisselend uit Ni en Al bestaan.

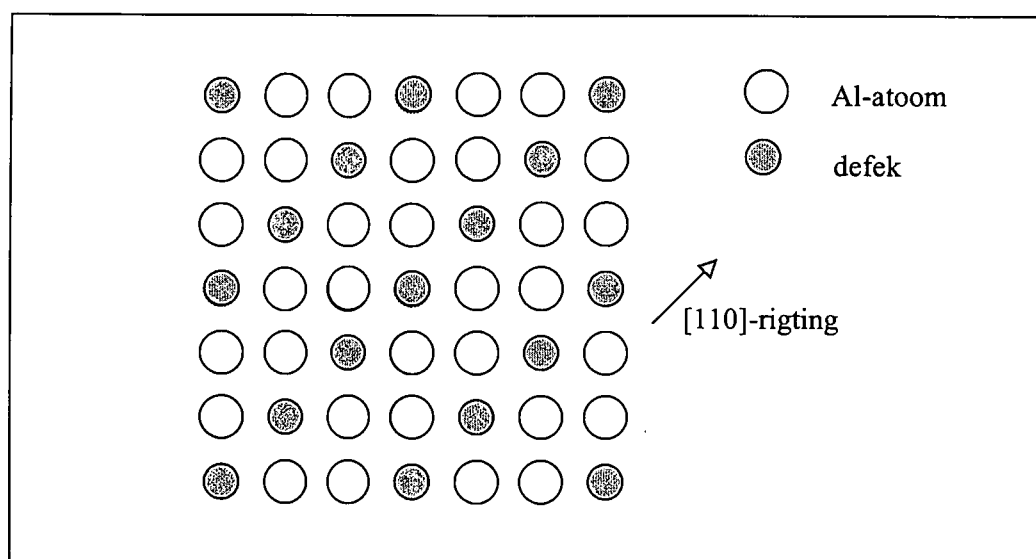
Die gemete oppervlaksamestelling van die NiAl(100)-oppervlak toon 'n afname in die Al-konsentrasie met verandering in temperatuur van 500 K na 873 K ^[37]. Hierdie afname kan twee moontlike oorsake hê. Die eerste moontlikheid is dat die Al-atome vanaf die oppervlak in die bulk in diffundeer (desegregeer). Die feit dat 'n oorwegend Al-terminering egter waargeneem word wanneer die oppervlak by 873 K uitgegloeï word, selfs na verstuiwing, dui egter daarop dat Al eerder uit die bulk na die oppervlak beweeg as om van die oppervlak na die bulk te beweeg. Die tweede moontlikheid is dat Al-atome vanaf die oppervlaklaag verwyder word deur 'n proses soos bv. verdamping. Daar bestaan goeie aanduidings (sien hoofstuk 8, afdeling 8.5 asook Blum et al.^[38]) dat hierdie effek wel voorkom by temperature bo 1073 K en dit is dus moontlik dat dit reeds by laer temperature begin plaasvind.

Indien aanvaar word dat die Al-atome vanaf die oppervlak verwyder word, beteken dit dat defekte in die vorm van leemtes in die oppervlaklaag gevorm word. Die proses van leemtevorming veroorsaak 'n toename in die interne energie van die oppervlak omdat 'n aantal ongebonde bindings met die verwydering van die Al-atoom ontstaan. Die ontstaan van die leemtes verteenwoordig egter ook 'n toename in die mate van wanorde, ofte wel die entropie, van die sisteem. Die uiteindelijke verandering in die vrye energie is dus 'n balans tussen die toename in die interne energie en die toename in die entropie.

