

# Quasicrystal Surfaces: Morphology, Phase Transitions, and Epitaxy

Katharina Jennifer Franke

A dissertation submitted for the degree  
of Doctor of Natural Science at the  
Department of Physics of the  
Free University Berlin

October 2003



First referee:	Prof. Dr. K. H. Rieder
Second referee:	Prof. Dr. K. Horn
Date of defense:	17th December 2003



# Abstract

Quasicrystals exhibit long-range order despite a lack of periodicity. The availability of mm-size single grain samples provides the unique opportunity to experimentally study and reconsider basic concepts developed for periodic crystals. The main contribution of this thesis are findings on the morphological characteristics and their relation to structural phase transitions and epitaxial growth on quasicrystals.

The tenfold (00001)-, the twofold (10000)-, and the twofold (001 $\bar{1}$ 0)-surfaces of decagonal Al-Ni-Co are investigated by low-energy electron microscopy in a temperature range from 30-850 °C. The in-situ observation of structural and morphological changes constitutes the first high temperature investigations of quasicrystal surfaces. At temperatures above 650 °C the atomic terraces are several micrometers wide, while at low temperatures a rough morphology is found on all three surfaces. This transformation is linked to a structural bulk phase transition which involves a strong material transport between bulk and surface. On the twofold Al-Ni-Co(001 $\bar{1}$ 0) surface this phase transition coincides with a transformation from the flat to a faceted morphology at low temperatures. At 730 °C a surface phase transition on the (10000)-surface is revealed by a significant change in work function of the terminating terraces. These observations in combination with the behavior of the twofold (001 $\bar{1}$ 0)- and tenfold (00001)-surface at this temperature can be related to another bulk structural phase transition.

Epitaxial growth on quasicrystal surfaces is studied by helium and electron diffraction. The formation of long sought-after single element quasicrystalline films has been accomplished by Sb and Bi deposition on both the tenfold surface of d-Al-Ni-Co and the fivefold surface of i-Al-Pd-Mn. A periodic adsorbate structure on the tenfold surface of Al-Ni-Co has been found by As deposition and annealing at 550 °C. The resulting structure comprises strained AlAs(111) islands on Al-Ni-Co(10 $\bar{2}$  $\bar{2}$ 4) facets. The atomic structure at the interface is characterized by the matching of the distorted AlAs(111) unit cells with the main periodic average structure of the substrate. The comparison of diffraction patterns of the interface layers yields a new criterion for generalizing epitaxial growth to quasicrystalline materials.



# Zusammenfassung

Quasikristalle zeichnen sich durch eine langreichweitige Ordnung bei fehlender Periodizität aus. Sie bieten die einzigartige Möglichkeit, Konzepte, die für periodische Kristalle entwickelt worden sind, unter einem neuen Aspekt zu betrachten und experimentell zu untersuchen. Die Schwerpunkte dieser Arbeit liegen zum einen auf der Charakterisierung der Morphologie von Quasikristalloberflächen im Zusammenhang mit strukturellen Phasenübergängen und zum anderen auf der Untersuchung epitaktischen Wachstums auf Quasikristalloberflächen.

Die zehnzählige (00001)-, die zweizählige (10000)- und die zweizählige (001 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche von dekadonalem Al-Ni-Co wurden mittels niederenergetischer Elektronenmikroskopie in einem Temperaturbereich von 30-850 °C untersucht. Diese in-situ Beobachtung von strukturellen und morphologischen Veränderungen stellt die erste Untersuchung an Quasikristalloberflächen bei hohen Temperaturen dar. Oberhalb von 650 °C ist die Oberfläche durch Terrassen von einigen Mikrometern Breite gekennzeichnet, während bei niedrigeren Temperaturen eine rauhe Morphologie auf allen drei Probenorientierungen zu finden ist. Diese Änderung geht mit einem Materialtransport zwischen Oberfläche und Volumen einher und beruht auf einem strukturellen Volumenphasenübergang. Auf der zweizähligen Al-Ni-Co(001 $\bar{1}$ 0) Oberfläche findet neben dem Übergang von glatter zu rauher Morphologie auch eine Facettierung statt. Anhand einer deutlichen Änderung der Austrittsarbeit der Terrassen auf der (10000)-Fläche läßt sich ein weiterer Phasenübergang bei 730 °C identifizieren. Diese Beobachtung kann ebenfalls in Zusammenhang mit einem strukturellen Volumenphasenübergang gebracht werden.