Wanneer leemtes in die oppervlaklaag bestaan kan van die Ni-atome in die onderliggende lae na die oppervlaklaag segregeer. Tydens segregasie sal die interne

energie van die kristal toeneem omdat 'n aantal ongebonde bindings in lae onder die oppervlak ontstaan. Die vorming van nuwe bindings tussen die Ni-atoom wat uit 'n onderliggende laag gesegregeer het en 'n naasliggende oppervlakatoom, sal egter die toename in die interne energie teenwerk. Die segregasie van Ni-atome veroorsaak egter 'n afname in die mate van ordening in beide die oppervlaklaag en die onderliggende lae waaruit die Ni-atome gesegregeer het. Gevolglik neem die entropie toe. Dit is dus moontlik dat die segregasie van Ni-atome uit dieper lae na die oppervlak, 'n afname in die vrye energie van die kristal kan veroorsaak. 'n Toename in die Ni-konsentrasie van die oppervlaklaag kan dus waargeneem word indien Al-atome van die oppervlaklaag verwyder word.

By 873 K vertoon die NiAl(100)-oppervlak 'n $c(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})R45^\circ$ -LEED patroon. Hierdie patroon dui op 'n samestellingsverhouding van oppervlakelemente van 2:1. Metings van die oppervlaksamestelling by 873 K het getoon dat die oppervlak bestaan uit 65 at. % Al en 35 at. % Ni en leemtes. Die LEED patroon dui dus daarop dat die Al atome en defekte in die oppervlaklaag gerangskik is soos getoon in figuur 9.4.



Figuur 9.4: Die rangskikking van Al-atome en defekte, in die vorm van leemtes en Ni-atome in Al-posisies van die kristalstruktuur, wat lei tot 'n $c(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})R45^\circ$ -LEED patroon.

'n Analise van hierdie rangskikking van Al-atome en defekte in die oppervlaklaag toon dat hierdie rangskikking die enigste moontlike manier is waarop die defekte in die oppervlak versprei kan word sonder om defekte as naastebure te laat voorkom. Defekte wat as naastebure voorkom lei heel waarskynlik tot 'n groter toename in die interne energie as andersins. Die oppervlakstruktuur soos getoon in figuur 9.4 is dus 'n rekonstruksie van die oppervlaklaag om die energie van die oppervlaklaag te minimaliseer.

Die bogenoemde gedeelte bied 'n verklaring vir die verandering in die samestelling van die NiAl(100)-oppervlak vanaf ongeveer 500 K na 873 K. By temperature tussen 873 K en 1073 K word daar egter 'n toename in die Al-konsentrasie en 'n ooreenstemmende afname in die Ni- en leemte-konsentrasies in die oppervlaklaag waargeneem. Daar kan aanvaar word dat die proses van verwydering van Al-atome vanaf die oppervlak teen 'n hoër tempo plaasvind met toename in temperatuur. Hierdie proses sal dus veroorsaak dat die konsentrasie leemtes in die oppervlaklaag verder toeneem. Dit sal veroorsaak dat die interne energie van die oppervlaklaag skerp toeneem omdat die defekte nie meer gerangskik kan word om naasliggende pare te vermy nie. Indien die ooreenstemmende toename in die entropie nie die toename in die interne energie kan ophef nie, sal die vrye energie van die kristal toeneem. Waarnemings van die verandering in die Al-konsentrasie tussen 873 K en 1073 K toon dat die Al-konsentrasie toeneem vanaf 65 at. % na 75 at. % onderskeidelik. Dit blyk dus dat die bogenoemde toename in die vrye energie teengewerk word deurdat die segregasietempo van Al-atome vanaf dieper lae naby die oppervlak na die leemtes in die oppervlaklaag toeneem.

By temperature bo 1073 K blyk dit dat die tempo waarteen Al-atome van die oppervlak verwyder word toeneem. By hierdie temperature ontstaan daar waarskynlik 'n Al-verarmde gebied in die lae naby die oppervlak wat nie deur bulkdiffusie herstel kan word nie omdat die diffusiekoëffisiënt te laag is. Die segregasie van Al-atome na die oppervlak begin dus afneem en die Al-oppervlaklaag begin verdwyn. Die oormaat Ni-atome in die oppervlaklaag diffundeer waarskynlik in die bulk in om die ongevulde Al-posisies in die Al-verarmde gebied onder die oppervlak te beset. Die

resultaat is 'n Ni-terminering na uitgloeïing by baie hoë temperature soos waargeneem deur Blum et al.^[37]

Hoofstuk 10

Samevatting

10.1 Inleiding

In die begin van hierdie proefskrif is die doelwit gestel om die [110]-, die [111]- en die [100]-enkelkristalvlakke van NiAl te ondersoek met die oog daarop om die bestaande resultate van hierdie oppervlakke te verklaar en onduidelikhede uit te skakel. Die volgende doelwit was om hierdie taak te verrig deur gebruik te maak van lae-energie ioonstrooiingspektroskopie (as primêre tegniek) en die suksesvolle aanwending te demonstreer. In hierdie hoofstuk volg 'n samevatting van die resultate wat voortspruit uit die ondersoeke wat in hierdie proefskrif beskryf word en die gevolgtrekkings wat gemaak is.

10.2 Die lae-indeks enkelkristaloppervlakke van NiAl

10.2.1 Die NiAl(110)-oppervlak

NiAl(110) is die een lae-indeks enkelkristaloppervlak waaroor daar ooreenstemmigheid in die literatuur bestaan. Verskeie studies het getoon dat die oppervlaksamestelling ooreenstem met wat verwag word indien die oppervlak beskou sou word as 'n eenvoudige beëindiging van die bulk langs die [110]-rigting. Dit wil sê die oppervlak bestaan uit 50 at. % Al- en 50 at. % Ni-atome met die Al- en Ni-atome wat in afwisselende rye langs die [100]-rigting gerangskik is.

Wat die struktuur van die NiAl(110)-oppervlak aanbetref het studies getoon dat 'n ongewone relaksasie van die oppervlaklaag en die tweede laag voorkom. Daar is waargeneem dat die Al- en Ni-atome in die eerste twee lae nie dieselfde mate van relaksasie ondergaan nie. Die gevolg is 'n rippel-effek met die Al-atome wat ongeveer 0.2 Å bo die Ni-atome uitstaan. (sien weer hoofstuk 6, figuur 6.2)

Geen veranderinge in die oppervlaksamestelling of -struktuur kon waargeneem word self by baie hoë temperature nie. Die [110]-oppervlak blyk dus baie stabiel te wees ten opsigte van ekstreme temperatuurveranderinge. Die NiAl(110)-oppervlak word selfs gebruik as standaard om bv. LEISS metings te kalibreer voordat die oppervlaksamestellings van ander oppervlakke bepaal word^[33].

10.2.2 Die NiAl(111)-oppervlak

Hoewel uitgebreide ondersoeke van die NiAl(111)-oppervlak gedoen is, blyk dit dat daar steeds nie ooreenstemming oor hierdie oppervlak bestaan nie. LEED studies van die oppervlak het getoon dat gebiede met Al- en gebiede met Ni-terminering in ongeveer gelyke hoeveelhede op die oppervlak voorkom. Dit het die gedagte laat posvat dat daar enkel-atoomhoogte trappies op die oppervlak behoort te wees wat die

gebiede van Al- en Ni terminering skei. Trappies is wel waargeneem, maar die hoogte is gemeet as $1.7 \text{ \AA}$ wat ooreenstem met twee atoomlae.

'n STM- en ICISS-studie deur Niehus et al.^[35] het getoon dat die oppervlak bestaan uit klein, driehoekige, enkel-atoomhoogte Al-struktuurtjies wat versprei is oor 'n onderliggende Ni-laag. Die voorkoms van die dubbelatoomlaag-trappies is ook bevestig. Daar is gevind dat die Al-struktuurtjies vanaf die oppervlak verwyder kan word deur verhitting bo 1400 K . In dié geval bly slegs 'n goed geordende Ni-oppervlak oor.