Das epitaktische Wachstum auf Quasikristallen wurde mittels Heliumstreuung und Elektronenbeugung untersucht. Erstmals konnte ein quasikristalliner Film aus einem einzigen Element hergestellt werden. Dies gelang für Antimon and Wismut, die bei geeigneter Präparation sowohl auf der zehnzähligen Al-Ni-Co als auch auf der fünfzähligen Al-Pd-Mn Oberfläche eine epitaktische, quasikristalline Monolage ausbilden. Im Gegensatz dazu wurden durch Aufdampfen von Arsen auf die zehnzählige Al-Ni-Co Fläche und Ausheilen bei 550 °C Inseln mit periodischer atomarer Struktur erzeugt. Die Oberfläche besteht aus einem AlAs(111) Film, der auf Al-Ni-Co(10 $\bar{2}$  $\bar{2}$ 4) Facetten aufgewachsen ist. Die atomare Struktur an der Grenzfläche ist durch eine

Anpassung des Adsorbatgitters an die periodisch gemittelte Struktur der quasikristallinen Fläche gekennzeichnet. Anhand eines Vergleiches der Beugungsbilder von den Grenzflächenlagen läßt sich ein allgemeines Kriterium für epitaktisches Wachstum auf Materialien mit langreichweitiger Ordnung herleiten.



# Contents

<b>Abstract</b>	<b>5</b>
<b>Zusammenfassung</b>	<b>7</b>
<b>List of Abbreviations</b>	<b>13</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>15</b>
<b>2 Basic Principles of Quasicrystallography</b>	<b>19</b>
2.1 Forbidden Symmetries in Periodic Systems . . . . .	19
2.2 The Fibonacci Sequence . . . . .	20
2.2.1 Quasiperiodicity Generated from Higher Dimensional Space . . . . .	21
2.2.2 The Diffraction Pattern of the Fibonacci Sequence . . . . .	23
2.3 The two-dimensional Penrose Tiling . . . . .	25
2.4 The Structure Factor in Quasiperiodic Systems . . . . .	27
2.5 Phasons . . . . .	27
2.6 Approximants . . . . .	29
2.7 Decagonal Quasicrystals . . . . .	29
2.7.1 Atomic Structure . . . . .	31
2.7.2 Indexing of Decagonal Quasicrystals . . . . .	31
2.8 Icosahedral Quasicrystals . . . . .	32
2.8.1 Indexing of Icosahedral Quasicrystals . . . . .	34
<b>3 Experimental Techniques</b>	<b>37</b>
3.1 Elastic Scattering Theory . . . . .	37
3.1.1 Low Energy Electron Diffraction . . . . .	38
3.1.2 Helium Atom Scattering . . . . .	38
3.1.3 Kinematic Approximation . . . . .	39