Die waarneming dat die Al-atome vanaf die oppervlak verdwyn is egter in 'n daaropvolgende LEED-ondersoek deur Overbury et al.^[36] bevraagteken. In dié ondersoek is weereens Al- en Ni-getermineerde gebiede in 'n 1:1 verhouding waargeneem, maar die verwydering van die Al by temperature bo 1400 K kon nie herhaal word nie.

In die huidige studie is die NiAl(111)-oppervlak ondersoek met behulp van He^+ - en Ne^+ -LEISS. Die resultate toon dat beide Al- en Ni-atome in die oppervlak voorkom. Alhoewel naasliggende Al-atome waargeneem kan word, is daar egter nie eksperimentele aanduidings dat Ni-Ni naastebure in die oppervlaklaag voorkom nie. Hierdie waarneming het dus gedui op 'n onvolledige Al-bedekking op 'n onderliggende Ni-laag. Die Ni-atome in die onderliggende laag kan deur die onderbrekings in die Al-laag waargeneem word.

Die gevolgtrekking wat dus gemaak kan word, is dat die resultate van hierdie studie in ooreenstemming met die bogenoemde STM- en ICISS-ondersoek, dui op die voorkoms van Al-gebiede wat bo-op die onderliggende Ni-laag voorkom. Die feit dat geen aanduiding van naasliggende Ni-atome in hierdie studie waargeneem is nie, terwyl die Al-atome slegs die helfte van die oppervlak bedek, is in ooreenstemming met die gevolgtrekking dat die Al-atome in klein gebiede op 'n onderliggende Ni-laag voorkom.

Met verhoging in temperatuur is daar geen verandering in die samestelling van die oppervlak gemeet nie. Die teenwoordigheid van residuele suurstof, wat telkens op die oppervlak voorkom, dui egter daarop dat suurstof moontlik verantwoordelik kan wees vir die wyse waarop Al op die oppervlak reageer. Die teenwoordigheid van suurstof kan daartoe lei dat die Al-atome moeiliker van die oppervlak verwyder word omdat dit eerstens heel waarskynlik die segregasie van Al na die oppervlak bevorder en omdat dit tweedens met die Al verbind om 'n stabiele oksied, Al_2O_3 , te vorm wat moeiliker van die oppervlak verwyderbaar is.

10.2.3 Die NiAl(100)-oppervlak

Soos in die geval van die NiAl(111)-oppervlak bestaan daar ook 'n mate van onsekerheid omtrent die struktuur en samestelling van die NiAl(100)-oppervlak. Hoewel die algemene struktuur van die oppervlak goed bekend is deur verskeie ondersoeke, is die samestelling van die oppervlaklaag egter steeds die fokus van kontroversie.

Die NiAl(100)-oppervlak het nie 'n eenduidige oppervlaksamestelling nie. Indien dit beskou sou word as 'n eenvoudige beëindiging van die bulk, kan die oppervlak uit of Al- of Ni-bestaan. Vorige studies^[31,33] het getoon dat die oppervlak hoofsaaklik uit Al bestaan met lae konsentrasies Ni en daar is gevind dat die oppervlaksamestelling verander met verandering in temperatuur. Twee oppervlakfases is aanvanklik geïdentifiseer. Die eerste fase kom voor tussen 773 K en 973 K en bestaan uit 'n oppervlaksamestelling van 65 at. % Al-atome en 35 at. % Ni-atome en leemtes. Die tweede fase kom voor by 'n temperatuur van 1073 K en het 'n samestelling van 75 at. % Al- en 25 at. % Ni- en leemtes. 'n Latere studie^[37] het gevind dat daar ook 'n lae-temperatuur fase is by ongeveer 500 K, waar die oppervlak oorwegend uit Al-atome en defekte bestaan. In dieselfde studie is gevind dat die Al-atome in die oppervlaklaag verwyder kan word deur die oppervlak bloot te stel aan temperature bo 1300 K om sodoende 'n goed geordende, Ni-getermineerde oppervlak te verkry.

In die huidige studie is die oppervlakstruktuur bepaal deur gebruik te maak van LEED en LEISS. Daar is gevind dat by 1073 K, die atome in die oppervlak dieselfde laterale simmetrie as dié in die bulk (100)-lae het. LEISS en ICISS metings langs die [110]- en [100]-rigtings toon dat die oppervlaklaag beide Al- en Ni-atome bevat, maar dat die tweede laag uitsluitlik uit Ni-atome bestaan. Dubbelstrooiresultate bevestig die teenwoordigheid van Ni in die oppervlaklaag.

Die twee verskillende oppervlakfasies wat tussen 773 K en 973 K en by 1073 K voorkom is waargeneem. Die oppervlaksamestelling is in beide gebiede bepaal en daar is gevind dat die Al-konsentrasie toeneem van 65 at. % by 873 K na 75 at. % by 1073 K, terwyl die Ni- en leemte konsentrasie verander van 35 at. % na 25 at. %. Bo 1073 K is 'n duidelike afname in die Al-konsentrasie gevind terwyl die Ni-konsentrasie konstant gebly het. Die resultate van hierdie en ander studies toon dat die oppervlaksamestelling van die NiAl(100)- verander van 'n aanvanklik oorwegend Al-terminering na 'n laer Al-konsentrasie van 65 at. % en 35 at. % Ni en leemtes. Met verdere toename in temperatuur neem die Al weer toe tot 75 at. % met 25 at. % Ni en leemtes in die oppervlaklaag. Uiteindelik verdwyn die Al-atome vanaf die oppervlak en bly daar slegs 'n Ni-getermineerde oppervlak oor.

By lae temperature is dit baie moeilik om die ewewigsamestelling van die oppervlak te bereik. Die waargenome oppervlaksamestelling van oorwegend Al-atome, stem egter ooreen met wat verwag word, aangesien Al 'n groter verdampingswarmte as Ni het. 'n Toename in temperatuur lei tot 'n toename in die aantal defekte in die oppervlak en veroorsaak 'n orde-wanorde oorgang wat lei tot 'n Al- en Ni-konsentrasie van 65 at. % en 35 at. % onderskeidelik by ongeveer 873 K. 'n Oppervlakrekonstruksie vind plaas wanneer hierdie oppervlaksamestelling bereik word. Die defekte in die oppervlaklaag word sodanig gerangskik dat so min as moontlik as naastebure voorkom. Die resultaat is 'n oppervlakstruktuur wat lei tot 'n $c(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})R45^\circ$ -LEED patroon.

By 'n samestelling van 65 at. % Al en 35 at. % defekte word daar egter 'n punt bereik waar 'n verdere toename in die aantal defekte in die oppervlaklaag sal lei tot 'n skerp

toename in die vrye energie van die oppervlak omdat die defekte nie meer gerangskik kan word om ander defekte as naastebure te vermy nie. Die segregasie van Al-atome uit lae naby die oppervlak begin dus toeneem om die toename in vrye energie teen te werk. Die Al-konsentrasie in die oppervlaklaag neem dus weer toe. Met toenemende temperatuur word die Al atome in die oppervlaklaag egter ook teen 'n toenemende tempo verwyder. Na 1073 K, wanneer die Al-konsentrasie 'n maksimum van 75 at. % bereik, begin die tempo van Al-verwydering die tempo van Al-voorsiening oorskry - ook waarskynlik as gevolg van 'n Al-verarmde gebied wat onder die oppervlaklaag ontstaan en nie deur bulkdifusie aangevul word nie. Die oormaat Ni-atome diffundeer in die bulk in om die onge vulde Al-posisies te vul en uiteindelik bly daar slegs 'n Ni-getermineerde oppervlaklaag oor.

10.3 Die gebruik van LEISS as primêre ondersoektegniek

Deur die aanwending van LEISS in hierdie studie om die samestelling en struktuur van die NiAl(111)- en die NiAl(100)-oppervlakke te bepaal, kon daar aangetoon word dat hierdie tegniek met groot sukses as primêre ondersoektegniek gebruik kan word. Verskeie resultate uit vorige ondersoeke, wat verkry is deur gebruik te maak van ander tegnieke soos LEED^[31,33,37], SPA-LEED^[37], AES^[33,37], ICISS^[30,33,37] en STM^[37] kon herhaal word.