3.2	Helium Atom Scattering (HAS) . . . . .	41
3.2.1	Beam Generation . . . . .	42
3.2.2	Scattering Geometry . . . . .	42
3.2.3	Transfer Width . . . . .	44
3.2.4	Diffuse Scattering of Adsorbates . . . . .	46
3.3	Spot-Profile Analyzing Low-Energy Electron Diffraction (SPA-LEED) . . . . .	47
3.3.1	Scattering Geometry . . . . .	47
3.3.2	Spot Profile Analysis . . . . .	47
3.3.3	Representation of SPA-LEED Images in $\mathbf{k}$ -space . . . . .	48
3.4	Low Energy Electron Microscopy . . . . .	49
3.4.1	LEEM Instrumentation . . . . .	49
3.4.2	Imaging with LEEM . . . . .	50
3.4.3	Contrast Mechanisms . . . . .	52
3.5	Sample Preparation . . . . .	54
<b>4</b>	<b>Morphology and Phase Transitions of the d-Al-Ni-Co Surfaces</b>	<b>55</b>
4.1	Decagonal Modifications in the Phase Diagram of Al-Ni-Co . . . . .	57
4.1.1	Diffraction Patterns of the type I, S1 and Basic Ni Modification . . . . .	58
4.1.2	Tiling Types and Ordering . . . . .	59
4.1.3	Atomic Clusters in the Decagonal Modifications . . . . .	61
4.1.4	Periodicity along the Tenfold $[00001]$ -Axis . . . . .	61
4.2	LEEM Investigations of the d-Al-Ni-Co Surfaces . . . . .	63
4.3	Temperature Dependent Morphology of d-Al-Ni-Co . . . . .	64
4.3.1	Morphology of the Twofold $(10000)$ -Surface . . . . .	64
4.3.2	Morphology of the Tenfold $(00001)$ -Surface . . . . .	67
4.3.3	Morphology of the Twofold $(001\bar{1}0)$ -Surface . . . . .	69
4.3.4	The Faceting Process on the Twofold $(001\bar{1}0)$ -Surface . . . . .	71
4.3.5	Facet Structure . . . . .	75
4.4	The Phase Transition between the Modifications Type I and S1 . . . . .	76
4.4.1	Facet Formation on Quasicrystal Surfaces . . . . .	76
4.4.2	The Effect of Structural Changes on the Faceting Transition . . . . .	78
4.4.3	$(10000)$ -Surface Termination . . . . .	81
4.4.4	Low Temperature Equilibrium Morphology . . . . .	82
4.5	The Phase Transition $S1 \leftrightarrow$ Basic Ni . . . . .	82
4.5.1	The Phase Transition on the $(10000)$ -Surface . . . . .	83
4.5.2	Observations on Al-Ni-Co $(001\bar{1}0)$ . . . . .	91

<b>Contents</b>	<b>11</b>
4.5.3 S1 $\leftrightarrow$ Basic Ni on the Tenfold (00001)-Surface . . . . .	91
4.6 Surface Phase Transitions . . . . .	92
4.7 Conclusions and Outlook . . . . .	92
<b>5 Quasicrystalline Epitaxial Single-Element Films</b>	<b>95</b>
5.1 Adsorption Process . . . . .	96
5.1.1 Coverage Determination . . . . .	97
5.2 Thermal Stability . . . . .	102
5.3 Structure of the Monolayer Coverage . . . . .	103
5.3.1 Sb/Bi Monolayers on i-Al-Pd-Mn(100000) . . . . .	103
5.3.2 Sb/Bi Monolayers on d-Al-Ni-Co(00001) . . . . .	106
5.3.3 Corrugation of the Monolayers . . . . .	107
5.3.4 Atomic Structure of the Monolayers . . . . .	109
5.3.5 Quality of the Quasicrystalline Sb and Bi Films . . . . .	111
5.4 Coverage beyond the Monolayer . . . . .	111
5.5 Conclusions . . . . .	111
<b>6 Epitaxy of a Periodic Adsorbate Structure on d-Al-Ni-Co</b>	<b>113</b>
6.1 Facet Preparation and Temperature Dependence . . . . .	114
6.2 Facet Orientation . . . . .	116
6.3 Atomic Structure . . . . .	121
6.4 Interface Structure . . . . .	124
6.4.1 A General Interface Model . . . . .	125
6.4.2 One-Dimensional Example of Epitaxy between Periodic and Quasicrys- talline Materials . . . . .	126
6.4.3 Periodic Average Structure of d-Al-Ni-Co . . . . .	128
6.5 Facet Size . . . . .	133
6.6 Conclusions . . . . .	134
<b>7 Summary and Outlook</b>	<b>137</b>
<b>Bibliography</b>	<b>141</b>
<b>List of Figures</b>	<b>147</b>
<b>List of Tables</b>	<b>150</b>
<b>Acknowledgment</b>	<b>153</b>

<b>Curriculum Vitae</b>	<b>155</b>
<b>Publications</b>	<b>157</b>

# List of Abbreviations

d-Al-Ni-Co	decagonal Al-Ni-Co
HAS	Helium Atom Scattering
i-Al-Pd-Mn	icosahedral Al-Pd-Mn
LEED	Low-Energy Electron Diffraction
LEEM	Low-Energy Electron Microscopy
MEM	Mirror Electron Microscopy
SPA-LEED	Spot-Profile Analyzing Low-Energy Electron Diffraction
TEM	Transmission Electron Microscopy
UHV	Ultra-High Vacuum
XPS	X-Ray Photoemission Spectroscopy