Die oppervlaksensitiwiteit van edelgas-LEISS is gedemonstreer deur die bepaling van die oppervlaksamestellings van die NiAl(111)- en verskillende fases van die NiAl(100)-oppervlakke. In alle gevalle was die resultate van hierdie bepalings in uitstekende ooreenstemming met die resultate van vorige studies waarin van ander tegnieke gebruik gemaak is. Die samestelling van die NiAl(111)-oppervlak by 1023 K is bepaal as 53,5 at. % Al en 46,5 at. % Ni, in goeie ooreenstemming met 'n samestellingsverhouding van 1:1 wat in verskeie vorige studies^[31,36] gevind is. In die geval van die NiAl(100)-oppervlak is die oppervlaksamestelling by 873 K bepaal as 35 at. % Al en 25 at. % Ni en leemtes en by 1073 K as 75 at. % Al en 25 at. % Ni en

leemtes wat weereens uitstekende ooreenstemming met die resultate van Mullins en Overbury^[33] en Blum et. al.^[37] getoon het.

Die gebruik van dubbelstrooipieke om die relatiewe posisies van atome op en naby die oppervlak te bepaal, is getoon met die analise van die dubbelstrooipieke in die Ne^+ -LEISS spektra wat verkry is uit die ondersoeke van beide die $\text{NiAl}(111)$ - en die $\text{NiAl}(100)$ -oppervlakke. In die geval van die $\text{NiAl}(111)$ - en die $\text{NiAl}(100)$ -oppervlakke is dubbelstrooipieke gebruik om te toon dat Al atome langs mekaar in die oppervlaklaag voorkom en in die geval van die $\text{NiAl}(111)$ -oppervlak is dubbelstrooipieke gebruik om te toon dat die afstande tussen die eerste drie lae verander ten opsigte van die intervlakafstande in die bulk. In die geval van die $\text{NiAl}(100)$ -oppervlak is Ni-Ni dubbelstrooiings waargeneem wat bevestig het dat Ni in die oppervlaklaag voorkom.

10.4 Bekendstelling van resultate

10.4.1 Konferensies

1. J.C. Mostert, G.N. van Wyk, W.D. Roos, J.P. Roux, J. Terblans, en E. Taglauer, *NiAl Alloys: The Surface and Beyond*, University of the Western Cape, Bellville, 1995
2. J.C. Mostert, J.P. Roux, W.D. Roos en G.N. van Wyk, *Die oppervlakstruktuur en samestelling soos bepaal met LEED en LEISS*, University of the Western Cape, Belville, 1995
3. J.C. Mostert, W.D. Roos, G.N. van Wyk, J. du Plessis, E. Taglauer, U. Murtfeld, *The controversy of the top layer concentration of NiAl(100)*, Universiteit van Pretoria, 1996

10.4.2 Publikasies

1. J.C. Mostert, W.D. Roos, G.N. van Wyk, The surface structure of NiAl(111) determined by ion scattering, in voorbereiding
2. J.C. Mostert, W.D. Roos, G.N. van Wyk, E. Taglauer, The changing surface composition of NiAl(100), in voorbereiding.
3. J.C. Mostert, W.D. Roos, G.N. van Wyk, The low index single crystal surfaces of NiAl, in voorbereiding

Verwysings

1. C.T. Simms, N.S. Stoloff en W.C. Hagel (editors), Superalloys II, John Wiley & Sons, (1987)
2. D.R. Askeland, The science and engineering of materials, PWS Publishing company, (1994)
3. J.H. Westbrook, Intermetallic compounds, principles and practice, Vol 1, John Wiley & Sons, (1995)
4. F.W. Sears en G.L. Salinger, Thermodynamics, kinetic theory and statistical thermodynamics, 3de uitgawe, Addison-Wesley Publishing Company, (1986)
5. C.H.P. Lupis, Chemical Thermodynamics of Materials, North-Holland, Amsterdam, (1983)
6. J. du Plessis, Surface Segregation, Sci-Tech Publications, Switzerland, (1990)
7. D.B. Miracle en R. Darolia, Intermetallic compounds, principles and practice, Hoofstuk 2, Vol 2, John Wiley & Sons, (1995)
8. S.C. Lui, J.W. Davenport, E.W. Plummer, D.M. Zehner en B.W. Fernando, Phys. Rev. B, 42, (1990), 1582
9. A.G. Fox, M.A. Tabbernor, Acta metall. mater. 39, 4, (1991), 669

10. Thaddeus B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, 2de uitgawe, Vol 1, William Scott Jnr. Publishers, (1990), 183
11. H.C. Lui en T.E. Mitchel, Acta metall 31 (1983), 863
12. J. Doychak, PhD-tesis, Cape Western Reserve University, Cleveland, OH, (1986)
13. J. Doychak, J.L. Smialek en T.E. Mitchell, Metall. Trans. A, 20A, (1988), 499
14. E.W.A Young, J.C. Riviere, L.S. Welch, Appl. Surf. Sci. 31, (1987), 71
15. E.W.A Young, J.C. Riviere, L.S. Welch, Appl. Surf. Sci. 31, (1988), 370
16. J.P. Roux en H.J. Grabke, Appl. Surf. Sci. 68, (1993), 49
17. R.M. Jeager, H. Kühlenbeck, H.J. Freund, M. Wuttig, W. Hoffman, R. Franchy en H. Ibach, Surface Sci. 295, 3, 235
18. H. Viehhaus, J.P. Roux en H.J. Grabke, Fresenius J. Anal. Chem 346, (1993), 69
19. H. Isern en G.R. Castro, Surface Sci. 211/212, (1989), 865
20. J.P. Roux, M.W. Brumm en H.J. Grabke, Fresenius J. Anal. Chem 346, (1993), 265
21. J. Jedlinski en G. Borchardt, Oxidation of metals 36, No. 3/4, (1991), 317
22. G.J. Tatlock en T.J. Hurd, Oxidation of metals 22, No. 5/6, (1984), 201
23. H.J. Grabke en M.W. Brumm, Corrosion Science 34, No. 4, (1993), 547

24. E Taglauer, Ion Spectroscopies for Surface Analysis (eds. AW Czanderna en DM Hercules) 363, Plenum Press, New York, 1991.
25. J. Du Plessis, G.N. van Wyk en E. Taglauer, Surface Sci., 220, (1989), 381
26. DG Swartzfager, SB Ziemecki en MJ Kelley, Journal of Vacuum Science and Technology, 19(2), (1981), 185
27. P Varga en G Hetzendorf, Surface Sci. 162, (1985), 544
28. GN van Wyk, J du Plessis en E Taglauer, Surface Sci. 254, (1991), 73
29. J.C. Mostert, MSc Tesis, Universiteit van die Oranje Vrystaat, (1994)
30. W.D. Roos, PhD tesis, Universiteit van die Oranje Vrystaat, (1997)
31. H.L. Davis en J.R. Noonan, Phys. Rev. Lett. 54, (1985), 566
32. S.M. Yalislove en W.R. Graham, Surface Sci. 183, (1987), 566
33. D.R. Mullins en S.H. Overbury, Surface Sci. 199, (1988), 141
34. M.W. Finnis en W. Heine, Journal of Physics, F4, (1974), L37
35. H. Niehus, W. Raunau, K. Besocke, R. Spitzl en G. Comsa, Surf. Sci. Lett. 225, (1990), L8
36. S.H Overbury, D.R. Mullins en J.F. Wendelken, Surface Sci. 236, (1990), 122
37. R.P. Blum, D. Ahlbehrendt en H. Niehus, Surface Sci., 366, (1996), 107